

СПОСОБЫ ПРОМЫВКИ РЫБЫ ПОСЛЕ РАССОЛЬНОГО ЗАМОРАЖИВАНИЯ

Кандидат технических наук А. П. Макашев

Донско-Кубанское отделение АзчерНИРО

Замораживание рыбы погружением в холодный раствор поваренной соли вследствие большого коэффициента теплоперехода и большой удельной теплоемкости раствора имеет, по сравнению с замораживанием в холодном воздухе, технологические и производственные преимущества. Но при существующей организации процесса замораживания в холодном рассоле происходит просаливание поверхности рыбы, вследствие чего некоторые специалисты [1, 2] приходят к выводу о необходимости замены этого способа воздушным замораживанием с применением интенсивной циркуляции воздуха.

Однако просаливание рыбы при замораживании ее в холодном солевом растворе бывает незначительным: соль проникает на небольшую глубину. По наблюдениям, проведенным на Астраханском холодильнике, среднее содержание соли в различных слоях рыбы рассольного замораживания составляет: на поверхности 1,9—0,6%, на глубине 1 мм 0,57—0,18%, на глубине 3 мм 0,23—0,04%.

Если процесс рассольного замораживания организован неправильно или если из процесса изъяты некоторые операции, как-то промывка и сортировка, то это ведет к увеличению количества соли на поверхности рыбы.

Наличие поваренной соли в поверхностных слоях рыбы ускоряет процесс изменения жировых веществ в мороженой рыбе при хранении. Особенно заметно это явление у жирной рыбы, качество которой довольно быстро снижается при холодном хранении.

При правильно организованном процессе рассольного замораживания рыбы важнейшей завершающей операцией является промывание рыбы после замораживания. Если рыбу после замораживания не промывают или промывают недостаточно тщательно, то на поверхности ее остается рассол. По имеющимся данным [5], плохо промытая частичковая рыба уже через месяц хранения ухудшается в качестве, тогда как та же рыба, тщательно промытая, хорошо сохраняется даже без глазуровки в течение двух месяцев. При наличии глазуровки, которая на тщательно промытой рыбе держится хорошо, рыба рассольного замораживания при температуре минус 8—10° сохраняется без снижения качества до 6 месяцев.

Установлено, что даже при самой тщательной промывке рыбы, например струей воды под напором, смывается только рассол, задержавшийся на поверхности рыбы. Соль же, поглощенная поверхностным слоем рыбы (эпидермисом) и, в особенности, проникшая на некоторую глубину в кожу (дерму) и мышечную ткань, за короткий срок промывки может быть извлечена лишь в очень малой степени.

Если принять, что каким-нибудь способом поверхностный слой рассола с рыбы удален, то ориентировочно можно рассчитать количество соли, которое перейдет из поверхностных слоев (кожи и мышц) рыбы в промывную воду при последующей промывке.

Допустим, что при промывке мороженой рыбы к поверхности ее непрерывно подводится чистая вода, т. е. рыбу промывают в воде при энергичной циркуляции. При этом условии через 1 см^2 поверхности рыбы должно перейти [4] в воду следующее количество соли:

$$G = 2C_0 \sqrt{\frac{D\tau}{\pi}},$$

где: G — количество соли в граммах, прошедшее через поверхность раздела за время промывки (τ);

C_0 — начальная концентрация соли в поверхностном слое рыбы;

D — коэффициент диффузии;

τ — время промывки в секундах.

Примем, что для мороженой рыбы концентрация NaCl в поверхностном слое толщиной $0,4 \text{ мм}$, т. е. $C_0 = 0,01 \text{ г/см}^3$; $D = 0,0705 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек.}$ [13]; $\tau = 60 \text{ секунд}$.

$$\text{Тогда: } G = 2 \cdot 0,01 \sqrt{\frac{0,0705 \cdot 10^{-5} \cdot 60}{3,14}} \approx 0,73 \cdot 10^{-1} \text{ г/см}^2.$$

В тонком поверхностном слое рыбы толщиной $0,4 \text{ мм}$ содержится $0,01 \cdot 0,04 = 0,0004$, или $0,4 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$ соли, и, следовательно, из этого слоя согласно следующему расчету: $\frac{0,73 \cdot 10^{-1} \cdot 100}{0,4 \cdot 10^{-3}}$

при наилучших условиях промывки будет извлечено только 18% соли.

В производственных условиях при кратковременной промывке больших количеств рыбы в воде с слабой циркуляцией эффективность извлечения соли будет на 40—50% ниже, т. е. составит не более 10% от количества соли, содержащейся в поверхностном слое рыбы толщиной $0,4 \text{ мм}$. Следовательно, удаление соли из рыбы при промывке ее водой происходит главным образом в результате механического удаления поверхностного слоя рассола, а не диффузии соли из тканей. Повидимому, чем сильнее механическое воздействие воды на рыбу, тем эффект от промывки будет больше.

По опытам ВНИХИ, промывание рыбы струей воды под давлением ускоряет этот процесс приблизительно в 2 раза, по сравнению с промывкой погружением. Необходимо, однако, учесть, что промывание рыбы струей воды ведет к повышению температуры рыбы, вследствие чего поверхность ее при этом частично размораживается.

Коэффициент теплопередачи струи воды, бьющей по поверхности воды, в среднем 20000—30000 (достигает 70000—80000) и в 10—12 раз больше коэффициента теплопередачи струи воды, обтекающей поверхность (2000—2500) [3]. Поэтому при промывке рыбы сильной струей воды неизбежны большие тепловые потери. В опытах ВНИХИ даже при промывании струей воды всего лишь в течение 10—20 секунд поверхностный слой рыбы прогревался настолько, что терял твердость.

Такое прогревание мороженой рыбы нежелательно, так как влечет за собой необходимость повторного замораживания, что снижает качество продукта и требует дополнительной затраты холода. Поэтому, несмотря на эффективность промывки, этот метод не выгоден с технологической и теплотехнической точек зрения. Автор в связи с этим исследовал другие возможные методы промывки мороженой рыбы, в частности, метод смывания рассола щетками и метод электродиализа.

Чтобы достигнуть максимальной скорости отмывания соли, нужно обеспечить наибольшую разность концентрации соли в поверхностном слое рыбы и в слое воды, непосредственно соприкасающемся с рыбой. Это возможно осуществить лишь в том случае, если промывочная вода постоянно будет сменяться. При этом условии скорость промывания согласно формулам Стефана [6], полученным экспериментальной провер-

кой уравнения диффузии Фика, будет в 2 раза выше, чем в случае простого погружения рыбы в сосуд с достаточным количеством воды, но без циркуляции.

Применение слабой циркуляции не обеспечит достаточно быстрой смены слоя воды, прилегающего к поверхности рыбы, так как чешуйчатый покров окажет заметное сопротивление ламинарному току жидкости. Промывка рыбы сильной струей воды хотя и обеспечивает необходимую смену промывочной воды у поверхности рыбы, однако ведет к значительному прогреванию рыбы и большому расходу воды.

Промывание рыбы в турбулентном токе воды, повидимому, обеспечивает необходимую скорость смены промывочной воды у поверхности рыбы. С наименьшей затратой воды и энергии это может быть осуществлено путем промывки рыбы в воде, применяя легкое протирание поверхности рыбы щетками. Этот метод эффективен, требует небольшой затраты воды и в противоположность струйной промывке не вызывает значительного прогревания рыбы. В целях наименьшего прогревания рыбы температура промывочной воды должна быть близкой к 0° . Применение более теплой воды в целях увеличения диффузии соли из рыбы нецелесообразно, так как скорость диффузии соли из рыбы в воду будет определяться температурой поверхностных слоев рыбы, которая вначале промывки равна минус $10-12^{\circ}$.

Определим влияние воды температурой 20 и 0° на скорость промывки и прогревание рыбы с начальной температурой минус 10° . Температурный градиент (Δt) будет равен: в первом случае

$$\Delta t_1 = 20 + 10 = 30^{\circ}, \text{ во втором случае } - \Delta t_2 = 0 + 10 = 10^{\circ}.$$

Количество тепла, которое получают поверхностные слои рыбы в первом случае Q_1 будет приблизительно в 3 раза больше, чем во втором случае — Q_2 . Отсюда повышение температуры поверхностных слоев рыбы в первом случае также будет в 3 раза больше, чем во втором,

так как:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{c \cdot p \cdot \Delta t_1}{c \cdot p \cdot \Delta t_2} = \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2}.$$

Скорость диффузии соли в первом случае увеличивается лишь на 7,8% по отношению к скорости ее при промывке в воде температурой 0° . Растворимость NaCl при повышении температуры воды увеличивается также незначительно.

Метод промывки мороженой рыбы в воде с нулевой температурой, а также с применением щеток испытывался нами в лабораторных условиях.

Опыты промывки рыбы холодной водой с применением щеток

Для опытов брали свежую густеру (*Blicca bjoerkna*). Вес рыбы составлял $60-90$ г, поверхность — $40-60$ см².

Рыбу замораживали в растворе поваренной соли, охлаждаемом мелкодробленым льдом. При перемешивании со льдом температура раствора быстро достигала минус $14-15^{\circ}$; удельный вес раствора равнялся 1,17.

При замораживании рыбы рассол и рыбу непрерывно перемешивали, чтобы обеспечить равномерные условия замораживания для всей партии. Рыба охлаждалась до минус $9-10^{\circ}$ уже через $25-30$ минут, однако в рассоле ее выдерживали $1-2$ часа, чтобы довести ее соленость до получаемой в производственных условиях.

Замороженную рыбу извлекали из рассола и устанавливали в наклонном положении в закрытый сосуд с крышкой, погруженный в рассол, в котором замораживали рыбу. Из этого сосуда рыбу отбирали для промывки через $20-30$ минут.

Влияние температуры воды. В табл. 1 приводятся средние данные по промывке мороженой рыбы в воде температурой 18—20° и 0°.

Перед промывкой рыбу предварительно ополаскивали трехкратным погружением в воду. Соотношение веса рыбы к весу воды при промывке равнялось 1 : 1,5.

Таблица 1

Объект исследования	Средняя температура промывочной воды (в °C)	Длительность промывки (в сек.)	Содержание NaCl в тканях рыбы (в %)		
			чешуйчатый покров	кожа	подкожный слой ткани толщиной 3 мм
Первый опыт					
Мороженная рыба до промывки	—	—	1,7	1,15	0,44
Мороженная рыба после промывки в воде при непрерывном энергичном перемешивании	20	60	0,74	0,86	0,37
То же	0	60	0,88	0,75	0,38
Второй опыт					
Мороженная рыба до промывки	—	—	4,17	2,7	0,45
Мороженная рыба после промывки струей воды	18	30	1,95	1,33	0,37
То же	0	30	1,85	1,45	0,37

Примечания: 1. В первом опыте рыбу замораживали менее 1 часа, а во втором — 2 часа.

2. Рыбу перед промывкой предварительно ополаскивали водой для удаления поверхностного слоя рассола.

Различия в степени удаления соли из мороженой рыбы при температуре воды 18—20 и 0°, как видно из данных табл. 1, не обнаружено.

Количество остаточной соли в том и другом случае почти одинаково и составляет от первоначального содержания (до промывки) (в %):

в чешуйчатом покрове	45—50
в кожном покрове	55—75
в подкожном слое ткани толщиной 3 мм	75—85

Во всех дальнейших опытах для промывки рыбы мы пользовались водой температурой 0°.

Промывка с применением щеток¹. В последующих опытах рыбу промывали в воде без перемешивания, при энергичном перемешивании струей воды, а также протирали поверхность рыбы щетками.

Рыбу перед промывкой предварительно ополаскивали трехкратным погружением в воду. Соотношение веса рыбы к весу воды во всех вариантах промывки было одинаковым и составляло 1 : 1,5. По каждому варианту промывки было проведено 2—3 опыта.

Средние данные этих опытов приводятся в табл. 2.

¹ В проведении опытов участвовал ст. лаборант Е. В. Соколова.

Таблица 2

Объект исследования	Средняя температура промывочной воды (°C)	Длительность промывки (в сек.)	Содержание NaCl в тканях рыбы (в %)		
			чешуйчатый покров	кожа	подкожный слой ткани толщиной 3 мм
Первый опыт					
Мороженая рыба до промывки	—	—	1,7	1,15	0,44
Мороженая рыба после промывки в воде с энергичным перемешиванием	0°	60	0,88	0,75	0,38
Мороженая рыба после промывки в воде без перемешивания (на рыбе образовалась глазурь, которая снята после окончания промывки)	0°	60	0,77	0,71	0,35
Мороженая рыба после промывки в воде с протиранием поверхности рыбы щеткой	0°	20	0,73	0,69	0,36
Второй опыт					
Мороженая рыба до промывки	—	—	4,17	2,7	0,45
Мороженая рыба после промывки в воде с энергичным перемешиванием	0°	30	2,29	1,72	0,40
Мороженая рыба после промывки струей воды	0°	30	1,85	1,45	0,37
Мороженая рыба после промывки с протиранием щеткой	0°	7	1,44	1,40	0,37
То же	0°	30	1,31	1,30	0,32

Примечание. В первом опыте рыбу замораживали менее 1 часа, во втором — 2 часа.

Результаты опытов очень показательны.

Промывка в воде при температуре 0° без перемешивания с последующим снятием слоя образовавшейся глазури эффективнее, чем промывка в воде той же температуры с перемешиванием. Объясняется это, повидимому, тем, что образующаяся на рыбе ледяная корочка содержит больше соли, чем промывочная вода. Полученные данные о содержании соли в ледяной корочке и промывочной воде приведены в табл. 3.

Таблица 3

Способ получения глазури	Содержание соли (%)	
	Глазурь	Промывочная вода
Глазурь снята через 1 минуту после погружения рыбы в воду	0,78	0,028
Глазурь снята с той же рыбы после вторичного погружения ее в воду на 1 минуту	0,48	0,033
Глазурь снята через 2 минуты после погружения рыбы в воду	1,86	0,037

Большая соленость глазури по сравнению с промывочной водой объясняется проникновением рассола с поверхности рыбы в капилляры, образующиеся между кристаллами льда [6].

Промывка рыбы с применением щеток значительно эффективнее, чем промывка при перемешивании и промывка струей воды. Через 7 секунд промывки с протиранием поверхности рыбы щеткой количество соли, оставшейся в чешуйчатом покрове, было значительно меньше (в 1,3—1,6 раза), чем при промывке струей воды или путем перемешивания в течение 30 секунд. В кожном покрове при протирании поверхности рыбы щеткой остаток соли был также меньше, чем в других случаях. Из этого следует, что применение щеток позволяет значительно сократить срок промывки рыбы, по сравнению с другими способами. При этом, если промывать рыбу водой температурой 0° , то отепления рыбы почти не происходит и рыбу после промывки без дополнительного замораживания можно сразу подвергать глазировке.

По опытам ВНИХИ [5], при погружении мороженой рыбы температурой -10° в холодную воду ($1-2^{\circ}$) на рыбе через 15—30 секунд образуется слой глазури, составляющий $\sim 1,5\%$ к весу рыбы; при температуре рыбы -18° слой глазури составляет до $5,5\%$ к весу рыбы.

В наших опытах мороженная рыба, промытая в течение 15 секунд с протиранием поверхности щеткой, при последующем погружении в холодную воду ($0,5-1^{\circ}$) также покрывалась ледяной корочкой. Данные этих опытов приводятся в табл. 4.

Таблица 4

Номера опытов	Продолжительность выдерживания рыбы в воде (в сек.)	Толщина слоя глазури (в мм)	Вес глазури в % от веса рыбы
1	30	0,4	1,8
2	60	0,6	3,0
3	90	0,7—0,8	4,1

Как видно из табл. 4, поверхность рыбы при промывке прогревается незначительно и на ней образуется достаточный слой глазури. Только на плавниках глазури образуется слабо, так как при промывке они успевают несколько оттаять.

На основании проведенных опытов можно сделать следующие выводы:

1. Для промывки рыбы рассольного замораживания следует применять воду температурой 0° .
2. Промывка циркулирующей холодной водой с протиранием поверхности рыбы щетками обеспечивает быстрое отмывание соли при весьма незначительном прогревании рыбы.
3. При промывке рыбы с применением щеток возможна немедленная глазировка рыбы погружением ее в воду температурой $\sim 0^{\circ}$. При выдерживании промытой рыбы в воде в течение 60—90 секунд образуется слой глазури, составляющий 3—4% к весу рыбы.

Опыты промывки рыбы путем электродиализа

Промывка рыбы путем электродиализа возможна по тому же принципу, на котором основан метод электрохимического обессоливания воды [6, 11].

Для удаления соли из воды применяют сосуд с двумя полупроницаемыми перегородками, расположенными между электродами. Пространство в середине сосуда между перегородками заполняется очищае-

мой водой, из которой под действием тока соль переходит в анодную и катодную камеры, прилегающие к электродам.

Представим себе, что в среднее пространство описанного сосуда, заполненное водой, помещена рыба, замороженная в рассоле (рис. 1).

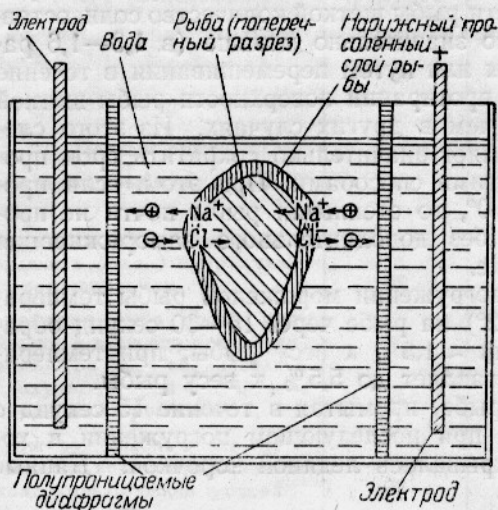


Рис. 1. Схема движения ионов в наружных слоях рыбы и в воде под действием электрического тока. Кругами обозначены ионы воды.

Катодное и анодное пространства заполнены также водой. При пропускании постоянного электрического тока анионы во всей системе будут двигаться к катоду, катионы к аноду. Так как ток в растворе переносится всеми ионами, то наряду с другими ионами к электродам будут двигаться ионы Na и Cl из поверхностных слоев рыбы и в результате соль из рыбы будет извлекаться.

Снижение концентрации Cl и Na в поверхностных слоях рыбы и опреснение рыбы будут, очевидно, зависеть от подвижности ионов в рыбе и в воде, градиента напряжения, силы тока, температуры рыбы и воды, а также от соотношения концентраций ионов Na и Cl в рыбе и воде.

Прежде чем приступить к опытам с рыбой, были проведены предварительные опыты по обессоливанию особым образом приготовленных бумажных образцов.

Узкие полоски обыкновенной писчей бумаги погружали в горячий 2—3%-ный раствор агара на 20—30 минут, затем охлаждали и выдерживали несколько часов в 1—2%-ном растворе поваренной соли.

Непосредственно перед промывкой пропитанные агаром листы бумаги извлекали из солевого раствора и с обеих сторон покрывали сухой чистой бумагой. Из приготовленных таким образом образцов вырезали полоски строго определенного размера. Полоски обертывали вокруг стеклянного стаканчика (бюксы) или пластины и закрепляли ниткой. Бюксу или пластину предварительно обертывали несколькими слоями обычной бумаги (рис. 2).

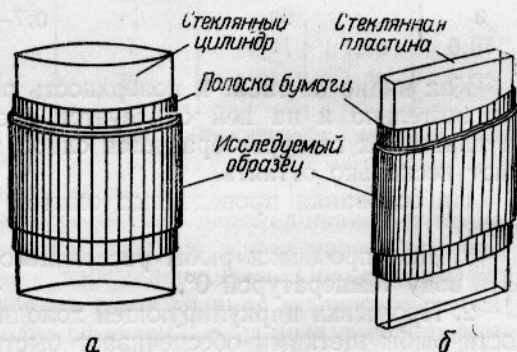


Рис. 2. Заготовка образцов бумаги для исследования:

- а — образец бумаги на цилиндре;
- б — образец бумаги на пластине.

Заготовленные образцы опускали в сосуд для электролиза, заполненный водопроводной водой (количество воды учитывалось) и подвергались воздействию постоянного электрического тока; контрольные образцы выдерживались в сосуде с водой без воздействия тока (рис. 3).

Для электрохимической промывки применялся стеклянный сосуд с диафрагмами из плотного картона. Расстояние между электродами со-

ставляло 5 см. Электроды представляли угольные пластины, соединенные с источником постоянного тока (кенатронный выпрямитель, включенный в сеть переменного тока).

После экспозиции в воде образцы, а также и вода, в которой они промывались, исследовались на содержание соли.

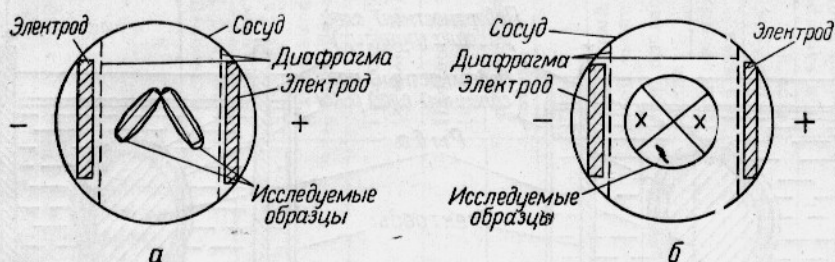


Рис. 3. Схема расположения бумажных образцов при электрохимической промывке:

а — образцы бумаги, навитые на пластины; б — образцы бумаги, навитые на цилиндр.

Опыты с бумагой, пропитанной агаром и соевым раствором, показали полную возможность извлечения соли из коллоидной массы электрохимическим способом. При этом было найдено, что выщелачивание соли происходит независимо от расположения образцов по отношению к электродам и от количества образцов, находящихся между электродами.

Для опытов по электрохимической промывке брали рыбу, замороженную в рассоле так же, как для вышеописанных опытов.

Для промывки применялся стеклянный сосуд диаметром 8 см. Угольные электроды устанавливали на расстоянии 5 см один от другого. Каждый электрод был обернут несколькими слоями обычной бумаги для предохранения от непосредственного контакта с рыбой, а также для предупреждения смешивания воды, находящейся в электродных зонах, с остальной массой ее во время промывки.

Перед промывкой каждую рыбу ополаскивали 2 раза, погружая в сосуд с водой, затем собственно промывали с применением электрического тока или без него (контроль). Для этого рыбу помещали в сосуд на определенную глубину и выдерживали в воде определенный срок. Температура промывочной воды была около 0°.

Рыбок по окончании промывки устанавливали на некоторое время в наклонном положении для стекания излишней воды. Затем с боковой поверхности рыбок (с определенной площади) отбирали пробы чешуйчатого покрова, кожи и подкожного слоя ткани толщиной 3 мм и определяли в них содержание соли. В промывочной воде также определялась соленость до и после промывки.

Вначале проводились ориентировочные опыты электродиализа с применением полупроницаемых диафрагм и без диафрагм. В обоих случаях результат промывки оказался одинаковым, а потому во всех последующих опытах диафрагмы не применялись.

Опыты показали, что ополаскивание рыбы в воде после рассольного замораживания хотя и способствует уменьшению соли на поверхности рыбы, однако тонкий слой рассола, прилегающий непосредственно к поверхностным тканям, остается. Оказалось, что этот тонкий концентрированный слой рассола при электрической промывке рыбы весьма существенно задерживает переход соли из поверхностных слоев рыбы в воду. При наличии тончайшего слоя концентрированного рассола на

поверхности рыбы кратковременное влияние электрического поля сводится на нет (рис. 4). В этом случае с поверхности рыбы, обращенной к положительному электроду, Cl' переходит в раствор, а с поверхности рыбы, обращенной к отрицательному электроду, Cl' , наоборот, переходит из внешнего солевого слоя в рыбу.

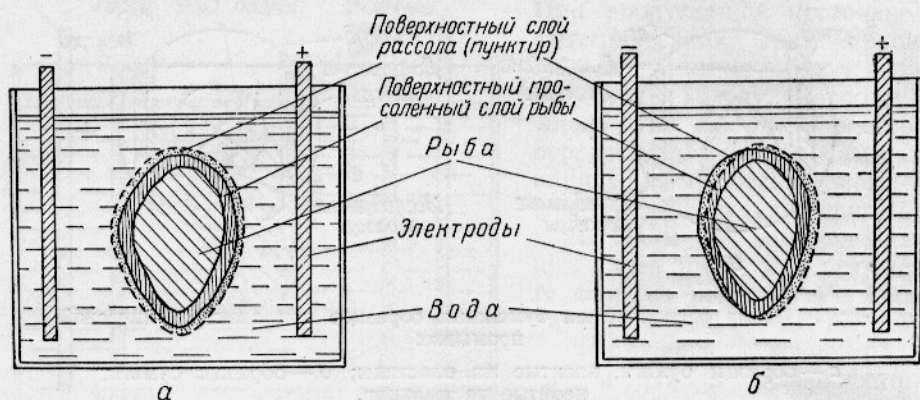


Рис. 4. Схема изменения положения поверхностной рассольной пленки при электрохимической промывке рыбы:

а — начальное положение поверхностной пленки (считая по Cl'); б — конечное положение поверхностной пленки (считая по Cl').

Таким образом, количество Cl' , переместившееся с поверхности рыбы в воду со стороны положительного электрода, полностью компенсируется обратным переходом Cl' из рассольного слоя в рыбу со стороны отрицательного электрода.

Поэтому при последующих опытах уделялось особое внимание предварительной промывке рыбы. Результаты опытов приводятся в табл. 5.

Таблица 5

Номера опытов	Объект исследования	Температура воды (в °C)	Длительность промывки без тока (в сек.)	Длительность промывки с электротоком (в сек.)	Градиент напряжения (в вольт/см)	Плотность тока (в мА/см ²)	Содержание соли в рыбе (в %)			Количество соли, выделившееся из рыбы (в мг)			
							чешуйчатый покров	кожа	подкожный слой ткани	при ополаскивании	при промывке без тока	перешло в глазурь	при электрохимической промывке
1	Свежая рыба (до замораживания)	—	—	—	—	—	0,1	0,29	0,09	—	—	—	—
2	Рыба после замораживания (непромывая)	—	—	—	—	—	1,70	1,15	0,42	—	—	—	—
3	Рыба промывалась в воде при непрерывном энергичном помешивании . .	20	120	—	—	—	0,74	0,86	0,37	48	96	—	144

Номера опытов	Способ промывки рыбы	Температура воды (в °C)	Длительность промывки без тока (в сек.)	Длительность промывки с электротоком (в сек.)	Градиент напряжения (в вольт/см)	Плотность тока (в мА/см²)	Содержание соли в рыбе (в %)			Количество соли, выделавшейся из рыбы (в мг)				Всего
							чешуйчатый покров	кожа	подкожный слой ткани	при ополаскивании	при промывке без тока	перешло в глазурь	при электрохимической промывке	
4	Рыба промывалась в воде при непрерывном энергичном помешивании . .	0	60	—	—	—	0,88	0,75	0,38	59	69	—	—	128
5	Рыба после ополаскивания промыта в воде без помешивания, затем глазурь снята и рыба промыта электрохимически .	1	60	60	25	15	0,58	0,52	0,24	46	67	27	75	215
6	Рыба после ополаскивания промыта в воде с применением щетки, затем промыта электрохимически .	2	60	120	25	15	0,33	0,53	0,22	43	64	—	84	191
7	Рыба после ополаскивания промыта в воде с применением щетки, затем промыта электрохимически .	2	60	150	25	15	0,25	0,42	0,18	48	69	—	96	213

В табл. 6 показано остаточное содержание соли в рыбе после электрохимической промывки в разных условиях, выраженное в процентах от начального содержания соли в замороженной рыбе.

Таблица 6

Объект исследования	Длительность промывки			
	60 сек. без тока и 60 сек. с электротоком	60 сек. без тока и 120 сек. с электротоком	60 сек. без тока и 150 сек. с электротоком	120 сек. без тока при +16°
Чешуйчатый покров . .	34,2	19,4	14,7	43,5
Кожа	45,4	46,2	36,6	75,0
Подкожный слой ткани толщиной 3 мм . . .	57,2	52,4	43,0	88,0

Данные табл. 5 и 6 показывают, что электрохимическая промывка мороженой рыбы при условии предварительного удаления поверхностного солевого слоя является достаточно эффективной. При этом содер-

жание соли уменьшается как в чешуйчатом покрове, так и в коже и подкожном слое ткани.

Предлагаемый способ промывки рыбы

Результаты проведенных опытов позволяют наметить следующий способ промывки мороженой рыбы.

Промывка рыбы должна включать две операции:

1) Предварительное промывание рыбы в проточной холодной воде температурой 0° при протираании поверхности рыбы вращающимися войлочными щетками. Длительность этой операции должна быть 7—10 секунд. В результате такой промывки основная масса соли с поверхности рыбы будет удалена, но соль, поглощенная поверхностными тканями рыбы, не успеет перейти в воду.

2) Электрохимическое промывание рыбы в проточной воде температурой 0° . Градиенты напряжения между электродами должны быть 15—20 вольт/см, длительность операции, в зависимости от вида рыбы, 40—60 секунд. В результате такой промывки будет уменьшаться содержание соли в поверхностных слоях рыбы.

Расчет электрохимической промывки. В литературе нет данных о подвижности ионов в тканях рыбы, а потому ориентировочный расчет мощности и тепловыделения при электрохимической промывке мороженой рыбы может быть сделан, исходя из данных о диффузии в студнях и воде.

Известно, что коэффициент диффузии в студнях ниже, чем в воде. Уже в желатиновые студни с концентрацией более 2% соль диффундирует замедленно [10]. При диффузии в более концентрированные студни коэффициент диффузии электролитов снижается весьма заметно по сравнению с чистой водой. В 10%-ном желатиновом студне коэффициент диффузии уменьшается на 50%, а в 30%-ном студне — на 90% [8]. Для диффузии в рыбе нужно ожидать не меньшего снижения коэффициента диффузии, чем для 30%-ного студня желатины.

Действительно, в опытах с пятнистой сельдью (*clupanodon punctatus*) коэффициент диффузии соли найден равным: $D = 0,108 \text{ см}^2/\text{сутки}$, или $0,125 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек.}$ [13].

Принимая температурный коэффициент диффузии равным 0,0277 при температуре рыбы около -10° , будем иметь:

$$D = \frac{1}{1+0,775} \cdot 0,125 \cdot 10^{-5} = 0,0705 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек.}$$

По Нернсту (12), коэффициент диффузии связан с подвижностью ионов соотношением:

$$\frac{1}{D} = \left(\frac{1}{u} + \frac{1}{v} \right) \frac{F}{2RT},$$

где: D — коэффициент диффузии;

u — подвижность катиона;

v — подвижность аниона;

F — фарадей (96500);

R — газовая постоянная;

T — абсолютная температура.

Отсюда имеем:

$$\frac{1}{u} + \frac{1}{v} = \frac{2RT}{DF} = \frac{2 \cdot 8,313 \cdot 263}{0,0705 \cdot 10^{-5} \cdot 96500} = 0,64 \cdot 10^{-5} \text{ сек./вольт/см}$$

Условно принимая соотношение подвижностей Na и Cl в тканях рыбы при 0° таким же, как и в растворе, т. е. 0,5:1, будем иметь: $u = 2,35 \cdot 10^{-5} \text{ см. сек.}^{-1} \cdot \text{вольт}^{-1}$ и $v = 4,7 \cdot 10^{-5} \text{ см. сек.}^{-1} \cdot \text{вольт}^{-1}$.

Определим затрату мощности на собственно электрохимическую промывку. Из табл. 6 видно, что начальная соленость чешуйчатого покрова рыбы после предварительной промывки должна снизиться приблизительно вдвое, а соленость кожи — на 25—30%. Отсюда среднее содержание соли в поверхностной пленке мороженой рыбы (в слое толщиной 0,5 мм) после предварительной промывки должна быть не более 0,75%. Для практических целей будет вполне достаточно извлечь основную массу соли из поверхностного слоя рыбы толщиной около 0,4 мм. Примем градиент напряжения равным 15 вольт/см, тогда длительность воздействия тока, необходимая для перемещения Cl' на поверхность, определится:

$$\tau = \frac{0,04}{4,7 \cdot 10^{-5} \cdot 15} = 60 \text{ секунд.}$$

За это время Cl' в воде (при 0°) переместится на $4,3 \cdot 10^{-4} \cdot 15 \times 60 \approx 4$ мм. Количество Cl' , содержащееся в 1 см^2 поверхностного слоя рыбы толщиной 0,4 мм, будет равняться $G = 1 \cdot 0,4 \cdot 0,0075 \times \frac{35,5}{58,5} \cdot 1000 \approx 0,18$ мг.

По закону Фарадея количество выделяемого током вещества будет равно:

$$G = k \cdot i \cdot \tau,$$

где: G — количество выделяемого вещества в мг;

k — электрохимический эквивалент;

i — сила тока в амперах;

τ — время в секундах.

Отсюда потребная плотность тока будет равна:

$$i = \frac{G}{k\tau} = \frac{0,18}{0,368 \cdot 60} = 0,0082 \text{ А/см}^2.$$

Наибольшая затрата мощности при электрохимической промывке мороженой рыбы будет, очевидно, для рыбы плоской, обладающей относительно большой поверхностью (камбала, лещ и др.).

Для леща весом 2 кг, толщиной 5 см можно принять поверхность в среднем (считая с одной стороны тела) равной 500 см^2 .

Отсюда мощность, необходимая для выделения NaCl из 1 т леща, составит:

$$N = \frac{E \cdot i \cdot \tau \cdot 1000}{3600 \cdot 2 \cdot 1000} \approx \frac{15 \cdot 5 \cdot 0,0082 \cdot 500 \cdot 60 \cdot 1000}{3600 \cdot 2 \cdot 1000} \approx 2,56 \text{ квч/т}$$

Если учесть, что между электродами и рыбой должны быть зазоры по 0,5 см и что некоторая часть тока будет проходить помимо рыбы через воду, то следует принять

$$N = 2,56 \cdot \frac{6}{5} \cdot 1,2 \sim 3,7 \text{ квч/т,}$$

где: $\frac{6}{5}$ и 1,2 поправочные коэффициенты на зазоры между электродами и рыбой и потерю тока в воду. Количество соли, извлеченной при этом из поверхности рыбы, составит на каждый экземпляр:

$$G_c = 0,18 \cdot 500 \cdot 2 \cdot \frac{58,5}{35,5} \cdot 0,001 \approx 0,30 \text{ г, или на 1 тонну}$$

$$G_c = 0,30 \cdot \frac{1000}{2} \approx 150 \text{ г.}$$

Количество выделяемого тепла в теле рыбы при прохождении тока, определится по формуле:

$$Q = 0,24 \cdot e \cdot i \cdot \tau \cdot 10^{-3} \text{ калорий,}$$

где: Q — количество выделяемого тепла, в калориях;
 e — напряжение электрического тока, в вольтах;
 i — сила тока, в амперах;
 τ — время, в секундах.

В нашем случае на 1 кг рыбы выделится тепла:

$$Q = \frac{0,24 \cdot 15 \cdot 5 \cdot 0,0032 \cdot 500 \cdot 60 \cdot 10^{-3}}{2} \approx 2,3 \text{ ккал.}$$

Определим изменение температуры рыбы после электрохимической промывки.

По данным П. П. Лобзина [9], теплосодержание тощей рыбы при температуре -10° составляет, примерно, 75 ккал, а для жирной рыбы 60 ккал.

После электрохимической промывки в результате теплового действия тока содержание тепла в рыбе уменьшится на 2,3 ккал/кг и будет равняться: для тощей рыбы, примерно, 72,7 ккал/кг, для жирной рыбы — 57,7 ккал/кг. Следовательно, температура тела рыбы после промывки будет равняться:

у тощей рыбы	7,6°
у жирной рыбы	7,7°

Общее теплосодержание рыбы при этом уменьшится сравнительно с первоначальным:

а) для тощей рыбы на $\frac{2,3 \cdot 100}{75} \approx 3,1\%$;

б) для жирной рыбы на $\frac{2,3 \cdot 100}{60} = 3,8\%$.

Уменьшение содержания тепла и повышение температуры рыбы в процессе электрохимической промывки безусловно нежелательны и на практике могут оказаться выше определенных нами величин.

Применение гребенчатых электродов. Чтобы уменьшить затраты энергии и прогревание рыбы при электрохимической промывке, следует применять гребенчатые электроды.

Сущность этого способа состоит в следующем. Так как при рассольном замораживании просаливаются только поверхностные слои рыбы, то выгоднее воздействовать электрическим полем не на всю массу рыбы, а только на ее поверхность. Для этого нужно на поверхность

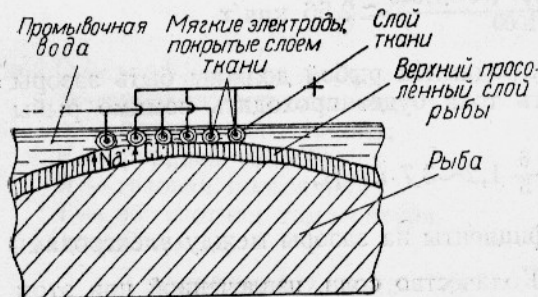


Рис. 5. Схема электрохимической промывки рыбы с применением гребенчатых электродов.

рыбы наложить мягкие электроды, например, проволочные, расположенные очень близко один к другому, но не соприкасающиеся (рис. 5). Электроды должны иметь тонкую тканевую оболочку; с одним полюсом должны быть соединены все четные электроды, с другим — нечетные. Если при замыкании тока рыба с наложенными электродами будет находиться в проточной воде, то Na и Cl из поверхностных

слоев рыбы будут перемещаться к электродам и уноситься промывочной водой.

В наших опытах были применены электроды, подобные изображенному на рис. 6. Так как расстояние между двумя соседними электродами в данном случае значительно менее, чем при расположении электродов с двух противоположных сторон рыбы, то и рабочее напряжение электрического тока потребуется соответственно меньшее. Именно, если при толщине рыбы в 5 см расстояние между обычными электродами будет 5,5 см, то в гребенчатых электродах нашего образца расстояние между двумя соседними электродами 0,3 см.

Во втором случае при том же градиенте напряжения потребуется в 16,7 раза меньшее напряжение электрического тока, чем в первом и расход энергии будет во столько же раз ниже. Учитывая, однако, что гребенчатые электроды должны быть размещены по всей поверхности рыбы, действительное снижение расхода энергии будет в 2 раза меньше, т. е. не в 16,7, а только в 8,3 раза. Соответствующей конструкцией проволочных электродов можно это отношение увеличить до 14—15 раз.

Нами были проведены опыты промывки мороженой рыбы с применением изготовленных нами гребенчатых электродов. Средние данные опытов приводятся в табл. 7.

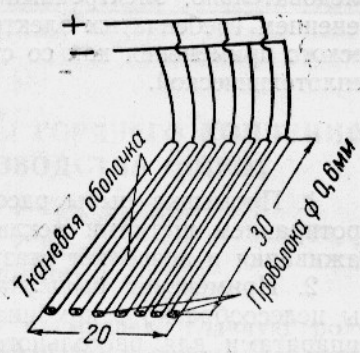


Рис. 6. Схема гребенчатого электрода, применявшегося для промывки рыбы (на рисунке не показаны прокладки из парафинированной бумаги между электродами).

Таблица 7

Номера вариантов	Способ промывки рыбы	Температура промывочной воды (в °C)	Длительность промывки без тока (в сек.)	Длительность промывки с электротоком (в сек.)	Градиент напряжения (в вольт/см)	Плотность электротока (в мА/см²)	Содержание соли в рыбе (в %)		
							чешуйчатый покров	кожа	подкожный слой ткани толщиной 3 мм
1	Мороженная рыба до промывки	—	—	—	—	—	4,17	2,70	0,45
2	Рыбу промывали с протиранием поверхности щеткой	0	30	—	—	—	1,31	1,30	0,32
3	Рыбу промывали с протиранием поверхности щеткой, затем электропромывкой с гребенчатыми электродами	0	7	30	20	9	1,13	0,89	0,30
4	То же	0	7	53	20	9	0,94	0,69	0,30

Опыты показали, что применение гребенчатых электродов достаточно эффективно и расход энергии в этом случае значительно ниже, чем при двух больших электродах.

Вследствие меньшей затраты энергии тепловыделение, обусловливаемое прохождением электрического тока, в нашем опыте оказалось весьма незначительным. Так, например, когда после 30-секундной про-

мывки рыба была опущена в воду температурой 0°, то через 60 секунд она оказалась покрытой слоем глазури толщиной 0,3—0,4 мм. Следовательно, электрохимическая промывка мороженой рыбы с применением гребенчатых электродов оказывается приемлимой для практического применения как со стороны энергетических затрат, так и с теплотехнической.

Выводы

1. Промывка рыбы рассольного замораживания в холодной воде с протиранием щетками исключает необходимость последующего подмораживания и позволяет глазировать рыбу сразу же после промывки.
2. Применение вышеуказанного способа промывки мороженой рыбы целесообразно в комбинации с механизированными конвейерными аппаратами для рассольного замораживания и должно способствовать повышению качества продукции.
3. Электрохимическая промывка рыбы позволяет извлечь основную массу соли из поверхностных слоев рыбы и может применяться при замораживании рыбы, предназначенной для очень длительного хранения.
4. Гребенчатые электроды при электрохимической промывке имеют большие преимущества перед обычными пластинчатыми электродами, и необходима конструкторская разработка их применительно к производственным условиям.
5. Положительный результат электрохимической промывки рыбы рассольного замораживания позволяет предположить, что данный метод может найти применение также и при отмочке соленой рыбы.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Березин Н. Т., Ускоряет ли тузлучный посол просаливание рыбы, «Рыбное хозяйство», № 11, 1948.
2. Глаголев В. Н., Холодильные установки, т. II, Пищепромиздат, 1936.
3. Гирш, Холодильная техника, Пищепромиздат, 1937.
4. Дюкло Т., Диффузия в жидкостях, ГОНТИ, 1939.
5. Замораживание и хранение мяса и рыбы. Сборник работ лаборатории холодильной технологии ВНИХИ, Пищепромиздат, 1940.
6. Зайцев Д. В., Опреснение воды, Стройиздат, 1948.
7. Казанский Л. и Хатунцев Н., О методах замораживания рыбы, «Холодильная техника», № 3, 1949.
8. Кульман А. Г., Физическая и коллоидная химия, Пищепромиздат, 1949.
9. Лобзин П. П., Физические свойства рыбы, Труды ВНИРО, т. XIII, 1940.
10. Песков Н. П. и Александрович Е. М., Курс коллоидной химии, Госхимиздат, 1948.
11. Шкроб, Водоподготовка, Госэнергоиздат, 1941.
12. Bull. of the Jap. Soc. of Scicut Fisheries, vol. 12, № 2, 1943 («Рыбное хозяйство», № 11, 1948).
13. Journ. of Fisher. Res. Bour. of Can, vol. VII, № 3, june 1947.