

Механизм массообмена в процессе посола рыбы

Юрий А. Фатыхов¹ yuriy.fatyhov@klgtu.ru
 Мария В. Шуманова¹ maria.shumanova@klgtu.ru
 Вячеслав А. Шуманов¹ vshumanov@inbox.ru

¹ Калининградский государственный технический университет, Советский пр-т, 1, г. Калининград, 236022, Россия

Аннотация. Процесс посола рыбы основан на закономерностях, связанных с диффузионным переходом соли в рыбу и диффузионно-осмотическим переносом воды из тканей рыбы в тузлук или наоборот. Объектом исследования является сельдь атлантическая, для которой устанавливался характер пространственно-временного распределения соли внутри продукта. В качестве метода экспериментального исследования использован современный метод неразрушающего контроля – фотонной корреляционной спектроскопии. Теоретическая модель процесса получена на основании второго закона Фика в виде решения дифференциального уравнения методом разделения переменных. Качественный характер математической модели трактуется как экспоненциальный подход к равновесному значению концентрации соли в процессе посола рыбы. Получены экспериментальные зависимости коэффициента диффузии от глубины проникновения соли в мышечную ткань рыбы. Показано, что скорость массопереноса соли на первом этапе процесса посола составляет примерно $3 \cdot 10^{-4}$ мм/с. Экспериментальное значение скорости массопереноса сопоставлено с теоретическим значением по предложенной модели: получено удовлетворительное совпадение. Установлен качественный характер продвижения критической концентрации соли (8,0%) в виде фронта, что соответствует теории Р.В. Креан. Анализируются причины, связанные с кажущимся повышением коэффициента диффузии на втором этапе процесса посола рыбы, которые отмечено многими исследователями. Высказана целесообразность использования в исследованиях коэффициента эффективной диффузии, который в большей мере соответствует реальному протеканию процесса массопереноса соли и влаги. Отмечено, что наиболее признанными современными теоретическими и эмпирическими моделями процесса посола рыбы являются модели, отражающие экспоненциальный подход к равновесию веществ, участвующих в процессе. Подтверждена приемлемость использования эмпирической модели посола рыбы Zugarramurdi и Lupine как качественно соответствующая предлагаемой в статье теоретической модели.

Ключевые слова: посол рыбы, «фронтальная» теория, массообменный процесс, коэффициент диффузии, концентрация соли

The mechanism of mass transfer in the process of fish salting

Yuriy A. Fatykhov¹ yuriy.fatyhov@klgtu.ru
 Maria V. Shumanova¹ maria.shumanova@klgtu.ru
 Vyacheslav A. Shumanov¹ vshumanov@inbox.ru

¹ Kaliningrad State Technical University, Sovetskiy Pr., 1, Kaliningrad, 236022, Russia

Abstract. The process of fish salting is based on patterns associated with the diffusion of salt in the fish tissue and the diffusion-osmotic transfer of water from the tissues of fish to the brine or in the opposite direction. Atlantic herring is an object of research. The character of the spatial-temporal distribution of salt within the product (herring) was established. As a method of experimental research was used a modern method of non-destructive testing, called photon correlation spectroscopy. The theoretical model of the process was obtained on the basis of the second Fick's law as a solution of a differential equation by the method of separation of variables. The qualitative nature of the mathematical model is interpreted as an exponential approach to the equilibrium value of salt concentration in the process of fish salting. Experimental dependences of the diffusion coefficient on the depth of salt penetration into the muscle tissue of fish were obtained. The mass transfer rate of salt in the first stage of the salting process is about $3 \cdot 10^{-4}$ mm/s. The experimental value of the mass transfer rate is compared with the theoretical value of the proposed model. A satisfactory coincidence is obtained. The qualitative character of the advancement of the salt critical concentration (8.0%) in the form of a front has been established. This is consistent with the theory of P.B. Crean. The causes associated with the apparent increase in the diffusion coefficient at the second stage of the fish salting process are analyzed, which have been noted by many researchers. The expediency of using the effective diffusion coefficient in studies was expressed, which to a greater extent corresponds to the actual course of the process of mass transfer of salt and moisture. It is noted that the most recognized modern theoretical and empirical models of the process of salting fish are models that reflect an exponential approach to the equilibrium of substances involved in the process. The acceptability of using the empirical model of salting fish Zugarramurdi and Lupine was confirmed as qualitatively corresponding to the theoretical model proposed in the article.

Keywords: fish salting, «frontal» theory, mass exchanging process, diffusion coefficient, salt concentration

Введение

Посол рыбы – один из наиболее распространенных способов ее консервации, придающий продукту не только стойкость при хранении, но и специфические вкусовые качества. Он реализуется в промышленности и как самостоятельный технологический процесс, и как предварительный – при производстве пресервной, вяленой, копченой и др. продукции.

Для цитирования

Фатыхов Ю.А., Шуманова М.В., Шуманов В.А. Механизм массообмена в процессе посола рыбы // Вестник ВГУИТ. 2019. Т. 81. № 1. С. 42–46. doi:10.20914/2310-1202-2019-1-42-46

Несмотря на разнообразие способов посола (сухой, мокрый, смешанный), в их основе лежат одни и те же закономерности, связанные с диффузионным переходом соли в рыбу, диффузионно-осмотическим переносом воды из тканей рыбы в тузлук или, наоборот, в зависимости от крепости посола [1].

В настоящее время наиболее признанной теорией, описывающей механизм солевого обмена

For citation

Fatykhov Yu.A., Shumanova M.V., Shumanov V.A. The mechanism of mass transfer in the process of fish salting. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2019. vol. 81. no. 1. pp. 42–46. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2019-1-42-46

в процессе посола рыбы, является «фронтальная» теория Р.В. Среан [1]. Согласно этой теории в начальный период процесса в неравновешенной системе тузук-рыба система стремится к равновесию соли и влаги. До достижения критической концентрации соли в рыбе, которая для большинства видов рыб составляет около 8%, мышечная ткань рыбы начинает терять влагу при дальнейшем возрастании концентрации соли. Процесс солевлагообмена происходит на ограниченном участке в виде «фронта», который движется в тканях рыбы в виде поверхности, каждая точка которой соответствует критической концентрации соли. «Фронт» просаливания продвигается к центру продукта, при этом выделяющаяся из мышечной ткани влага снижает концентрацию тузюка в пограничном слое над поверхностью рыбы, что ведет к замедлению процесса.

Отметим, что проведенные рядом ученых теоретические и экспериментальные исследования процесса посола различных видов рыб [1] частично подтверждают отдельные положения «фронтальной» теории Среан, при этом ряд существующих положений требует дальнейшего исследования.

В связи с этим представляет интерес экспериментальное изучение распределения коэффициентов диффузии соли от расстояния ее проникновения в ткани рыбы, установление скорости распространения соли в мышечной ткани, сопоставление результатов с теоретическими исследованиями.

Материалы и методы

В качестве объекта исследования использовали сельдь атлантическую (*Clupea harengus*) мороженую, по качеству соответствующую требованиям действующего стандарта размером 30 ± 2 см, массой 310 ± 10 г. Химический состав мяса сельди атлантической: жир – 18,5%, белок – 18%, минеральные вещества – 1,5%.

Для составления тузюка заданной концентрации (плотности) использовали хлористый натрий по ГОСТ 4233 и воду питьевую по ГОСТ Р 51232-98.

Для получения информации о пространственно-временном характере распределения соли внутри продукта существующие химические способы непригодны, так как они не обеспечивают точного измерения содержания соли и влаги в каждой точке продукта во время обработки [2]. В этом направлении наибольшие успехи в исследовании процесса посола различных видов пищевых продуктов достигнуты

с использованием методов неразрушающего контроля, таких, как рентгеновская томография [3], ультразвук [4] и ЯМР [5]. Авторами в качестве метода исследования использован современный оптический метод фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС), основанный на рэлеевском рассеянии излучения от веществ. Метод ФКС заключается в измерении коэффициента диффузии дисперсных частиц путем анализа динамических флуктуаций интенсивности рассеянного света. Схема экспериментальной установки для исследования процесса посола рыбы в неподвижном тузюке методом ФКС и методика проведения экспериментов на ней изложены в работе [6].

Результаты и обсуждение

Математические модели, описывающие закономерности массообмена в процессе посола пищевого продукта, можно классифицировать как теоретические и эмпирические [7]. Большинство теоретических моделей являются диффузионными, основанными на втором законе Фика:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (1)$$

Принимая образец в виде пластины конечных размеров ($0 < l < x$), сформулируем граничные условия:

$$\left. \begin{aligned} C(x, 0) &= C_{\text{ест}} = \text{const} \\ C(0, 0) &= C(l, 0) = C_0 \end{aligned} \right\}, \quad (2)$$

где $C_{\text{ест}}$ – естественная концентрация соли в мясе рыбы, %; $C(0, 0)$, $C(l, 0)$ – концентрация соли на разных краях стержня мяса рыбы в начальный момент времени, %; C_0 – концентрация раствора в пограничном слое на краю стержня, %.

Решение дифференциального уравнения (1) с краевыми условиями (2) получено в работе [8] с использованием метода разделения переменных. Оно выражается в форме ряда, который сходится медленно, если $D\tau \ll l^2$

$$C(x, \tau) = C_0 \left(1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \times e^{\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D\tau}{l^2}} \times \sin \frac{(2n+1)\pi x}{l} \right). \quad (3)$$

При $\tau \geq \tau' = 0,05 \cdot l^2 / D$ [8], где τ' – минимальное время достижения солености в центре образца, можно ограничиться с точностью до 1% первым членом ряда (3), т. е.

$$C(x, \tau) = C_0 \left(1 - \frac{4}{\pi} e^{-\frac{\pi^2 D \tau}{l^2}} \sin \frac{\pi x}{l} \right), \quad (4)$$

где D – коэффициент диффузии мышечной ткани рыбы, $\text{м}^2/\text{с}$; $C(x, t)$ – концентрация соли в момент времени τ на расстоянии x от кожи вглубь мышечной ткани, %.

На рисунке 1 представлены экспериментально полученные авторами зависимости коэффициента диффузии от расстояния x через интервал в 30 мин от начала процесса посола атлантической сельди в системе «тузлук-рыба» при температуре 10°C . Схема экспериментальной установки ФКС и методика проведения опытов соответствует данным работы [6].

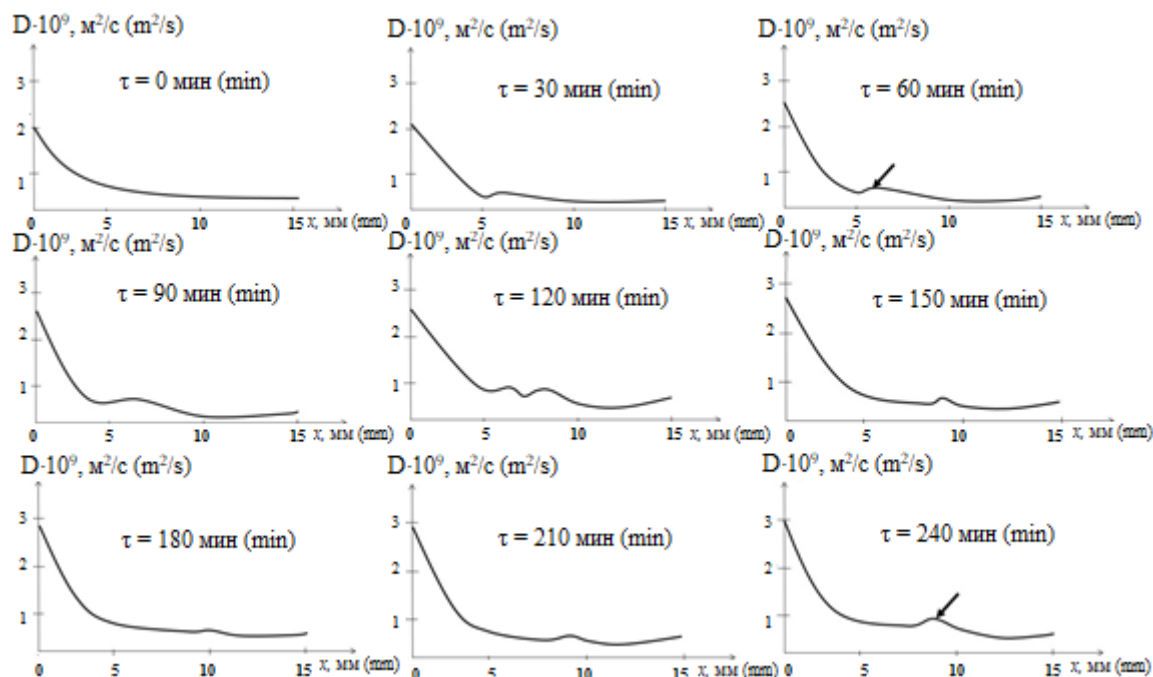


Рисунок 1. Экспериментальная зависимость коэффициента диффузии от глубины проникновения соли в мышечную ткань рыбы и продолжительности посола

Figure 1. Experimental dependence of the diffusion coefficient on the depth of salt penetration into the muscle tissue of fish and the duration of salting

Сопоставляя теоретическую модель посола рыбы, выраженную зависимостью (4), с экспериментальными данными, приведенными на рисунке 1, можно констатировать их качественное соответствие, в связи с чем можно описать механизм массообмена в процессе посола следующим образом.

В зависимости от их исходной крепости тузлука непосредственно в пограничном слое вблизи кожи рыбы первоначальная концентрация C_0 составляет величину, равную

$$C_0 = \alpha \cdot C_p,$$

где C_p – концентрация (крепость) тузлука, %.

Коэффициент α определяется для различных видов рыбы экспериментально, в зависимости от ее жирности и температуры тузлука, и изменяется в диапазоне от 0,3 до 0,92 [1]. Для сельди и представленных здесь условий эксперимента $\alpha = 0,67$.

Разница концентрации в пограничном слое системы «тузлук-рыба» и естественной концентрации соли в мышечной ткани рыбы

(для сельди $C_{\text{ест}} = 0,3\%$) является движущей силой массообмена в начальный период процесса посола, т. е.

$$\Delta C = C_0 - C_{\text{ест}},$$

который осуществляется, главным образом, за счет конвекции.

Во время внутреннего массопереноса влаги и соли в пищевом продукте коэффициент диффузии уменьшается вплоть до значений, соответствующих критической концентрации соли в мышечной ткани рыбы. Практически все исследователи сходятся во мнении, что увеличение сопротивления диффузионному процессу связано с набуханием тканей рыбы в результате впитывания влаги, уменьшением эффективной диффузионной поверхности [1, 6, 7]. По экспериментальным данным, представленным на рисунке 1, можно оценить скорость массопереноса по величине перемещения критической концентрации соли 8% в зависимости от продолжительности процесса (на рисунке 1

величина $C_{кр}$ показана стрелкой). При $x_1 = 6$ мм, $\tau_1 = 60$ мин, $x_2 = 9$ мм, $\tau_2 = 240$ мин скорость массопереноса равна:

$$g = \frac{x_2 - x_1}{\tau_2 - \tau_1} \approx 3 \cdot 10^{-4}.$$

Если в теоретическом выражении (4) приравнять значения $C(x_1, \tau_1) = C(x_2, \tau_2)$ (при исходных значениях $l = 15$ мм, $D = 0,5 \cdot 10^{-9}$ м²/с), можно получить значение x_2 , равное 9 мм, что свидетельствует об адекватности теоретической модели (4) представленным здесь экспериментальным данным. Оценивая качественный характер процесса массообмена при посоле рыбы, можно подтвердить справедливость положений «фронтальной» теории Р.В. Креан.

По мере продвижения «фронта» с критической концентрацией соли вследствие высаливания белков мышечная ткань рыбы начинает терять влагу, создавая сопротивление диффузионному потоку соли, уменьшая градиент концентрации в пограничном слое рыбы. Несмотря на это рост эффективной поверхности диффузии соли ведет за собой кажущееся увеличение коэффициентов диффузии [1].

Как известно из теории диффузии, происходит изменение концентрации соли внутри продукта и во внешнем растворе рассола со скоростью массопереноса, которая не прекращается до достижения равновесия в системе, когда скорость массопереноса становится равной нулю [2]. Отмеченное в работе [1] противоречие, когда в период замедления и окончания диффузии наблюдается рост коэффициентов диффузии, можно объяснить следующим. Реальным свойством, которое определяет скорость проникновения массы через материал, является эффективная диффузия [9]. Коэффициент эффективной диффузии D_e характеризует скорость переноса диффундирующего вещества через единицу эффективной поверхности диффузии. В отличие от коэффициентов диффузии D , которые могут быть получены расчетным путем [1], коэффициенты эффективной диффузии D_e определяются достоверно экспериментально, как правило, одним из методов непрерывного неразрушаемого контроля. Поэтому, как это следует из работы [7], в диффузионном уравнении Фика (1) и

в полученном нами уравнении (4) следует вместо коэффициента диффузии D учитывать коэффициент эффективной диффузии D_e .

Анализируя уравнение (4), можно отметить, что данная математическая модель представляет собой экспоненциальный подход к равновесному значению концентрации соли в процессе посола рыбы. Данные эксперимента, отраженные нами на рисунке 1, также адекватно коррелируют с теоретической моделью.

Отметим, что наиболее признанной эмпирической моделью посола рыбы, апробированной и подтвержденной с помощью экспериментов по различным видам рыбы, является модель Zugarramurdi и Lupine [10]. Эта модель представляет собой экспоненциальные зависимости, составленные для поглощения соли и потери влаги продуктов в процессе массопереноса вплоть до равновесного состояния системы. Примененные модели Zugarramurdi и Lupine для некоторых видов мясного сырья также дает хорошее согласование экспериментальных и расчетных результатов [7].

Выводы

1. Предложена теоретическая модель процесса посола рыбы в неподвижном тузлуке, полученная на основании решения диффузионного уравнения Фика.
2. Получены экспериментальные зависимости коэффициента диффузии от проникновения соли в мышечную ткань рыбы, качественно и количественно соответствующие теоретической модели процесса посола.
3. Получены данные, подтверждающие механизм массопереноса соли в мышечной ткани рыбы, в соответствии с «фронтальной» теорией Р.В. Креан.
4. Предложенная математическая модель процесса посола рыбы и приведенные экспериментальные данные представляют собой экспоненциальный подход к равновесному значению веществ, участвующих в системе «тузлук-рыба».
5. Показана целесообразность использования в теоретических и экспериментальных исследованиях коэффициента эффективной диффузии D_e , который реально отражает закономерности массопереноса в процессе посола рыбы.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Технология рыбы и рыбных продуктов: учебник; под ред. А.М. Ершова. М.: Колос, 2010. 1064 с.
- 2 Barat J.M., Baigts D., Alino M., Fernandez F.J. et al. Kinetics studies during NaCl and KCl pork meat brining // Journal of Food Engineering. 2011. V. 106. № 1. P. 102–110.
- 3 Vestergaard C., Risum J., Adler-Nissen J. Quantification of salt concentrations in cured pork by computed tomography // Meat Science. 2004. V. 68. № 1. P. 107–113.

- 4 Fortin A., Tong A.K.W., Robertson W.M., Zawadski S.M. et al. A novel approach to grading pork carcasses: computer vision and ultrasound // Meat Science. 2003. V. 63. № 4. P. 451–462.
- 5 Bertram H.S., Engelsens S.B., Busk H., Karlsson A.H. et al. Water properties during cooking of pork studied by low-field NMR relaxation: effects of curing and RN-gene // Meat Science. 2004. V. 66. № 2. P. 437–446.
- 6 Шуманова М.В., Фатыхов Ю.А., Шуманов В.А. Результаты экспериментальных и теоретических исследований процесса посола сельди // Вестник ВГУИТ. 2015. № 2 (64). С. 30–34.

7 Gomez-Salazar J.A., Clemente-Polo G., Sanjuan-Pellicer N. Review of mathematical models to describe the food salting process // DYNA. 2015. V. 82. № 190. P. 22–30. doi: 10.15446/dyna.v82n190.42016

8 Шуманов В.А Шуманова М.В. Определение продолжительности посола сельди с использованием математического решения уравнения диффузии // Прогрессивные технологии, машины и механизмы в машиностроении и строительстве: IV Международный балтийский морской форум. II Международная научная конференция. Калининград: Изд-во БГАРФ, 2016. Ч. 5. С. 61–63.

9 Costa-Corredor A., Munoz I., Arnau J., Gou P. Ion uptakes and diffusivities in pork meat brine-salted with NaCl and K-lactate // LWT – Food Science and Technology. 2010. V. 43. № 8. P. 1226–1233.

10 Corzo O., Bracho N. Osmotic dehydration kinetics of sardine sheets using Zugarramundi and Lupin's model // Journal of Food Engineering. 2005. V. 66. P. 51–56.

REFERENCES

1 *Technologiya ryby i rybnykh produktov* [Technology of fish and fish products: textbook]. Moscow, Kolos, 2010. 1064 p. (in Russian)

2 Barat J.M., Baigts D., Alino M., Fernandez F.J. et al. Kinetics studies during NaCl and KCl pork meat brining. Journal of Food Engineering. 2011. vol. 106. no. 1. pp. 102–110.

3 Vestergaard C., Risum J., Adler-Nissen J. Quantification of salt concentrations in cured pork by computed tomography. Meat Science. 2004. vol. 68. no. 1. pp. 107–113.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Юрий А. Фатыхов д.т.н., профессор, кафедра пищевых и холодильных машин, Калининградский государственный технический университет, Советский пр-т, 1, г. Калининград, 236022, Россия, yuriy.fatyhov@klgtu.ru

Мария В. Шуманова к.т.н., доцент, кафедра пищевых и холодильных машин, Калининградский государственный технический университет, Советский пр-т, 1, г. Калининград, 236022, Россия, maria.shumanova@klgtu.ru

Вячеслав А. Шуманов к.ф.-м.н., доцент, кафедра физики, Калининградский государственный технический университет, Советский пр-т, 1, г. Калининград, 236022, Россия, vshumanov@inbox.ru

КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

Юрий А. Фатыхов написал рукопись, корректировал её до подачи в редакцию и несёт ответственность за плагиат

Мария В. Шуманова обзор литературных источников по исследуемой проблеме, провела эксперимент, выполнила расчёты

Вячеслав А. Шуманов консультация в ходе исследования

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 02.10.2018

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 14.01.2019

4 Fortin A., Tong A.K.W., Robertson W.M., Zawadski S.M. et al. A novel approach to grading pork carcasses: computer vision and ultrasound. Meat Science. 2003. vol. 63. no. 4. pp. 451–462.

5 Bertram H.S., Engelsen S.B., Busk H., Karlsson A.H. et al. Water properties during cooking of pork studied by low-field NMR relaxation: effects of curing and RN-gene. Meat Science. 2004. vol. 66. no. 2. pp. 437–446.

6 Shumanova M.V., Fatykhov Ju.A., Shumanov V.A. The results of experimental and theoretical studies the process of herring salting. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2015. no. 2. pp. 30–34 (in Russian).

7 Gomez-Salazar J.A., Clemente-Polo G., Sanjuan-Pellicer N. Review of mathematical models to describe the food salting process. DYNA. 2015. vol. 82. no. 190. pp. 22–30. doi: 10.15446/dyna.v82n190.42016

8 Shumanov V.A., Shumanova M.V. Determining the duration of herring salting using a mathematical solution of the diffusion equation. *Progressivnyye tekhnologii, mashiny i mekhanizmy v mashinostroyeni i stroitel'stve* [Progressive technologies, machines and mechanisms in mechanical engineering and construction: IV International Baltic Sea Forum. II International Scientific Conference]. Kaliningrad, BGARF publishing house, 2016. vol. 5. pp.61–63. (in Russian).

9 Costa-Corredor A., Munoz I., Arnau J., Gou P. Ion uptakes and diffusivities in pork meat brine-salted with NaCl and K-lactate. LWT – Food Science and Technology. 2010. vol. 43. no. 8. pp. 1226–1233.

10 Corzo O., Bracho N. Osmotic dehydration kinetics of sardine sheets using Zugarramundi and Lupin's model. Journal of Food Engineering. 2005. vol. 66. pp. 51–56.

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Yuriy A. Fatykhov Dr. Sci. (Engin.), professor, food and refrigeration machines department, Kaliningrad state technical university, Soviet Av., 1, Kaliningrad, 236022, Russia, yuriy.fatyhov@klgtu.ru

Maria V. Shumanova Cand. Sci. (Engin.), associate professor, food and refrigeration machines department, Kaliningrad state technical university, Soviet Av., 1, Kaliningrad, 236022, Russia, maria.shumanova@klgtu.ru

Vyacheslav A. Shumanov Cand. Sci. (Phys.-Mat.), associate professor, physics department, Kaliningrad state technical university, Soviet Av., 1, Kaliningrad, 236022, Russia, vshumanov@inbox.ru

CONTRIBUTION

Yuriy A. Fatykhov wrote the manuscript, correct it before filing in editing and is responsible for plagiarism

Maria V. Shumanova review of the literature on an investigated problem, conducted an experiment, performed computations

Vyacheslav A. Shumanov consultation during the study

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

RECEIVED 10.2.2018

ACCEPTED 1.14.2019