

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОПОСОЛА РЫБЫ

Канд. техн. наук В. Н. ПОДСЕВАЛОВ

Для ускорения просаливания мяса и рыбы был предложен новый способ посола с применением электрического тока.

Первые сведения об электропосоле появились в русской литературе в 1897 г. В опубликованной работе [2] рекомендовалось солить мясо в крепком растворе соли при воздействии электрического тока «средней силы». Продолжительность посола составляла 10—12 час. К сожалению, в статье не были указаны ни сила тока, ни температура процесса, ни соленость получаемого продукта.

В 1919 г. в Самаре инженер Терновский предложил метод электропосола рыбы и мяса. Президиум ВСНХ поддержал это предложение и отпустил средства для проведения работ в промышленном масштабе. С этой целью на барже была оборудована электрозасолочная станция с двумя динамомашинами постоянного тока. Опыты проводили в дубовых чанах емкостью 1—4 м<sup>3</sup>. Рыбу или мясо загружали в чан, заливали 20%-ным раствором соли и пропускали постоянный ток в 40—60 а при напряжении 6 в. Соленость продукта при продолжительности посола 1 сутки составляла в отдельных опытах 6—11%.

Проф. Ю. У. Балталон, ознакомившись с работой завода в 1919 г., сделал заключение о непригодности электрозасола, как не имеющего никаких преимуществ перед обычным посолом.

К. А. Киселевич [1], принимавший участие в электропосоле рыбы несколько позднее (в 1920 г.), когда метод был уже значительно усовершенствован, охарактеризовал электропосол с положительной стороны.

В 1935 г. опыты по электропосолу преимущественно с переменным током проводил П. Сурьмин в лаборатории Астрыбвтуса и на рыбозаводе имени Астраханского пролетариата. По его данным, скорость просаливания рыбы при электропосоле была больше, чем при обычном посоле [4].

В. С. Садиков [3] также характеризует электропосол с положительной стороны, отмечая быстроту процесса просаливания.

Ввиду противоречивых данных об электропосоле рыбы в КаспНИРО были проведены исследования по посолу рыбы с применением электрического тока. В этой работе, кроме автора, принимали участие сотрудники института А. Ф. Юркин, Н. П. Аралов и Крыницкая.

Рассмотрим процессы электролиза в жидкости (вдали от электродов) и электроосмотические явления, происходящие при посоле рыбы.

Известно, что ток через растворы электролитов переносится ионами растворенного вещества. Количество перенесенного вещества и количество перенесенного электричества прямо пропорциональны друг другу.

Если через какую-либо жидкостную цепь прошла 1 ф электричества, то вследствие непрерывности тока через любое поперечное сечение этой цепи прошел 1 *г-экв* ионов, независимо от концентрации растворенного вещества в данном месте жидкости.

Для различных солей число переноса зависит от концентрации раствора (табл. 1).

Таблица 1

Соль	Число переноса анионов при температуре 18° и концентрации									
	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2	3
KCl . . . . .	—	0,506	0,507	0,507	0,508	0,509	0,513	0,514	0,515	—
NaCl . . . . .	0,603	0,604	0,605	0,608	0,611	0,620	0,623	0,637	—	0,646

Если на пути тока находятся растворы разной концентрации, то ионы Cl будут перемещаться. Например, между двумя слоями насыщенного раствора NaCl находится слой очень малой концентрации NaCl (0,005 N), отделенный от первых двух перегородками, не задерживающими движение ионов (рис. 1). Через растворы прошла 1 ф

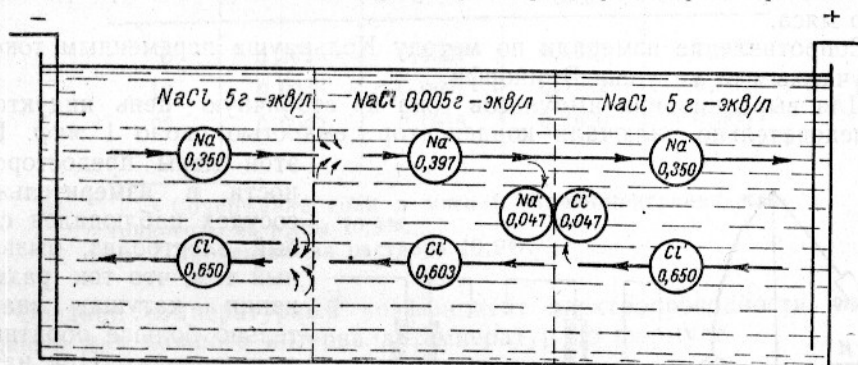


Рис. 1. Схема перемещения ионов хлора под влиянием электрического тока.

электричества. Пользуясь данными табл. 1, можно сказать, что в более концентрированном растворе поваренной соли к аноду передвинется 0,650 г-экв хлора, а в слабом растворе соли — только 0,603 г-экв. Это значит, что к катодной стороне среднего слоя (на рисунке — правой) подойдет больше ионов хлора, чем может от нее уйти, т. е. образуется их избыток; у анодной стороны раствор обеднеет ионами хлора на величину, равную разности чисел переноса, т. е. на  $0,650 - 0,603 = 0,047$  г-экв.

На катодной стороне накопится такое же количество ионов Na<sup>+</sup>, ушедших с анодной стороны. Cl<sup>-</sup> накапливается на границе соприкосновения растворов, со стороны насыщенного раствора, а Na<sup>+</sup> — со стороны слабого раствора. Разумеется, что Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> быстро соединятся в молекулы. Таким образом, накопится 0,047 г-экв соли на катодной стороне и исчезнет это количество соли — с анодной.

Если бы растворы не перемешивались конвекцией, то средний слой постепенно передвигался бы в сторону анода. При этом общее содержание соли в нем не изменялось бы.

Если в качестве среднего слоя используют мясо, то явление несколько изменяется (мы пока пренебрегаем присутствием других ионов в соках мяса, а также специфическим действием диафрагм на число переноса). В слое мяса, обращенном к катоду, будет накапливаться соль. При дальнейшем прохождении тока осолоненный слой мяса будет играть роль насыщенного раствора и осолонять следующий слой мяса и т. д. Граница повышенного содержания соли будет постепенно продвигаться в глубь куска. С катодной стороны опреснение, как уже

сказано, будет перемещаться в сторону анода, т. е. вне куска. Обедневшие солью и ставшие более легкими слои рассола будут вытесняться и заменяться свежими. Использование тока при посоле оказывается крайне низким: 1 ф переносит 1 г-экв ионов, из которых только 0,047 г-экв идет на увеличение солености мяса. Иными словами, 95,3% тока тратится бесполезно.

Соленость мяса, полученная путем диффузии, оказывается за то же время во много раз большей.

Так, кусок мяса под действием тока 200 ма солили в течение 6 час. При использовании тока на 5% он мог внести в мясо 0,13 г соли. Проникновение соли за счет диффузии за то же время составило около 4 г.

Таким образом, мы установили, что за счет чисто электролитических явлений большого ускорения посола не происходит.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ РЫБЫ

При посоле рыбы с помощью электротока происходят электроосмотические процессы, вычисление которых связано с электропроводностью мяса.

Сопротивление измеряли по методу Кольрауша переменным током, получаемым от катушки Румкорфа.

Для выравнивания импульсов тока во вторичную цепь индуктора последовательно включали конденсатор емкостью около 1 мкф. Без

этой меры предосторожности в измерительных сосудах наблюдался слабый электролиз, вызванный тем, что ток замыкания катушки значительно больше обратного полупериода. При наличии конденсатора разница в полупериодах сглаживалась и электролиза не наблюдалось. Общая схема включения приведена на рис. 2.

В качестве измерительного сосуда была использована трубка бюретки длиной около 6 см, к концам которой плотно через резиновые пробки пригоняли электроды (рис. 3). Испытуемый образец цилиндрической формы вставляли в трубку так, чтобы он заполнил трубку по диаметру,

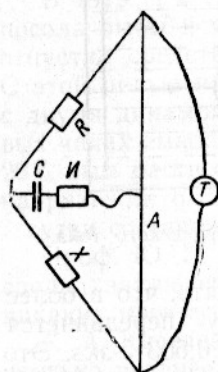


Рис. 2. Схема включения прибора при определении электропроводности рыбы:

А — реохорд; Т — телефон; И — индуктор; С — конденсатор; R — магазин сопротивлений; X — испытуемый образец рыбы.

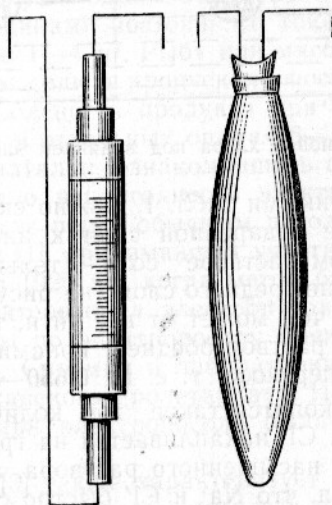


Рис. 3. Прибор для определения электропроводности рыбы.

и слегка сжимали его между электродами. На выступающие концы электродов, по направлению оси трубки, надевали резиновое кольцо. Длину трубки между электродами тщательно измеряли. После этого на весь прибор надевали оболочку из очень тонкой резины и в таком виде погружали его в водяной термостат, где выдерживали при температуре опыта 2 часа до начала измерения. Удельное сопротивление вычисляли по формуле

$$\rho = R \frac{S}{l}$$

а величину удельной электропроводности — по формуле

$$X = \frac{1}{\rho}$$

где:  $\rho$  — удельное сопротивление в  $ом \cdot см$ ;

$X$  — удельная электропроводность в обратных  $ом \cdot см$ ;

$R$  — измеренное сопротивление в  $ом$ ;

$S$  — площадь трубки в  $см^2$ ;

$l$  — длина трубки в  $см$ .

Данные по электропроводности свежего и соленого мяса сома, а также изотонического раствора соли, полученные опытным путем, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Температура в °	Электропроводность в обратных $ом \cdot см$			Отношение электропроводности рыбы и раствора
	свежего мяса	соленого мяса <sup>1</sup>	изотонического раствора соли <sup>2</sup>	
0	0,0025	0,0521	0,0905	0,576
12	0,0036	0,0697	0,1242	0,560
25	0,0049	0,0818	0,1620	0,505

<sup>1</sup> Содержание соли в мясе 9,5%, концентрация клеточного сока рыбы 10,9%.

<sup>2</sup> Концентрация раствора 10,9%.

Средний температурный коэффициент электропроводности, вычисленный для каждого интервала температур по формуле

$$\alpha_{t-t_1} = \frac{x_t - x_{t_1}}{t - t_1}$$

приведен в табл. 3.

Таблица 3

Интервал температур в °	Температурный коэффициент мяса	
	свежего	соленого (содержание соли 9,5%)
0—12	0,000091	0,00140
12—25	0,000088	0,00095

Из табл. 2 видно, что разница между электропроводностью мяса рыбы при разных температурах меньше, чем разница между электропроводностью рыбы и изотонического раствора соли. Поэтому можно предполагать, что ток в толще мяса рыбы проходит по иным законам, чем в свободном растворе, и числа переноса ионов натрия и хлора в рыбе будут другими, чем в растворе соли.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЫБЫ

Под электрокинетическим скачком потенциала понимают разность потенциалов, возникающую на границе твердой фазы и электролита. Эта разность потенциалов вызвана избирательной адсорбцией некоторых ионов поверхностью твердой фазы, которая вследствие этого приобретает заряд, соответствующий знаку заряда адсорбированных ионов.

Ионы противоположного знака, оставшиеся свободными в электролите, будут электростатически притянуты к заряженной поверхности и локализируются на небольшом ( $10^{-5}$ — $10^{-7}$  см) расстоянии от нее. Таким образом, создается двойной электрический слой, одна из обкладок которого неподвижно связана со стенкой, а другая находится в жидкости и удерживается около первой силами притяжения.

Ввиду того, что силы диффузии будут стремиться унести скопившиеся ионы от стенки и равномерно распределить их в жидкости, структура подвижного слоя будет как бы размытой, ионы будут занимать некоторое пространство (диффузный слой), причем плотность (густота расположения) ионов будет убывать по мере удаления от стенки. В процессе электролиза на двойной слой накладывается внешняя электродвижущая сила, вследствие чего подвижная обкладка двойного слоя притягивается к одному из полюсов и в своем движении к нему увлекает жидкость, находящуюся в порах.

Количественная сторона переноса определяется формулой Гельмгольца:

$$V = K \frac{\varphi i}{\eta x}$$

где:  $V$  — объем перенесенной жидкости в  $см^3/мин$ ;

$K$  — коэффициент, зависящий от диэлектрической постоянной жидкости;

$\varphi$  — электрокинетический потенциал в  $e$ ;

$i$  — сила тока в  $a$ ;

$x$  — электропроводность жидкости в обратных  $ом \cdot см$ ;

$\eta$  — вязкость раствора в сантипуазах.

Величина переноса пропорциональна электрокинетическому потенциалу и силе тока и обратно пропорциональна вязкости и электропроводности жидкости.

Для измерения переноса жидкости в мясе рыбы был построен прибор, изображенный на рис. 4. Мясо рыбы, зажатое между целлулоидными сеточками, помещают в стеклянную трубку, снабженную боковым отводом. Нижняя сеточка лежит на резиновой втулке. Ток подводится через электроды, представляющие собой медную проволоку в растворе хлорной меди. Соединительная трубка может быть зажата пружинным зажимом — в таком виде нижний электрод разобщен с прибором.

Перед началом опыта весь прибор наполняют нужным раствором, который засасывается также в соединительный сифон. После этого открывают нижний зажим и пропускают ток. Так как электроды достаточно удалены от диафрагмы, ионы меди не попадают на нее во время опыта. Перенос воды определяют по изменению столбика жидкости в капилляре. Для устранения ошибки, могущей произойти от изменения

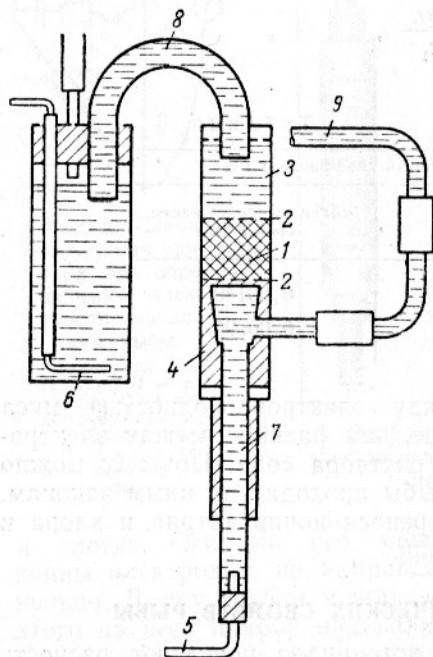


Рис. 4. Прибор для измерения переноса жидкости в мясе рыбы:

1—исследуемый образец рыбы; 2—сеточки; 3—трубка; 4—втулка; 5, 6—электроды; 7—соединительная трубка; 8—сифон; 9—капилляр.

температуры в нижней части прибора, направление тока меняют через каждые 10 мин., измеряя количество воды, прошедшей через образец за это время. Вследствие переноса воды объем жидкости в капиллярной трубке прибора то увеличивается, то уменьшается.

Измерение производят 10—12 раз при различных направлениях тока.

В табл. 4 приведены данные по переносу раствора соли через различные образцы рыбы при температуре 25°.

Таблица 4

Объект исследования	Концентрация раствора в %	Ток в <i>ма</i>	Продолжительность действия тока в мин.	Перенос жидкости в <i>см</i> <sup>3</sup>
Свежее мясо . . . . .	0,5	10	10	0,0101
	2,5	10	10	0,0062
	5	10	10	0,0033
	10	10	10	0,0012
	13	20	5	—
Слабосоленое мясо . . . . .	26	20	10	0,0034
	13	20	5	0,0014
Соленое мясо . . . . .	26	20	5	0,0017
	26	20	10	0,0002
Кожа сома свежая . . . . .	0,5	10	10	0,0085

Перенос жидкости ясно выражен только в слабых растворах соли. При концентрации ее более 10% и в свежем мясе переноса жидкости почти не наблюдалось. Соленое мясо, в противоположность свежему, заряжено положительно. Поэтому перенос происходит преимущественно в сторону анода. Кожа сома заряжена отрицательно — жидкость в коже движется к катоду.

На основании данных табл. 4 можно подсчитать количество соли, вносимой в кусок рыбы током 200 *ма* за 6 час.

Для растворов различной концентрации это количество будет следующим:

Концентрация соли в % . . . . .	0,5	2,5	5	10	26
Перенесено соли в г . . . . .	0,036	0,11	0,120	0,090	0,270

Как видно из этих цифр, количество соли, вносимой в рыбу, очень мало и составляет 7—8% количества соли, проникающей в рыбу за то же время вследствие диффузии.

При таких малых величинах переноса раствора соли нет смысла вычислять электрокинетический потенциал, так как ошибка опыта может оказаться больше найденной величины.

#### ПОСОЛ РЫБЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

Для выяснения влияния переменного тока на скорость проникновения соли в мясо рыбы кусочки сома определенного размера солили в насыщенном растворе соли и выдерживали в нем от 1 до 6 час. Контрольные опыты проводили в тех же условиях, но без тока.

Каждый кусочек рыбы (цилиндрической формы, диаметром около 4,7 *см* и толщиной 1,5 *см*) вставляли как пробку в стеклянную трубку, которую опускали в стакан. Электроды представляли собой плоские

спирали из железной проволоки. Во время опытов определенную температуру раствора соли ( $22^{\circ}$ ) поддерживали путем прибавления охлажденного на льду рассола и перемешивания жидкости во внешнем и внутреннем стаканах. Отношение количества раствора к весу рыбы составляло примерно 30 : 1.

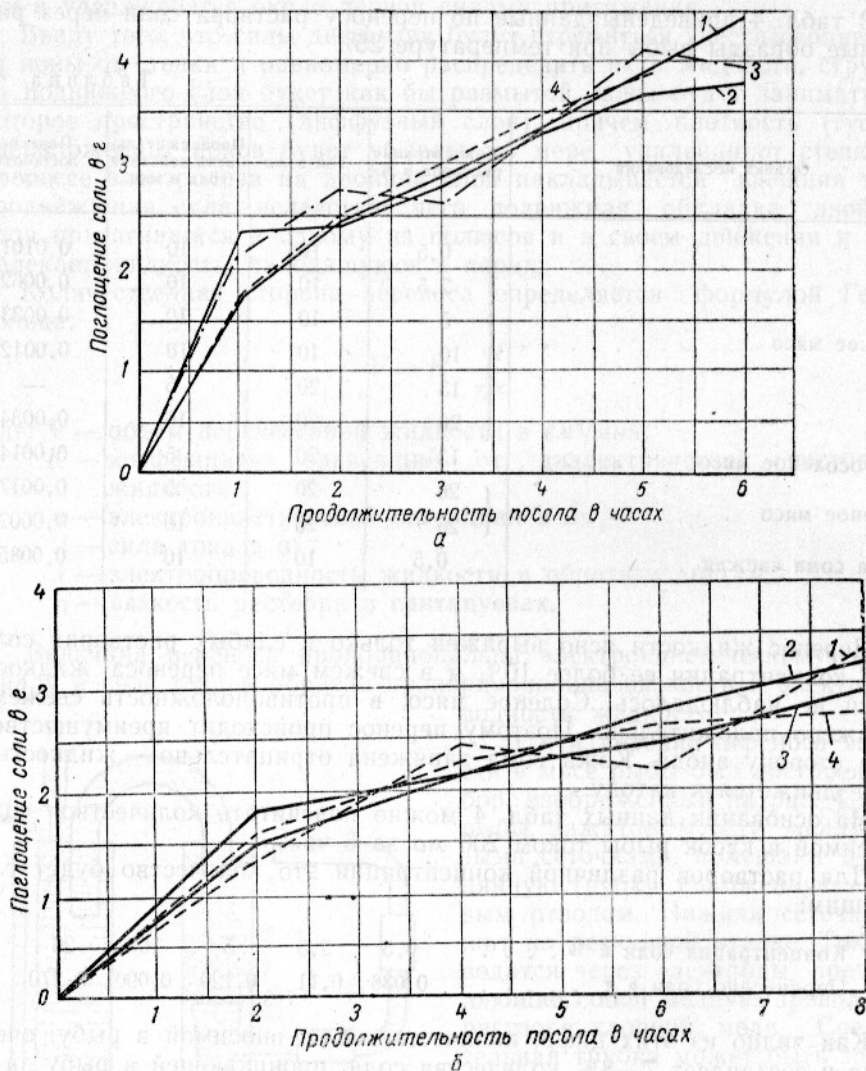


Рис. 5. График посола мяса сома при температуре  $22^{\circ}$ :

а—в насыщенном растворе: 1—без тока; 2—с током 200 ма; 3—с током 150 ма; 4—с током 300 ма; б—в растворе с концентрацией соли 18%: 1, 2—с током; 3, 4—без тока.

В первой серии опытов испытывали влияние на скорость посола тока силой 200 ма (плотность тока  $120 \text{ а/м}^2$  образца рыбы) и 300 ма (плотность тока  $180 \text{ а/м}^2$ ).

Результаты опытов, приведенные на рис. 5, свидетельствуют о том, что заметного ускорения просаливания кусочков рыбы в этом случае не наблюдается.

Вторая серия опытов с переменным током была поставлена при концентрации раствора соли 12 и 18%. Так же, как и в предыдущем случае, результаты получились отрицательные: ускорения просаливания рыбы по сравнению с обычным посолом не наблюдалось.

Третья серия опытов была проведена для выяснения влияния температуры на скорость посола рыбы. Переменный ток силой 200 *ма* пропустили через 18%-ный раствор соли при разной температуре. Продолжительность посола 4 часа.

Результаты опытов (табл. 5) свидетельствуют, что ускорение процесса посола рыбы при повышении температуры не наблюдается.

Таблица 5

Способ посола	Содержание соли в рыбе при температуре посола в °			
	0		22	
	в %	в г	в %	в г
С током . . . . .	2,60	1,14	5,77	2,44
	2,21	1,10	4,37	2,13
Без тока . . . . .	2,82	1,23	4,96	2,17
	2,67	1,12	4,63	2,30

### ПОСОЛ РЫБЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОСТОЯННОГО ТОКА

В опытах с постоянным током электроды были вынесены в отдельные сосуды с рассолом, а к электролизерам ток подводили посредством сифонов, наполненных рассолом. Солили куски мяса севрюги и белуги. Влияние крепости раствора соли выясняли путем посола рыбы в рассоле с концентрацией соли 12, 18 и 24% в течение 4 час.

Для выяснения влияния температуры рыбу в течение 4 час. солили в рассоле с концентрацией соли 24% при 0 и 20°. Заметной разницы в скорости просаливания при этом не обнаружено.

Результаты опытов по посолу рыбы с применением постоянного тока и без него приведены в табл. 6 и 7.

Таблица 6

Сила тока в <i>ма</i>	Напряжение тока в <i>в</i>	Содержание соли в %	Содержание влаги в %	Продолжи- тельность посо- ла в час.
Белуга				
150	25	10,06	64,91	6
0	0	13,07	63,53	6
175	37	13,26	64,74	6
0	0	11,78	65,05	6
200	49	12,98	65,47	6
0	0	8,67	70,03	6
300	44	11,70	66,90	5
0	0	11,17	67,65	5
500	60	11,42	68,96	5
0	0	12,39	66,33	5
300	45	12,57	66,18	5
0	0	11,48	66,28	5
300	43	11,55	67,74	5
0	0	12,77	56,16	5



Сила тока в ма	Напряжение тока в в	Содержание соли в %	Содержание влаги в %	Продолжи- тельность по- сола в час.
Севрюга				
150	—	3,71	72,36	1,75
150	—	3,68	72,63	
0	—	4,07	71,73	
0	—	3,66	72,03	
150	—	4,12	71,67	4
150	—	5,34	70,81	
0	—	4,75	71,47	
0	—	4,95	71,16	
150	—	7,87	68,84	6
150	—	6,76	68,97	
0	—	6,45	70,38	
0	—	6,56	66,90	
150	—	7,98	70,17	8
150	—	10,15	66,85	
0	—	8,12	68,20	
0	—	7,72	69,60	
150	—	8,71	—	12
150	—	8,33	—	
0	—	7,84	—	
0	—	8,21	—	

Примечание. Опыты проводили в рассоле концентрацией 24% и температурой 20°.

Таблица 7

Сила тока в ма	Содержание соли и влаги в рыбе в % при продолжительности опыта 4 часа и концентрации рассола в %			
	12		18	
	соль	влага	соль	влага
150	2,87	76,68	4,06	75,28
150	2,97	75,86	4,78	74,30
0	2,62	75,84	4,45	74,18
0	3,02	75,67	4,21	74,38

Из приведенных данных видно, что при посоле белуги в течение 5—6 час. в одних случаях под действием электрического тока процесс ускорялся, а в других — замедлялся. При посоле севрюги в течение 4 час. ускорения процесса достигнуто не было.

## ВЫВОДЫ

1. Применение переменного тока не ускоряет процесса просаливания рыбы.

2. Применение постоянного тока несколько ускоряет проникновение соли в мясо рыбы, но это ускорение настолько мало, что при организации посола с применением электротoka расходы на специальное оборудование и электроэнергию не окупятся выгодами от ускорения процесса посола рыбы.

## ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Киселевич К. А., Опыты электролитического посола рыбы и мяса, Труды Астраханской ихтиологической лаборатории, т. V, вып. 1, 1923.
2. Консервирование питательных веществ по способам гг. Пинто и Кюн, «Вестник рыбопромышленности», 1897, № 4.
3. Садиков В. С., Курс биологической химии, изд. Кубуч, Ленинград, 1935.
4. Сурьмин П., Опыт электропосола рыбы, «Рыбное хозяйство СССР», 1936, № 8.