

УДК 664.047

Аспирант М.В. Шуманова, профессор Ю.А. Фатыхов  
(Калининградский государственный технический университет, г. Калининград)  
кафедра пищевых и холодильных машин  
доцент В.А. Шуманов  
(Калининградский государственный технический университет, г. Калининград)  
кафедра физики. тел.+7(905)244-44-22  
E-mail: shumanovamaria@mail.ru

Graduate M.V. Shumanova, professor Yu.A. Fatykhov  
(Kaliningrad state technical university, Kaliningrad)  
Department of food and refrigeration machines  
associate Professor V.A. Shumanov  
(Kaliningrad state technical university, Kaliningrad)  
Department of physics. phone +7(905)244-44-22  
E-mail: shumanovamaria@mail.ru

## **Результаты экспериментальных и теоретических исследований процесса посола сельди**

## **Results of experimental and theoretical investigations of the herring salting**

Реферат. Процессу посола рыбы посвящено множество исследований, как в экспериментальном, так и в теоретическом плане. Изучение особенностей просаливания рыбы в историческом плане можно разделить на 3 группы. Одна группа исследователей считала, что при посоле основное влияние оказывает осмотическое давление. Другая группа приписывает данному процессу влияние молекулярной диффузии. Третья считает, что в данном процессе имеет место и осмос и диффузия. Определение основных характеристик (соленость, коэффициенты диффузии, время посола и т.д.) является весьма трудоемкой задачей. Это приводит к мысли о поиске инновационных методов исследования. Современное состояние науки, помимо теоретических решений, указывает на возможность определения основных характеристик посола и применения методов, связанных с взаимодействием ультразвуковых и электромагнитных излучений с веществом. В наших исследованиях производилось сканирование лазерным лучом раствора поваренной соли и толщи мяса рыбы. По рассеянному излучению определялись: концентрация соли, коэффициенты диффузии, размеры диффундирующих частиц. Данный метод называется методом фотонной корреляционной спектроскопии. Этот метод применен в нашей работе. Исследована зависимость интенсивности рассеянного света от концентрации раствора поваренной соли (тузлука). По распределению коэффициента диффузии в растворе до кожицы сельди сделан вывод о приобретении раствором соли фрактальной структуры, и определены ее размеры. Также определены зависимости коэффициентов диффузии от температуры в слоях тузлук-кожа, кожа, толщина мяса сельди. При температурах 10-12° С выявлен процесс диффузионно-осмотического равновесия. Высказана возможность более качественного посола рыбы при отрицательных температурах. На основании автомодельного решения дифференциального уравнения диффузии получена формула расчета времени посола рыбы.

Summary. To the salting process of fish many studies are devoted, both in experimental and in theoretical terms. Study of features of fish salting in historical terms can be divided into 3 groups. One group of researchers believes that osmotic pressure has a major influence during the salting process. Another group attributed this process to the influence of molecular diffusion. The third group considers that during this process takes place both osmosis and diffusion. Determination of the main characteristics (salinity, diffusion coefficients, time of salting, etc.) is a very time-consuming task. This leads to the idea of searching for innovative research methods. Current state of science, in addition to theoretical solutions points to the possibility to determine the basic characteristics of salting and applying methods associated with the interaction of ultrasound and electromagnetic radiation with matter. In our studies, we have been producing laser beam scanning of salt solution and fish meat thickness. Scattered radiation is determined by the salt concentration, diffusion coefficients, the size of the diffusing particles. This method is called a photon correlation spectroscopy. It has been applied in our work. The dependence of the scattered light intensity on the concentration of sodium chloride solution (brine) has been investigated. According to diffusion coefficient a diffusion in solution to herring skin a conclusion was made that salt solution obtains fractal structure and its size was determined. Also we determined diffusion coefficients depending on the temperature in the layers. The layers are brine-leather, leather, and herring meat thickness. The process of diffusion-osmotic equilibrium revealed at temperatures of 10-12 ° C. Suggested the possibility of higher quality of fish salting at low temperatures. On the basis of the self-similar solution of the differential diffusion equation, a formula for calculating time salting fish was obtained.

*Ключевые слова:* метод фотокорреляционной спектроскопии, коэффициенты диффузии, концентрация, вязкость, математическая модель, автомодельность, время посола.

*Keywords:* method of photocorrelation spectroscopy, diffusion coefficient, concentration, viscosity, mathematical model, self-similarity, time of salting.

Изучение процесса посола рыбы в настоящее время является весьма актуальной задачей [1, 2] как в теоретическом, так и в экспериментальном плане. Для этого необходимо применять новые методы исследования.

Особенности просаливания рыбы в солевом растворе (тузлуке) связаны с характером переноса влаги и соли в рыбе в системе «рыба-тузлук». Так И.П. Леванидов считал, что при посоле основное влияние на выход воды из рыбы оказывает разность осмотических давлений, а Л.П. Миндер приписывал данный процесс силам молекулярной диффузии. Н.Н. Рулев, А.М. Ершов [3] считают, что и осмос, и диффузия имеют место при перемещении влаги из рыбы в процессе просаливания.

В.И. Шендерюк и А.Г. Поротиков установили, что скорость перемещения влаги из рыбы значительно выше скорости перемещения соли в рыбу. Они считают, что в мышечной ткани рыбы имеются молекулы воды, удерживаемые заряженными группами органических веществ менее значительными силами электростатического притяжения по сравнению с электростатическими силами между ионами  $Na^+$ ,  $Cl^-$  и молекулами воды в окружающем растворе соли.

В результате перемещения воды и соли происходит электростатическое выравнивание системы «рыба-тузлук».

Особый практический интерес представляет собою определение коэффициента диффузии. Также нет единого подхода к определению его значений. К тому же существуют различные взгляды на причины изменения коэффициента диффузии по мере просаливания.

Р.В. Среан пришел к выводу, что мышечная ткань рыбы, погруженная в тузлук низкой концентрации, впитывает влагу и, наоборот, при погружении в тузлук с более высокой концентрацией соли, теряет влагу, т.е. происходит высаливание белков. Р.В. Среан установил, что существует некоторая критическая концентрации соли, ниже которой происходит впитывание влаги и набухание, а выше которой влага теряется. Данная критическая концентрация соли равна 8%. Это не противоречит выводам Н.Н. Рулева

Для исследования процесса посола рыбы используем новый метод – метод фотокорреляционной спектроскопии.

Коррелятор Photocor – FC предназначен для измерения в реальном времени автокорреляционной функции. Исследования флуктуаций интенсивности света, рассеянного на дисперсных частицах, осуществлялись на установке, собранной на базе оптического гониометра ЛОМО (рисунок 1).

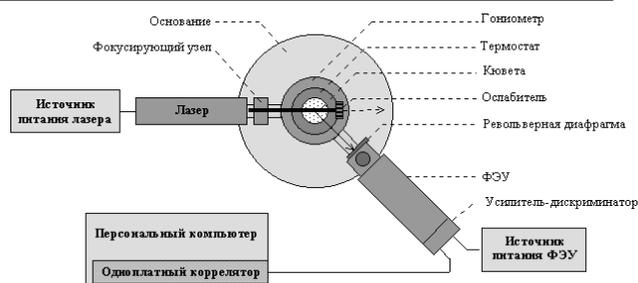


Рисунок 1. Схема установки

Источником излучения был одномодовый He-Ne лазер ( $W = 15$  мВт;  $\lambda = 632.8$  нм; диаметр луча 100 мкм). Рассеянный свет регистрировался фотоэлектронным умножителем, работающим в режиме счета фотонов. Корреляционная функция вычислялась с использованием 32-битного 282-канального коррелятора «Photocor-FC», подключенного к компьютеру. При прохождении лазерного луча через неоднородную среду часть света будет рассеяна на этих неоднородностях. Флуктуации интенсивности рассеянного света будут соответствовать флуктуациям локальной концентрации дисперсных частиц. Информация о коэффициенте диффузии частиц содержится в зависящей от времени корреляционной функции интенсивности. Спектрометр Photocor Complex и коррелятор Photocor-FC поставляются в комплекте с программным обеспечением Photocor Software для Windows. Этот пакет программ содержит модули управления коррелятором Photocor-FC, процессом измерения и обработки результатов измерения методов кумулянтов. Программа рассчитывала коэффициент диффузии. Интерфейс программы Photocor Software представлен на рисунке 2.

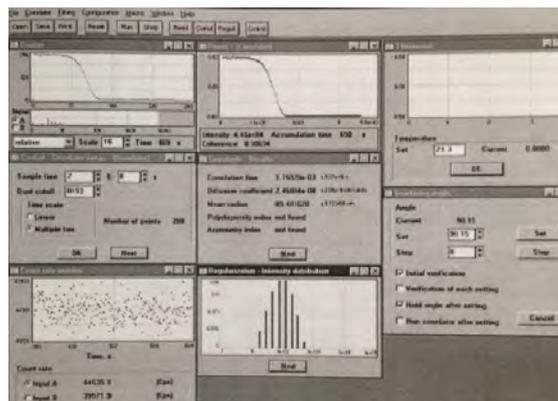


Рисунок 2. Интерфейс программы Photocor-2000

В качестве объектов исследования брались срезы мяса из средней части сельди, которые помещались и заливались раствором NaCl. Кюветы помещались в термостат, с точностью стабилизации температуры  $0,1^\circ C$ . Схема расположения объекта исследования представлена на рисунке 3.

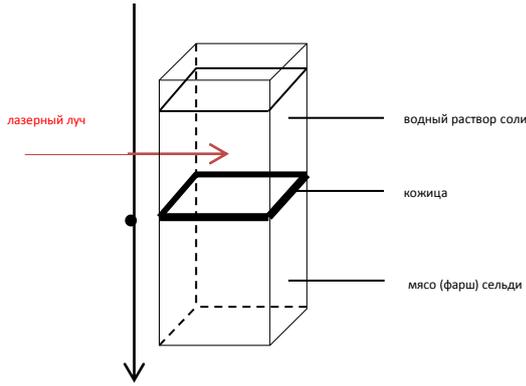


Рисунок 3. Схема заполнения кюветы

Через 1 мм по высоте кюветы измеряли: интенсивность рассеянного света, коэффициент диффузии, размеры диффундирующих частиц как в растворе (тузлуке), так и в толще мяса сельди. Фиксировалась также температура тузлука и мяса сельди.

На рисунке 4 представлен график зависимости интенсивности рассеянного света от массовой концентрации раствора поваренной соли. Как видно из графика, интенсивность линейно зависит от концентрации раствора до 8 %, что не противоречит Релеевскому рассеянию [4].

При концентрации от 20 % и до насыщенного раствора интенсивность практически постоянна. Это свидетельствует о том, что происходит структурирование раствора, т.е. молекулы NaCl связывают электростатическими силами разное количество молекул воды, а именно, образуют кластеры.

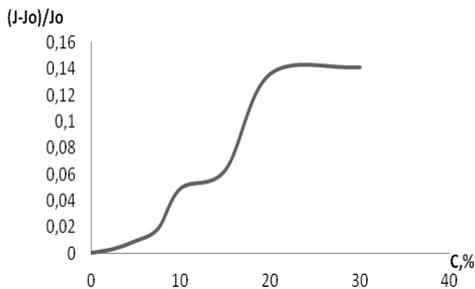


Рисунок 4. Зависимость интенсивности  $J$  рассеяния света от концентрации  $C$  раствора поваренной соли при  $t = 21^\circ\text{C}$ ,  $J_0$  – интенсивность при  $C = 0\%$

Размеры кластеров, как единицы диффундирующей частицы, имеют разные размеры. До концентрации 8 % размеры составляют от 200 до 300 нм, а при большей концентрации размеры возрастают: при концентрации 20 % и выше размеры соответствуют 1000 нм и выше. Это, по-видимому, будет связано с процессом диффузии соли. Эксперименты показали, что коэффициент диффузии в растворе соли имеет вид, показанный на рисунке 5.

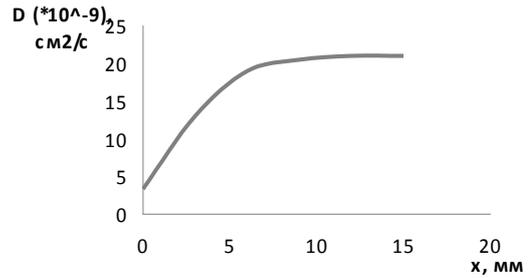


Рисунок 5. Распределение коэффициента диффузии в растворе поваренной соли до кожи сельди при  $t = 21^\circ\text{C}$

Как видно из рисунка, он уменьшается при приближении к коже сельди, начиная с 3 мм. Это связано с тем, что раствор соли приобретает фрактальную структуру.

Из работы А.М. Иванова о диффузии молекул и наночастиц на границе с жидкостью можно сделать вывод, что размеры фрактальных структур (кластеров) должны соответствовать неоднородностям поверхности. В нашем случае шероховатостям кожи сельди, а для других видов рыб, по-видимому, кожи и чешуи. В нашем случае толщина пограничного слоя от кожи сельди соответствует 3 мм, что не противоречит исследованиям для других видов рыб.

Характер зависимости не существенно связан с температурой (рисунок 6). Различия начинаются от 1 мм от кожицы в тузлуке.

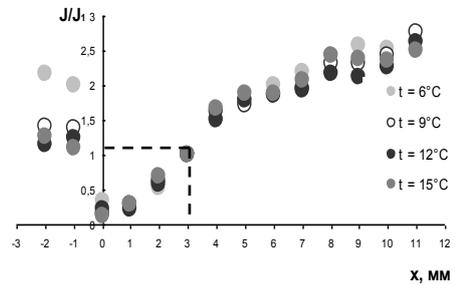


Рисунок 6. Зависимость интенсивности рассеянного света в тузлуке и в мясе сельди в зависимости от расстояния от кожицы сельди при разных температурах ( $J_1$  – интенсивность рассеянного света в мясе сельди на глубине 3 мм от кожицы.  $J_1$  одинакова в области исследованных температур)

На коже коэффициент диффузии не зависит от температуры и принимает минимальное значение (рисунок 7).

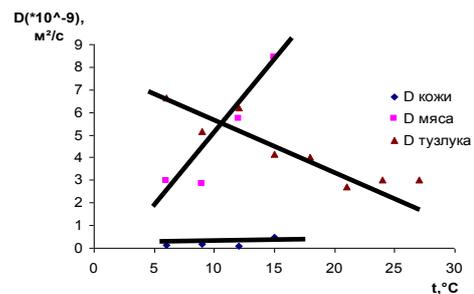


Рисунок 7. Зависимость среднего значения коэффициента диффузии от температуры на коже сельди, в пограничном слое тузлук-кожа и в мясе рыбы.

В пограничном слое тузлук-кожа коэффициент диффузии уменьшается по закону:

$$D = (8,50 - 0,25t) \times 10^{-9} \quad (1)$$

В мясе сельди коэффициент диффузии линейно увеличивается по закону:

$$D = (-1,50 + 0,85t) \quad (2)$$

В уравнениях (1) и (2)  $t$  – температура в °С, коэффициент диффузии  $D$  (м<sup>2</sup>/с).

Уменьшение коэффициентов диффузии связано с увеличением размеров диффундирующих частиц. Эти частицы представляют собой скорее кластерные образования. В пограничном слое тузлук-кожа происходит осмос влаги и органических плотных веществ из мяса рыбы через кожу.

Следует отметить, что при температуре 10-12 °С, коэффициенты диффузии (рисунок 7) практически равны как в тузлуке, так и в мясе рыбы. Это может свидетельствовать о том, что наблюдается диффузионно-осмотический процесс равновесия.

На рисунке 8 представлена зависимость вязкости фаршей от температуры [5].

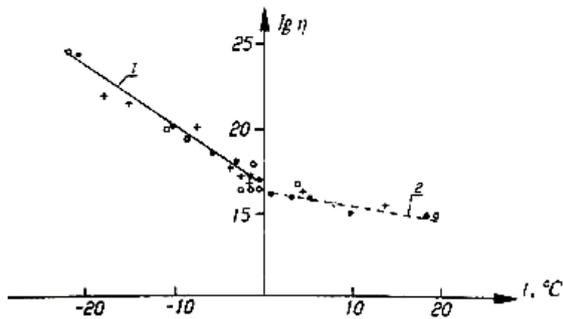


Рисунок 8. Зависимость  $\lg \eta$ , где  $\eta$  – коэффициент динамической вязкости фарша для куриного фарша (\*), рыбного фарша из семги (+), рыбного фарша из хека (o)

Как видно, характер измерения вязкости при отрицательных температурах имеет отличный вид, чем при положительных значениях температур. Следовательно, на основании исследования коэффициент диффузии:

$$D = \frac{RT}{N_A 6\pi\eta r} \quad (3)$$

должен иметь также качественные и существенные отличия при отрицательных температурах. В дальнейшем это планируется определить экспериментально.

В работе [6] с использованием анализа размерностей было получено автомодельное решение дифференциального уравнения диффузии:

$$C = \frac{C'}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}}, \quad (4)$$

где  $C$  – концентрация соли в момент времени  $t$  и в сечении  $x_0$ .

Задача сводилась к распространению соли в бесконечном стержне от сосредоточенного в одном его сечении мгновенного источника соли.

Соль в стержне не уничтожается и не порождается, поэтому, в любой момент времени, количество соли равно  $M$ :

$$\rho \delta \int_{-\infty}^{\infty} C' dx = M, \quad (5)$$

где  $\rho$  – плотность,  $\delta$  – площадь сечения стержня.

Максимальное значение концентрации в сечении  $x$ :

$$\frac{C 2\sqrt{\pi Dt}}{C'} = 0,28 \quad (6)$$

Подставляем (6) в (4) и получаем:

$$e^{-\frac{l^2}{4\pi D \tau}} = 0,28, \quad (7)$$

где  $l$  – толщина мяса,  $\tau$  – время посола.

Из (7) получаем время посола  $\tau$ :

$$\tau = 0,786 \frac{l^2}{D} \quad (8)$$

$$\text{или } \tau = 0,786 \frac{l^2}{(-1,50 + 0,67t)} \quad (9)$$

Для  $l = 10$  мм, при  $t = 6$  °С, получаем:

$\tau = 550$  мин  $\approx 9$  часов, а при  $t = 18$  °С, время посола принимает значения  $\tau = 140$  мин  $\approx 2,3$  часа.

Таким образом, метод фотонной корреляционной спектроскопии является весьма результативным. С помощью него можно измерять размеры диффундирующих частиц (кластеров), их коэффициенты диффузии, концентрацию. Установка позволяет снимать характеристики в зависимости от температуры. Было показано, что наблюдается равновесие диффузионно-осмотического процесса при температуре 10-12 °С.

В работе [7] доказана возможность интенсификации процесса массообмена и улучшения качества при комбинированном способе посола рыбы, чередующим стадии воздействия тузлуком при положительных и отрицательных, вплоть до эвтектической, температурах. В связи с этим высказана необходимость исследова-

ния процесса в диапазоне отрицательных температур. Получена формула расчета времени посола рыбы в исследуемом интервале положительных температур на основании авторского решения дифференциального уравнения диффузии соли.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Ana Brás, Rui Costa, Influence of brine salting prior to pickle salting in the manufacturing of various salted-dried fish species// Journal of Food Engineering. Vol.100, Issue 3, 2010, pp. 490–495

2 Kristín Anna Þórarinsdóttir The influence of salting procedures on the characteristics of heavy salted cod. Doctoral thesis. Department of Food Technology, Engineering and Nutrition, Lund University, Lund, Sweden. 2010. 114 p.

3 Технология рыбы и рыбных продуктов: учебник для вузов/ С.А. Артюхова, В.А. Гроховский [и др.]; под ред. А.М. Ершова. - 2-е изд. - М: Колос, 2010. 1063с.

4 Шуманова М.В. О возможности применения нанотехнологических методов для исследования процесса посола сельди //Высокие технологии, фундаментальные исследования, инновации: сб. статей XVII междунар. науч.-практ. конф. «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности и экономике», Санкт-Петербург, 22-23 мая 2014 г. СПб.: Изд-во Политехнического ун-та, 2014. С. 181-187.

5 О зависимости эффективной вязкости фаршей в области отрицательных температур /Производство рыбной продукции: «Проблемы новой технологии и качества/ Шуманов В.А [и др.]// Междунар. научн. конф. Калининград: АтлантНИРО. 2009. С.139 – 141.

6 Шуманова М.В., Фатыхов Ю.А., Шуманов В.А. К вопросу математической модели процесса посола мяса сельди//Вестник Международной академии холода. СПб. 2015. №1. С.26-28.

7 Исследование массообменных процессов при комбинированном сухом посоле рыбы / Ершов А.М. [и др.] // Вестник МГТУ. 2010. Т.13. №4/1. С. 673-677

## REFERENCES

1. Ana Brás, Rui Costa, Influence of brine salting prior to pickle salting in the manufacturing of various salted-dried fish species// Journal of Food Engineering. Vol.100, Issue 3, 2010, pp. 490–495

2. Kristín Anna Þórarinsdóttir The influence of salting procedures on the characteristics of heavy salted cod. Doctoral thesis. Department of Food Technology, Engineering and Nutrition, Lund University, Lund, Sweden. 2010. 114 p.

3. Artyuhova S.A., Grokhovsky V.A [et al.] *Tehnologiya ryby i rybnykh produktov: uchebnik dlya vuzov* [Technology of fish and fish products: a textbook for high schools] ed. A.M. Yershov. 2nd ed. Moscow: Kolos. 2010. 1063p. (In Russ.).

4. Shumanova M.V. The possibility of using nanotechnology techniques to study the process of salted herring *Visokie tehnologii, fundamentalnie issledovaniya, innovatsii: sbornik statei 17 mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii «Fundamentalnie i prikladnie issledovaniya, razrabotka i primeneniye visokih tehnologii v promishlennosti i ekonomike»*. [High technology, fundamental research and innovation: a collection of articles of the Seventeenth International Scientific-Practical Conference "Fundamental and applied research, development and application of high technologies in the industry and the economy"] SPb . 2014. pp. 181-187 (In Russ.).

5. Schumanov V.A., Fatykhov Y.A., Zimarev [et al] On the dependence of the effective viscosity of beef in negative temperatures. *Mezhdunarodnaya nauchnaya konferentsiya: Proizvodstvo ribnoi produkzii: «Problemi novoi trchnologii I kachestva»* [International scientific conference: Fish production: "The problems of the new technology and quality]. Kaliningrad, AtlantNIRO, 2009 -pp.139 - 141. (In Russ.)

6. Shumanova M.V., Fatykhov Y.A., Shumanov V.A. On the problem of mathematical model of herring meat salting. *Vestnik Mezhdunarodnoi akademii holoda* [Bulletin of the International Academy of Refrigeration] SPb . 2015. no. 1. pp. 26-28 (In Russ.).

7. Ershov A.M., Bestuzhev A.S., Fatykhov Y.A., Balashov S.O. Study of mass transfer processes in combined dry fish salting. *Vestnik MSTU*. [Bulletin of MSTU], 2010, vol. 13, no.4/1, pp.673-677. (In Russ.).