

НАРОДНЫЙ КОМИССАРИАТ РЫБНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР
PEOPLE'S COMMISSARIAT OF FISHERIES OF THE USSR

ТРУДЫ ВСЕСОЮЗНОГО
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО
ИНСТИТУТА
МОРСКОГО РЫБНОГО ХОЗЯЙСТВА
И ОКЕАНОГРАФИИ,
ТОМ XIII

TRANSACTIONS OF THE
INSTITUTE OF MARINE
FISHERIES AND OCEANOGRAPHY
OF THE USSR
VOL. XIII

**СБОРНИК РАБОТ
ПО ХОЛОДИЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ
РЫБНЫХ ПРОДУКТОВ**

**PAPERS
ON THE REFRIGERATION
OF FISH PRODUCTS**



ПИЩЕПРОМИЗДАТ

МОСКВА

1940

ЛЕНИНГРАД

НАРОДНЫЙ КОМИССАРИАТ РЫБНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР
PEOPLE'S COMMISSARIAT OF FISHERIES OF THE USSR

ТРУДЫ ВСЕСОЮЗНОГО
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО
ИНСТИТУТА МОРСКОГО РЫБНОГО
ХОЗЯЙСТВА И ОКЕАНОГРАФИИ
т. XIII

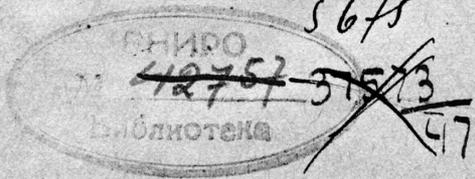
TRANSACTIONS
OF THE INSTITUTE OF MARINE
FISHERIES AND OCEANOGRAPHY
OF THE USSR
Vol. XIII

СБОРНИК РАБОТ
ПО ХОЛОДИЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ
РЫБНЫХ ПРОДУКТОВ

☆

PAPERS ON THE REFRIGERATION
OF FISH PRODUCTS

Проверено 1957 г.



ПИЩЕПРОМИЗДАТ

МОСКВА

1940

ЛЕНИНГРАД

R

Спец. редактор *проф. Ф. С. Касаткин*
Сдано в набор 9/1—39 г.
Индекс Изд-ва ППИ—11—3
 $\frac{1}{16}$ 72×110
9 $\frac{1}{2}$ печ. л. Учет. авт. 16,02 лист.
Уполн. Мособлгорлита № Б—56

Техред. *Н. Г. Кошелев*
Подписано к печ. 4/II—40 г.
№ Изд-ва 17
69290 зн. в 1 печ. л.
14,5 авт. л.
Заказ тип. 189
Тираж 1.000

ПРЕДИСЛОВИЕ

Работы, напечатанные в настоящем сборнике, выполнены в холодильной лаборатории Всесоюзного научно-исследовательского института рыбной промышленности (ВНИИРП) под моим руководством и участием в период с 1933 по 1935 г. включительно. Они касаются основных вопросов, интересовавших в то время рыбную промышленность и оставшихся актуальными до настоящего времени, а именно— физических свойств рыбы, транспорта и хранения охлажденной рыбы, производства охлажденного рыбного филе и др.

Первые работы по изучению физических свойств пищевых продуктов с точки зрения холодильной технологии были выполнены в нашем Союзе в 1930 г. в организованной мною холодильной лаборатории Института народного хозяйства им. Плеханова; была определена теплопроводность говяжьего мяса, рыбы, птицы. В ВНИИРПе изучение физических свойств (главным образом, с точки зрения методической) охватило более широкий круг вопросов, а именно: определение удельного веса, теплоемкости, температуропроводности, консистенции рыбы и ее мяса и др. и не только в охлажденном, но и замороженном состоянии.

Изучение производилось в динамическом разрезе, т. е. исследовались изменения указанных выше коэффициентов под влиянием изменения температурного фактора.

Следующий цикл работ касается вопроса о хранении и транспортировке охлажденной рыбы во льду. Несмотря на то, что упаковка рыбы в лед практикуется давно, самый процесс охлаждения и хранения рыбы во льду является мало изученным, так же как и процессы, происходящие в это время в рыбе. То же надо сказать о продолжительности хранения различных видов рыб в охлажденном состоянии.

Первая работа из этого цикла (Озолинг В. Х., Охлаждение рыбы в дробленном льду) напечатана в «Трудах ВНИРО», т. VI. В ней излагаются результаты исследования тепловых процессов во льду и рыбе во время охлаждения последней. Работа «К вопросу об изменениях в рыбе во время хранения во льду» дополняет вышеуказанную работу изучением тепловых процессов во время хранения рыбы во льду, а также изучением изменения величины рН в качестве фактора, определяющего степень свежести рыбы.

В связи с проектировкой Оранжевого комбината была поставлена и выполнена работа «Влияние подмораживания на свойства рыбы»; она должна была выяснить, какие температуры рассола могут быть использованы для охлаждения рыбы на рассольных конвейерах, чтобы они не влияли отрицательно на качество рыбы в том случае, если она отправляется в центры потребления в охлажденном виде.

Снабжение потребителя охлажденной рыбой высокого качества требует применения таких способов хранения, которые давали бы возможность удлинить сроки хранения охлажденной рыбы и тем самым облегчить маневрирование ею. Для разрешения этих вопросов нами были поставлены две работы по изучению свойств антисептического льда и его применения при перевозке охлажденной рыбы («Опытная перевозка охлажденной рыбы в антисептическом льду из Ростова на Дону в Москву», не вошедшая в данный сборник, и «Хранение рыбы в антисептическом льду»). Последняя из них доказала

ценные антисептические свойства указанного льда (с гипохлоритом кальция) и возможность удлинения сроков хранения охлажденной рыбы (судака, сазана, леща) почти в два раза.

Третий цикл работ имел в виду изучение некоторых моментов в производстве охлажденного рыбного филе. Существует совершенно необоснованное мнение, что рыба является менее стойким продуктом во время хранения, чем, например, мясо млекопитающих. Такое представление о свойствах мяса рыб появилось в результате неправильного обращения с рыбой во время хранения, т. е. без учета специфических ее особенностей, связанных с той средой, в которой рыба обитает. Если учесть эти обстоятельства и подвергнуть рыбу соответствующей обработке, то она по своей стойкости при хранении несколько не будет уступать мясу млекопитающих.

Исходя из этой точки зрения, нами были подвергнуты исследованию три метода удлинения сроков хранения рыбного филе: 1) обработка филе закрепительной жидкостью — растворами хлористого натрия; 2) хлорными препаратами; 3) получение на филе корочки подсушивания. Как видно, все три метода имеют в виду одну и ту же цель: путем воздействия на поверхность филе во время процесса обработки защитить ее от развития микроорганизмов во время хранения, причем из трех указанных методов два дали благоприятные результаты (а именно, обработка закрепительной жидкостью и подсушивание поверхности филе); последний вопрос нельзя считать доработанным вполне и решенным в положительную сторону.

Возможно быстрое охлаждение филе после подсушивания является обязательным, а поэтому изучение этого вопроса было поставлено в виде отдельной темы. Работа «Хранение охлажденного филе» показала, в какой степени указанные виды обработки влияют на удлинение сроков хранения филе. Результаты работ данного цикла подтверждают правильность взятого нами за основу положения, что охлажденная рыба и филе из нее не уступают по стойкости при хранении говяжьему мясу в том случае, если они были подвергнуты предварительной обработке, соответствующей специфическим особенностям рыбы.

Большой интерес представляет последняя работа, помещенная в сборнике, а именно—«Исследование физических процессов в ледосоляных смесях».

При выполнении перечисленных выше работ по холодильной технологии рыбы мы стремились путем изучения зависимости биохимических и физических процессов от процессов тепловых найти надлежащее разрешение вопросов холодильной обработки и хранения охлажденной и мороженой рыбы. Если мы и затрагивали при этом некоторые вопросы коллоидной и физической химии, то во всяком случае в таком разрезе, который ставил их на службу той основной цели, которую мы преследовали и о которой сказано было выше: самостоятельного значения они не имели и не могли иметь в условиях нашей лаборатории.

Работы выполнены Холодильной лабораторией ВНИИРП в составе следующих лиц: проф. Ф. С. Касаткин (руководитель), П. П. Лобзин, В. Х. Озолинг, А. Ф. Хитров, А. Ф. Швецов, Д. Г. Рютов, С. К. Лысцов, Л. Н. Егорова, Т. Ю. Хренникова, А. В. Пупырникова, А. С. Зыкова, Ломов, В. А. Герке.

Руководитель Холодильной лаборатории

проф. Ф. С. Касаткин.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЫБЫ¹⁾

П. П. Лобзин

PHYSICAL PROPERTIES OF FISH

By P. P. Lobsin

В процессе холодильной обработки и хранения физико-химические свойства рыбы и рыбных продуктов, точно так же как и скоропортящихся продуктов вообще, претерпевают значительные изменения. С точки зрения холодильной технологии наиболее важным моментом является зависимость указанных изменений от температуры. Знать закономерность изменений величины различных коэффициентов во время холодильной обработки—это значит уметь с надлежащей точностью рассчитать производственные процессы и улучшить качество выпускаемой продукции. Эта цель и преследовалась нами при разработке методики и изучении в динамическом разрезе физико-химических свойств охлажденной и мороженой рыбы и ее мяса.

1. УДЕЛЬНЫЙ ВЕС РЫБЫ И ЕЕ МЯСА

Удельный вес рыбы и ее мяса находится в определенной зависимости от температуры; каждое повышение или понижение температуры имеет следствием соответствующее изменение их объема, а следовательно, и изменение удельного веса.

Опыты по определению удельного веса целой рыбы и ее мяса (в 2%-ном растворе хлористого натрия методом сливного сосуда) были произведены при температурах от +20 до -10°, так как этот интервал температур наиболее часто встречается в холодильной практике.

Полученные нами средние результаты определения плотности целой рыбы при различных температурах приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Удельный вес целой рыбы при различных температурах

наименование рыбы	Число опытов	Температура рыбы	Удельный вес рыбы
Сазан	5	+15,0	0,987
„	5	-3,5	0,944
„	5	-8,0	0,928

Изменение удельного веса рыбы в процессе ее замораживания можно определить на основании данных о коэффициенте расширения воды при переходе ее в твердое состояние и количестве льда, ко-

¹⁾ Экспериментальные работы проводились автором совместно с лаборантами Т. Ю. Хренниковой, А. С. Зыковой и А. В. Пупырниковой.

торое в свою очередь находится в зависимости от температуры, по следующей формуле:

$$\gamma_3 = \frac{g}{V_p \beta_p + \Delta V_p}, \quad (1)$$

где: γ_3 — удельный вес рыбы в замороженном состоянии;

g — вес рыбы;

V_p — объем рыбы при 0° ;

β_p — коэффициент изменения объема рыбы в зависимости от температуры (считая от 0° и выше)¹⁾;

ΔV_p — увеличение объема рыбы при замораживании, определяемое по формуле:

$$\Delta V_p = g \cdot A \cdot E \cdot \beta_s, \quad (2)$$

где A — содержание воды в 1 кг рыбы;

E — количество льда в рыбе при данной температуре;

β_s — увеличение объема воды при переходе ее в лед.

Вычисленные по формуле (1) значения удельного веса целой рыбы при различных температурах приводятся на рис. 1 параллельно данным, полученным на основании опытов (табл. 1).

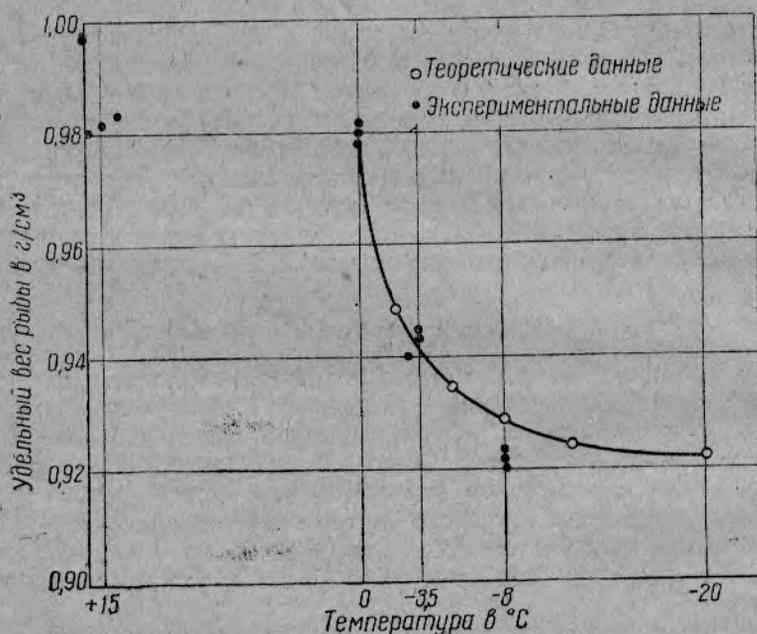


Рис. 1. Зависимость удельного веса целой рыбы от температуры.

Полученные нами экспериментальные и расчетные значения удельного веса мяса рыбы при разных температурах приводятся на рис. 2.

На удельный вес целой рыбы большое влияние оказывает плавательный пузырь и его состояние в момент определения.

Процесс потрошения рыбы связан с удалением плавательного пузыря и пр., а поэтому и удельные веса непотрошенной и потрошенной рыбы должны отличаться друг от друга, что видно из сопоставления полученных нами данных об удельном весе потрошенной рыбы (табл. 2) с данными по удельному весу целой рыбы (табл. 1).

¹⁾ В данном расчете мы не знали значения β_p , а поэтому не принимали его во внимание.

Таблица 2

Удельный вес потрошеной рыбы

Наименование рыбы	Температура воды (в °C)	Температура тела рыбы (в °C)	Удельный вес
Сазан	+15	+10	1,082
"	+15	+10	1,073
"	+15	+10	1,079
"	+15	+10	1,076
"	+15	+10	1,055

Таким образом, удельный вес потрошеной рыбы, благодаря удалению плавательного пузыря и других внутренностей, возрастает и приближается по своему значению к удельному весу мяса рыбы.

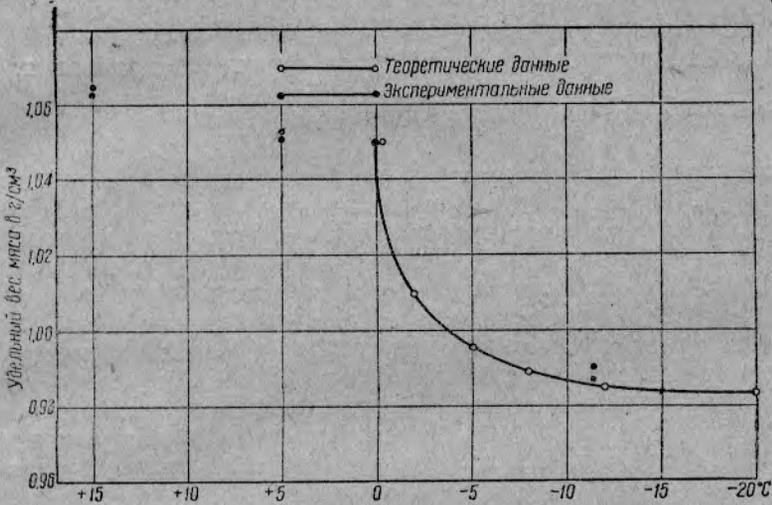


Рис. 2. Зависимость удельного веса мяса рыбы от температуры.

Данные табл. 3 указывают на некоторую тенденцию к уменьшению удельного веса рыбы с увеличением ее веса.

Таблица 3

Изменение удельного веса рыбы в зависимости от ее веса

Наименование рыбы	Число опытов	Температура (в °C)	Вес рыбы (в г)	Удельный вес
Судак	3	+15	350	0,996
"	3	+15	500	0,987
"	3	+15	1800	0,984
"	3	+15	3400	0,955

Удельный вес отдельных частей тела рыб приводится в таб. 4.

Таблица 4

Удельный вес отдельных частей тела рыбы
(Судак при +15°)

Части тела рыбы	Удельный вес
Мясо из головной части спинки .	1,065
Мясо из головной части брюшка	1,061
Мясо из хвостовой части брюшка	1,049
Кожа без чешуи	1,119
Кожа с чешуей	1,216

Для определения влияния свежести мяса рыбы на ее удельный вес нами было проведено несколько опытов с рыбой как в свежем состоянии, так и в состоянии порчи.

Результаты этих опытов нами приводятся в табл. 5.

Таблица 5

Удельный вес рыбы различной степени свежести
(Дефростированный судак)

Состояние мяса рыбы	Число опытов	Удельный вес
Мясо свежее, без постороннего запаха	3	1,048
Мясо той же рыбы, пролежавшей в лаборатории 2 дня	3	1,049

Таким образом, удельный вес мяса рыбы, несмотря на происходящий в ней процесс порчи, остается почти без изменения.

2. ТЕПЛОЕМКОСТЬ РЫБ В ОХЛАЖДЕННОМ И ЗАМОРОЖЕННОМ СОСТОЯНИИ

Определение теплоемкости охлажденной рыбы производилось калориметром. В калориметр наливалось строго определенное количество физиологического раствора (водный раствор хлористого натрия) с температурой около 17°. После 15—20-минутного наблюдения за изменением его температуры, что является необходимым для введения поправки на теплообмен в окружающую среду, в сосуд вносилось взвешенное количество рыбы (несколько кусочков или целая рыба) с температурой от 35 до 40° и наблюдалось изменение температуры воды в калориметре через каждые 2 минуты. Опыт заканчивался через 15 мин. после достижения уравновешенного состояния. Теплоемкость вычислялась по следующему уравнению:

$$C_p = \frac{M_{ж} C_{ж} [t_{нж} - (t_{нж} \pm t_n)] - q_n}{m(t_{нр} - t_{кр})} \dots \dots \dots (1)$$

- где C_p — теплоемкость рыбы в кал/кг °С;
 $C_{ж}$ — теплоемкость жидкости в кал/кг °С;
 $M_{ж}$ — масса жидкости в калориметре в кг;
 $t_{нж}$ — начальная температура жидкости в °С перед погружением в нее рыбы;
 $t_{кж}$ — конечная температура жидкости в °С;
 t_n — поправка на температуру за счет потерь тепла в окружающую среду, высчитанная за все время опыта в °С;
 m — масса рыбы, погруженная в калориметр, в кг;
 $t_{нр}$ — начальная температура рыбы в °С перед погружением ее в калориметр;
 $t_{кр}$ — конечная температура рыбы в конце опыта в °С;
 q_n — поправка в случае применения защитных гильз, например, металлической, резиновой и т. д., в кал;

Как показали первые опыты, даже при длительном пребывании рыбы в термостате с температурой от 35 до 40° рыба не нагревалась до температуры термостата, и температура кусочков мяса всегда была несколько ниже температуры воздуха в термостате.

Так как длительное нагревание кусочков рыбы имело бы следствием подсушивание их поверхности и изменение величины теплоемкости, то в дальнейших опытах в калориметр наливалось определенное количество физиологического раствора, нагретого до 20°, и в

него погружались кусочки рыбы, предварительно охлажденные во льду до 0°.

Результаты опытов при данных условиях приводятся в табл. 6.

Таблица 6
Теплоемкость мяса рыбы (судака)

№ опытов	Содержание воды в мясе (в %)	$t_{нж}$ (в °C)	t_p (в °C)	C (в кал/кг °C)
13	78,4	+ 20°	0	0,842
16	78,4	+ 20°	0	0,846
20	78,4	+ 20°	0	0,856
22	78,4	+ 20°	0	0,849
26	78,4	+ 20°	0	0,834

Среднее 0,845

Из таблицы видим, что расхождения результатов опытов не превышают 3%.

Определение теплоемкости сухих веществ рыбы производилось путем погружения строго определенного количества сухих веществ рыбы (с температурой 100°) в металлической гильзе в калориметр с водой.

Сухие вещества рыбы готовились путем высушивания при 100—105° измельченного в мясорубке мяса до постоянного веса и тщательного его затем измельчения в ступке.

Результаты определений приводятся в табл. 7.

Таблица 7
Теплоемкость сухих веществ мяса рыбы

№ опытов	Содержание воды в мясе в %	t_v (в °C)	$t_{св}$ (в °C)	Теплоемкость сухих веществ (в кал/кг °C)	Теплоемкость мускульной ткани (в кал/кг °C) ¹⁾
62	75,6	+ 20	+ 100	0,339	0,849
64	75,6	+ 20	+ 100	0,345	0,840
65	75,6	+ 20	+ 100	0,328	0,836
67	75,6	+ 20	+ 100	0,331	0,837
68	75,6	+ 20	+ 100	0,326	0,835

Среднее 0,334 0,839

С практической точки зрения наибольший интерес имеет определение теплоемкости мускульной ткани в интервале температур от 0 до —25°, так как в современной холодильной технике наиболее часто встречаются именно эти температуры при хранении и замораживании рыб. Процесс замерзания сопровождается отнятием скрытой теплоты затвердевания рыбы, цифровые значения которой при указанных температурах настолько велики, что влияние истинной теплоемкости может оказывать лишь очень малое влияние на величину теплосодержания рыбы. Поэтому теплоемкость мяса рыбы при температурах до — 25° лучше всего рассматривать, как составную часть теплосодержания рыбы (см. специальную главу). Определение теплоемкости мяса рыб в замороженном состоянии мы проводили при температурах от —30 до —79°. При таких температурах хотя и имеет место процесс замерзания воды, однако количество последней очень

¹⁾ Теплоемкость мяса охлажденной рыбы высчитывается по формуле $C_{ор} = A \cdot C_v + B \cdot C_{св}$, где A — количество воды, B — количество сухих веществ в 1 кг мяса в кг, C_v — теплоемкость воды, $C_{св}$ — теплоемкость сухих веществ.

невелико и не вызывает значительных отклонений от истинного значения теплоемкости рыбы в замороженном состоянии.

Основным отличием методики определения теплоемкости рыбы в замороженном состоянии является необходимость применения при работе с калориметром жидкостей с достаточно низкой точкой заморзания и с определенной теплоемкостью, как, например, водный раствор хлористого кальция.

Кусочки мяса замораживались при помощи сухого льда. Процесс охлаждения последних в сухом льду продолжался не менее 12—18 час. Точно так же с помощью сухого льда производилось и охлаждение раствора хлористого кальция до температуры -35 , -40° , после чего указанным раствором наполнялся сосуд Дьюара. Раствор выдерживался в сосуде Дьюара в течение 2-3 час. в целях достижения установившегося состояния. Перед опытом измерялась температура раствора хлористого кальция в течение 15—20 мин. для введения поправки, после чего в него возможно быстро погружалось несколько кусочков замороженной до -79° рыбы. Для того, чтобы кусочки рыбы тонули в растворе CaCl_2 , к каждому из них заранее привязывался металлический грузик. При подсчетах теплоемкости вводилась поправка на грузик.

Более точные результаты определения теплоемкости замороженного мяса получились при погружении его в жидкость в резиновой оболочке.

Таблица 8

Теплоемкость мускульной ткани рыбы в замороженном состоянии

№ опытов	Содержание воды в рыбе (в %)	$t_{\text{жж}}$ (в $^{\circ}\text{C}$)	t_p	$C_{\text{зр}}$
59	75,0	-30	-79	0,426
61	75,0	-34,2	-79	0,422
63	75,0	-33,5	-79	0,432
64	75,0	-32,0	-79	0,416
65	75,0	-28,0	-79	0,492
67	75,0	-28,4	-79	0,452
Среднее . . .				0,440

Опыты по определению теплоемкости мяса рыб показали, что величина теплоемкости в значительной степени зависит от содержания воды в рыбе и от ее температурного состояния.

В практических условиях рыбных холодильников часто приходится оперировать с рыбой, содержащей различное количество воды, поэтому удобнее вычислять величину теплоемкости ее, пользуясь средним значением теплоемкости сухих веществ, полученным опытным путем. Правда, при таком подсчете полного совпадения значений теплоемкости мяса не получается, но и расхождения не так уже велики. Например, теплоемкость мяса судака (78,4% воды) при определении ее при помощи погружения в физиологический раствор NaCl оказалась равной $0,845 \text{ кал/кг}^{\circ}\text{C}$; теплоемкость того же мяса, подсчитанная по формуле, равна:

$$C = 0,784 + 0,334 \cdot 0,216 = 0,856 \text{ кал/кг } ^{\circ}\text{C}.$$

Таким образом, расхождение в процентах составляет всего только

$$\frac{0,856 - 0,845}{0,856} \times 100 \cong 1,4\%.$$

3. ТЕПЛОСОДЕРЖАНИЕ РЫБЫ

Теплосодержание рыбы складывается из теплоемкости и скрытой теплоты затвердевания. Величина теплосодержания не одинакова для различных видов рыб и в свою очередь зависит от химического состава их.

В данном случае нас интересует изменение теплосодержания рыбы, а не абсолютное его значение, а поэтому в дальнейшем мы будем рассматривать только величину изменения теплосодержания в зависимости от начального и конечного температурного состояния рыбы.

Для наглядности рассмотрим составные части теплосодержания рыбы в отдельности, а затем перейдем к определению общего изменения теплосодержания рыбы применительно к условиям холодильной обработки. Теплосодержание при температурах выше точки замерзания рыбы определяется по следующей формуле:

$$[Q]^{\circ} = C_p (t_1 - t_2), \quad (1)$$

где: $[Q]^{\circ}$ — теплосодержание рыбы в кал/кг от t_1 до t_2 ;
 C_p — удельная теплоемкость рыбы в кал/кг °С;
 t_1 — начальная температура рыбы в °С;
 t_2 — конечная температура рыбы в °С;

Таким образом, изменение величины теплосодержания рыбы при температурах выше точки замерзания зависит от ее теплоемкости и находится в прямой зависимости от изменения температуры рыбы.

При понижении температуры рыбы ниже точки ее замерзания начинается процесс замораживания. Изменение теплосодержания в этот период времени составляется из тепла, отнимаемого от рыбы: 1) во время охлаждения незамороженной части последней, 2) при замерзании части воды и 3) при охлаждении льда, образовавшегося в рыбе.

Все это можно представить в виде следующего теплового уравнения:

$$[Q]^3 = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4, \quad (2)$$

где: $[Q]^3$ — общее изменение теплосодержания рыбы от t_3 до t_x где t_3 — точка замерзания рыбы, а t_x — температура, до которой замораживается рыба;

Q_1 — теплота, отнимаемая от рыбы при образовании в ней льда от t_3 до t_x ;

Q_2 — теплота, отнимаемая от рыбы при охлаждении льда, образовавшегося в рыбе в пределах температур от t_3 до t_x ;

Q_3 — теплота, отнимаемая от незамерзшей части мускульного сока в процессе ее охлаждения от t_3 до t_x ;

Q_4 — теплота, отнимаемая от сухих веществ рыбы в процессе их охлаждения от t_3 до t_x .

Отдельные величины, входящие в состав теплосодержания рыбы $[Q]^3$, в свою очередь определяются соответствующими формулами:

$$Q_1 = A \cdot E \cdot R_o, \quad (3)$$

где: A — содержание воды в 1 кг рыбы в кг;

E — количество льда в 1 кг рыбы, образовавшегося в 1 кг при изменении температуры от t_3 до t_x в кг;

R_o — теплота затвердевания воды в кал/кг.

$$Q_2 = A \cdot E \cdot C_n (t_3 - t_x) \quad (4)$$

где: A , E , t_3 и t_x обозначают то же, что и в формуле (3);

C_n — теплоемкость льда в кал/кг °С.

$$Q_3 = A \cdot D \cdot C_c (t_3 - t_x) \quad (5)$$

где: A , t_3 , t_x — обозначают то же, что и в формуле (4);

D — количество мускульного сока в 1 кг рыбы, оставшегося в жидком состоянии при изменении температуры от t_3 до t_x в кг;

C_c — теплоемкость этого сока (0,9).

$$Q_4 = B \cdot C_{св} (t_3 - t_x) \quad (6)$$

где: B — содержание сухих веществ в 1 кг рыбы в кг;

$C_{св}$ — теплоемкость сухих веществ рыбы в кал/кг °С;

t_3 и t_x — то же, что и в формуле (5).

Приведенный расчет изменения теплосодержания рыбы в процессе ее замерзания является довольно сложным; для его выполнения требуются данные, без которых подсчет становится невозможным, как, например, зависимость количества вымерзающей воды от температуры рыбы, теплоемкость как рыбы в охлажденном и замороженном состоянии, так и ее сока.

На основании предположения о тождественности процесса вымерзания воды из мясного сока и физиологического раствора хлористого натрия нами был произведен подсчет определения количества вымерзающей воды из физиологического раствора NaCl по формуле:

$$E = 100 - \frac{a \cdot 100}{b} \quad (7)$$

где: E — количество воды, вымерзающей из физиологического раствора NaCl при данных условиях,

a — содержание NaCl в физиологическом растворе в г;

b — содержание NaCl при данной концентрации раствора и температуре.

Построенная на основании формулы (7) кривая (рис. 3) весьма близко совпадает с кривой, построенной Heiss'ом для вымерзания воды из мяса.

В основу методики определения изменения теплосодержания рыбы нами положен калориметрический метод.

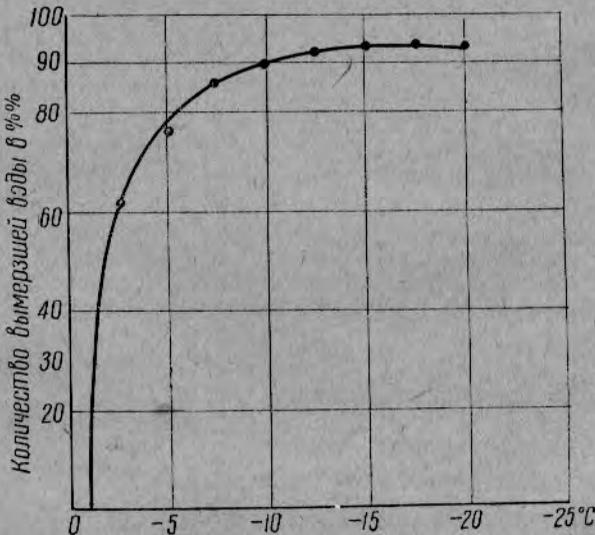


Рис. 3. Вымерзание воды из раствора хлористого натрия, изотоничного мясному соку судака.

В качестве калориметра нами были взяты литровые сосуды Дьюара с вставленными в них термометрами Бекмана. После определения температурной поправки к прибору в сосуд Дьюара быстро вносилось несколько кусков замороженной рыбы с точно установленной температурой. Вслед за их погружением следовало интенсивное понижение температуры воды в сосуде. Для введения поправки на конечную температуру воды измерение последней продолжалось в течение 15 мин. после достижения установившегося состояния. Зная вес внесенного в сосуд Дьюара куска или кусков рыбы, а также количество воды в нем и понижение температуры в сосуде в единицу времени, можно определить изменение теплосодержания рыбы по формуле:

$$[Q]^3 = \frac{G_w \cdot C_w [t_n - (t_k \pm t_n)]}{G_p} \text{ кал/кг}, \quad (8)$$

где: $[Q]^3$ — изменение теплосодержания рыбы от t_n до t_k в кал/кг;
 G_w — вес воды в сосуде Дьюара в кг;
 C_w — средняя теплоемкость воды при температуре от t_n до t_k в кал/кг $^{\circ}$ С;
 t_n — начальная температура воды в сосуде Дьюара (перед погружением в нее рыбы);
 t_k — конечная температура воды в нем;
 t_n — температурная поправка на потери тепла в окружающую среду;
 G_p — количество рыбы, погруженной в сосуд Дьюара в кг.

Успешность определения теплосодержания в основном зависит от правильности измерения температуры в начале и в конце опыта и быстроты переноса рыбы в сосуд Дьюара. Для получения в кусках рыбы определенной начальной температуры нами были использованы термосы, охлаждаемые эвтектическими растворами.

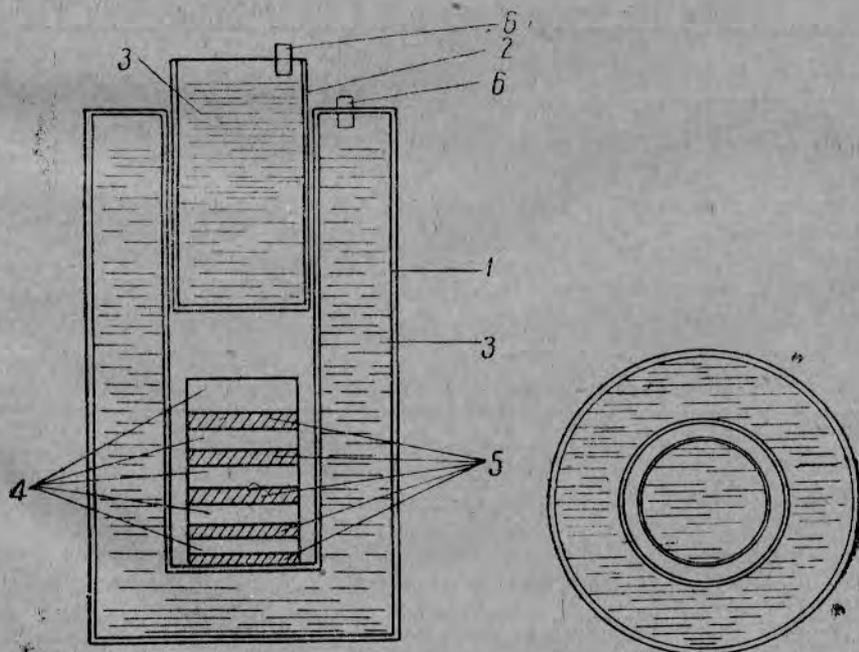


Рис. 4. Термос с эвтектическим охлаждением: 1—металлический сосуд с двойными стенками; 2—крышка металлического сосуда, полая внутри; 3—эвтектический раствор; 4—кусочки рыбы; 5—металлические пластинки, привязанные к рыбе; 6—пробки.

Каждый термос представлял собой полый металлический цилиндр с двойными стенками (рис. 4), образующими рубашку, заполненную эвтектическим раствором. Эвтектический раствор замораживался в термосе, после чего термос помещался в кожух из изоляционного материала.

В середину термоса помещались предназначенные для опыта кусочки рыбы в металлических гильзах или с привязанным металлическим грузиком, после чего он закрывался крышкой, заполненной эвтектическим льдом.

В таком термосе рыба выдерживалась сутки и только после этого она помещалась в сосуд Дьюара для определения теплосодержания. Используя различные эвтектические растворы, как например, $K_2SO_4 + KNO_3$ с эвтектической температурой $-3,8^\circ$, KCl с $-11,1^\circ$ и $NaCl$ с $-21,2^\circ$, мы имели возможность получить строго определенную температуру в рыбе.

В результате были получены следующие данные:

Теплосодержание мяса судака при температуре $-3,8^\circ$ Таблица 9

№ опытов	В о д а			Р ы б а			Поправка на потери в окружающей среде, на гильзу и пр. (в кал)	$[Q]^3$ кал	$[Q]^3$ с t_n по t_k (в кал/кг)	$[Q]^3$ кал/кг с $+20^\circ$ до $-3,8^\circ$
	G_B (в г)	Δt_B	t_k	G_P	t_n	t_k				
3	684,19	2,046	+13,31	26,695	-3,8	+13,36	-0,046	1,354	50,63	56,13
4	587,75	2,584	+13,51	28,385	-3,8	+13,51	-0,043	1,475	51,95	57,4
5	663,45	2,695	+13,83	29,46	-3,8	+13,83	-0,04	1,665	57,84	63,04
7	648,98	2,708	+12,94	31,92	-3,8	+12,94	-0,04	1,718	53,81	60,6
Среднее значение . . .										59,34

Теплосодержание мяса судака при температуре $-11,1^\circ$ Таблица 10

№ опытов	В о д а			Р ы б а			Поправка на потери в окружающей среде, на гильзу и пр. (в кал)	$[Q]^3$ кал	$[Q]^3$ с t_n по t_k (в кал/кг)	$[Q]^3$ кал/кг с $+20^\circ$ до $-11,1^\circ$
	G_B (в г)	Δt_B	t_k	G_P	t_n	t_k				
8	508,89	4,521	12,18	31,2	-11,1	+12,18	+0,196	2,496	71,79	78,6
9	507,44	2,945	13,75	17,98	-11,1	+13,75	+0,057	1,548	76,13	81,3
14	614,04	3,381	13,32	29,65	-11,1	+13,32	-0,043	2,032	68,53	74,1
Среднее значение										78,0

Теплосодержание мяса судака при температуре $-21,2^\circ$ Таблица 11

№ опытов	В о д а			Р ы б а			Поправка на потери в окружающей среде, на гильзу и пр. (в кал)	$[Q]^3$ кал	$[Q]^3$ с t_n по t_k (в кал/кг)	$[Q]^3$ кал/кг с $+20^\circ$ до $-21,2^\circ$
	G_B (в г)	Δt_B	t_k	G_P	t_n	t_k				
15	982,39	2,315	+14,6	28,39	-21,2	+14,6	-0,092	2,183	76,9	81,5
16	952,91	2,856	+12,81	34,895	-21,2	+12,81	-0,089	2,631	76,41	82,4
17	942,13	2,255	+12,54	25,75	-21,2	+12,54	-0,084	2,039	79,18	85,4
19	693,73	3,241	+13,56	29,585	-21,2	+13,56	-0,091	2,157	74,59	80,0
Среднее значение . . .										82,3

Расхождения результатов отдельных опытов, повидимому, можно объяснить различием химического состава отдельных экземпляров рыб, что нами и было установлено проверочными опытами с одним и тем же экземпляром рыбы.

Для сопоставления теоретических данных с экспериментальными нами были произведены подсчеты по формулам (1), (2), (3), (4), (5). Количество вымерзающей из рыбы воды при различных температурах взято по кривой Heiss'a; теплоемкость охлажденной рыбы принята равной 0,83; теплоемкость сухих веществ 0,35; теплоемкость мясного сока рыбы 0,9. Условно принято, что при температуре рыбы в $+20^{\circ}$ теплосодержание равно 0.

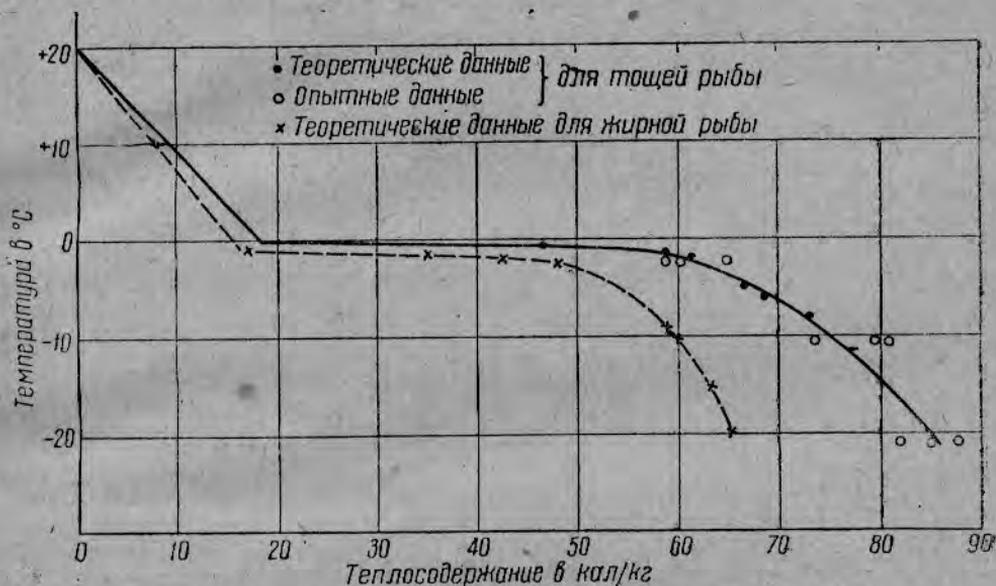


Рис. 5. Теплосодержание рыбы (опытные и теоретические данные).

При рассмотрении характера изменения теплосодержания в рыбе на рис. 5 не трудно заметить, что оно находится в определенной зависимости от стадии холодильной обработки. В процессе охлаждения изменение теплосодержания рыбы происходит линейно до точки заморзания рыбы. С точки заморзания начинается процесс образования льда в тканях рыбы, который характеризуется значительным изменением теплосодержания, причем эти изменения особенно значительны для температуры от -1 до -2° . Дальнейшее понижение температуры рыбы сопровождается менее интенсивным изменением теплосодержания. При температуре от -7 до -8° наблюдается перелом кривой, характеризующийся значительным уменьшением изменения теплосодержания. Причиной перелома кривой является значительное замедление процесса вымораживания воды, так как основная ее масса (83%) уже превратилась в лед. Поэтому прирост теплосодержания начинает происходить главным образом не за счет перехода воды в лед, а за счет теплоемкости, которая, как известно, для мороженой рыбы почти в два раза меньше, чем для охлажденной. Для более наглядного сопоставления экспериментальных данных об изменении теплосодержания рыбы с теоретическими мы нанесли их на ту же кривую. Экспериментальные данные довольно хорошо совпадают с теоретической кривой, доказывая тем самым правильность теоретических подсчетов изменения теплосодержания рыбы.

Небезынтересно было бы проследить изменение теплосодержания рыбы, с меньшим содержанием воды, например, белорыбицы; по ряду обстоятельств мы принуждены ограничиться здесь приведением только расчетных данных.

Изменение теплосодержания белорыбицы происходит так же, как и у судака, с тем, однако, отличием, что указанные изменения одинаковы по своему характеру, но различны по величине; у белорыбицы благодаря меньшему содержанию воды и теплосодержание меньше, чем у судака. Необходимо, однако, оговориться, что при вычислении теплосодержания белорыбицы нами допущена некоторая неточность, так как количество вымерзающей воды нами было взято по кривой Heiss'a для тощей рыбы и мяса, а не для жирной рыбы.

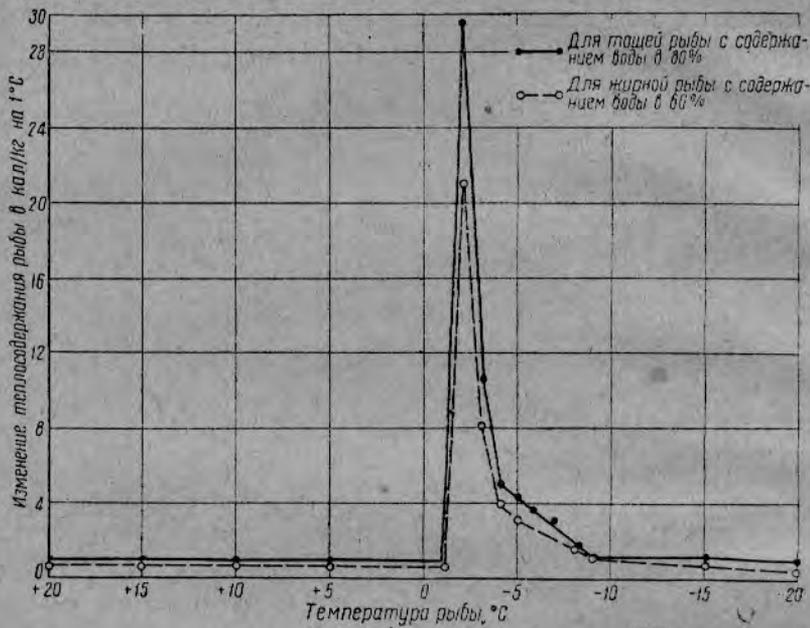


Рис. 6. Изменение теплосодержания рыбы на каждый градус понижения температуры

Графическое изображение изменения теплосодержания рыбы, приведенное выше, дает возможность пользоваться им при calorических расчетах охлаждения и замораживания рыб без затраты времени на подсчеты по формулам. На рис. 6 приведено изменение теплосодержания в рыбе на градус понижения температуры.

4. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МЯСА РЫБЫ

Теплопроводность пищевых продуктов оказывает существенное влияние на продолжительность процессов охлаждения и замораживания. Насколько нам известно, данных о теплопроводности рыбы, кроме наших исследований, в этой области не имеется. В иностранной литературе приводятся результаты определения теплопроводности говяжьего мяса.

Способ определения коэффициента теплопроводности охлажденного мяса, предложенный В. Таммом¹⁾, в основном заимствованный нами в более ранней нашей работе, с достаточной подробностью уже описан в литературе²⁾, а поэтому во избежание повто-

¹⁾ W. Tamms, Die Kühlung von Fleisch, 1930.

²⁾ П. П. Лобзин. Коэффициент теплопроводности скоропортящихся продуктов. Журн. „Холодильное дело“ № 8 за 1931 г.

рения останавливаться на нем здесь мы не будем. Метод Оубери и Гриффитс для определения теплопроводности свежего мяса при низких температурах весьма кратко был ими изложен в журнале «Chemistry and Industry»¹). Для определения коэффициента теплопроводности Оубери и Гриффитс применяли прибор, основанный на методе горячей и холодной пластинок. Два куска тощего мяса, разрезанные в виде ровных пластин, помещались по обе стороны металлической пластинки, внутри которой находился электронагревательный прибор. Мясо с внешних сторон покрывалось двумя медными пластинками, края кусков мяса изолировались пробкой. Вся данная система пластинок с мясом помещалась в среду, охлаждаемую сухим льдом. Горячая и холодная пластинки были соединены с термометрами для измерения их температуры. Прибор перед опытами тарировался путем замены мяса пробкой с известным коэффициентом теплопроводности, что давало возможность определить поправку на теплопотери через боковые стенки, защищенные пробкой. При определении теплопроводности мяса через пластинку пропускаться электрический ток для получения надлежащего перепада температур между теплой и холодной пластинками. По расходу электроэнергии после достижения в приборе установившегося состояния подсчитывался коэффициент теплопроводности.

Среднее значение коэффициента теплопроводности для тощего мяса было получено равным 1,368 кал/час °С.

В описании не приводятся значения температур, при которых производилось определение теплопроводности, что делает очень затруднительным оценку полученной величины теплопроводности с точки зрения ее точности.

Никаких других данных о коэффициенте теплопроводности пищевых продуктов во время выполнения данной работы у нас не имелось. В связи с тем, что методика определения коэффициента теплопроводности пищевых продуктов, примененная Таммом, а позднее нами, была мало совершенна, а способ Оубери и Гриффитса довольно сложен и пригоден не для всех случаев определения, мы прежде всего остановились на выработке методики определения коэффициента теплопроводности рыб (как в охлажденном, так и замороженном состоянии).

а) Теплопроводность рыбы в охлажденном состоянии

При выборе способа определения коэффициента теплопроводности рыбы в охлажденном состоянии мы в основном руководствовались, с одной стороны, простотой определения, не требующей сложной аппаратуры и измерительных приборов, с другой стороны, достаточной точностью получаемых результатов.

В основу нашего прибора был положен способ В. Тамма, который, как указывалось выше, подробно описан в нашей первой работе.

Видоизмененный нами прибор (рис. 7) представляет собой металлическую коробку размерами 0,31×0,3 м, высотой 0,05 м. Коробка имеет два отверстия для подвода и вывода циркулирующей внутри ее горячей жидкости. Для равномерного нагрева поверхности коробки внутри ее были установлены направляющие плоскости для равномерного распределения жидкости по всей коробке. На крышку коробки, сделанную из меди, помещается исследуемый продукт. Чтобы не вызвать излишнего неестественного уплотнения продукта, последний укладывается в деревянную рамку соответствующих размеров, внутри

¹ Awbery, Griffiths Thermal properties of meat. Journ. „Chemistry and Industry“, № 40, 1933

оклеенную тонкой резиной. На рамку с испытуемым продуктом помещается металлическая (медная) коробка, имеющая внешние размеры $0,31 \times 0,31$ м и высоту $0,30$ м. В середине этой коробки имеется в свою очередь маленькая коробка, размерами $0,15 \times 0,15$ м и высотой $0,2$ м, причем дно ее совпадает с дном внешней коробки. Между коробками со всех сторон имеется воздушный зазор в $0,005$ м. Сверху как внутренняя, так и внешняя коробки имеют плотно закрывающиеся крышки. Обе коробки снабжены металлическими отводными трубками для стока из них жидкости. Наружная коробка защищает внутреннюю от потерь тепла наружу.

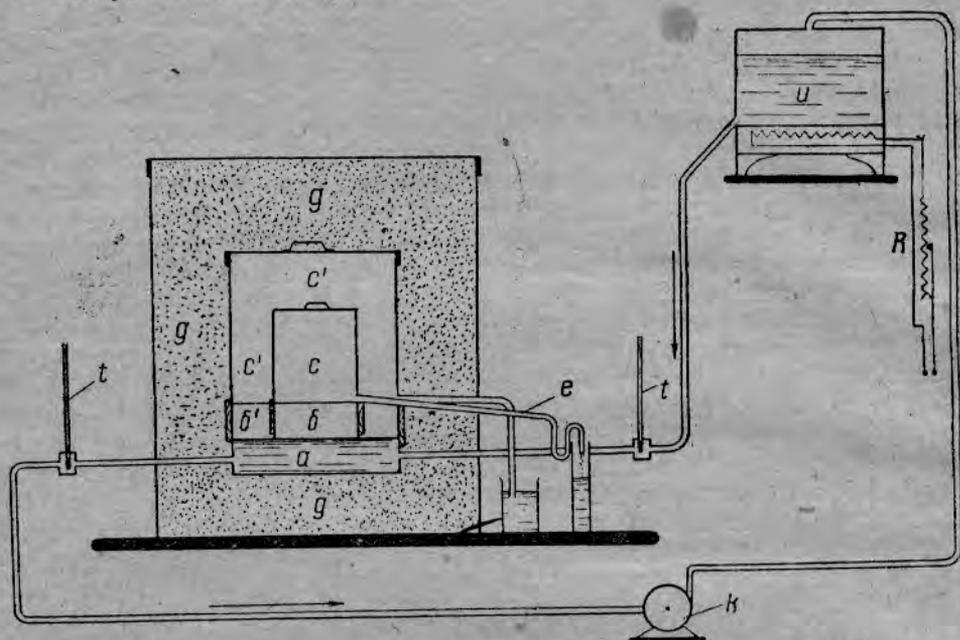


Рис. 7. Прибор для определения коэффициента теплопроводности пищевых продуктов: *a* — нижняя коробка с проточной горячей водой; *b* — рамка, в которую помещается испытуемое мясо рыбы; *b'* — защитное кольцо из мяса рыбы; *c* — верхняя внутренняя коробка для воляного льда; *c'* — верхняя наружная коробка, служащая защитным кольцом для внутренней коробки *c*; *d* — пробковая мелочь, которой засыпается прибор; *e* — трубка для стока воды; *u* — электрическая баня для подогрева воды; *R* — реостат для регулирования нагрева воды; *k* — насос для подачи воды в электрическую баню; *t* — термометры для измерения температуры воды.

Вся система коробок с испытуемым продуктом помещается в цилиндрический железный бак. На дне бака находится пробковая плита общей толщиной в $0,16$ м, на которую устанавливается прибор в собранном виде.

Кроме того в состав прибора входят: 1) электрическая водяная баня для нагревания воды, циркулирующей в нижней коробке прибора, с реостатом *R*; 2) насос с электромотором; 3) два термометра для измерения температуры, поступающей и отходящей из коробки воды.

Определение коэффициента теплопроводности мяса при помощи описанного выше прибора производилось следующим образом. Куски рыбы укладываются достаточно плотно без воздушных прослоек в рамку прибора и затем устанавливаются на нижней коробке. Верхние коробки (внешняя и внутренняя) наполняются измельченным водным льдом, покрываются крышками и в таком виде помещаются на рамку с рыбой. Незаполненное пространство в баке прибора засыпается пробковой мелочью. Вода, нагреваемая в электрической бане, непре-

рывно поступает в нижнюю коробку прибора с температурой около 40°. Тепло, отдаваемое водой, проходит через продукт и вызывает таяние льда в верхней коробке. Количество воды, получаемой от таяния льда, зависит от теплопроводности продукта.

Таяние льда в верхней коробке происходит не только за счет проникновения тепла через испытуемый продукт, но и за счет проникновения тепла из внешней среды через стенки прибора. Для устранения этого в настоящем приборе нами были применены как в верхней коробке, так и около продукта защитные слои, предохраняющие их от притока тепла снаружи.

Последнее значительно облегчило работу по определению коэффициента теплопроводности, так как исключило необходимость определения поправок.

Подсчет коэффициента теплопроводности производился по следующей формуле:

$$\lambda = \frac{Q^{\circ} \delta}{F(t_1 - t_2)}, \quad (1)$$

где: λ — коэффициент теплопроводности в *кал/м час °С*;

Q° — количество тепла, проходящее через исследуемый продукт, в *кал/час*;

δ — толщина продукта, помещенного в прибор, в *м*;

F — поверхность продукта во внутренней рамке прибора в *м²*;

t_1 — средняя температура входящей и отходящей теплой воды за все время испытания в *°С*;

t_2 — температура льда в *°С*.

Количество тепла, проходящее через продукт, определялось в свою очередь по следующей формуле:

$$Q^{\circ} = R_0 G_w \quad (2)$$

где: R_0 — теплота плавления льда в *кал/кг*;

G_w — количество воды, полученной при таянии льда, в *кг/час*.

Точность определения коэффициента теплопроводности в данном приборе была проверена путем неоднократного определения λ пробковой плиты с известным коэффициентом теплопроводности, причем результаты пяти определений показали, что максимальное расхождение между ними не превышало 6%, что свидетельствует о вполне удовлетворительной работе прибора.

Опыты по определению коэффициента теплопроводности судака проводились нами при перепаде температур между льдом и водой в 30 и 40°.

Результаты определения приводятся в табл. 12.

Теплопроводность мяса судака

Таблица 12

№ опытов	Перепад температур (в °С)	коэффициент теплопроводности (в <i>кал/м час °С</i>)
5	40,0	0,409
6	40,5	0,445
8	39,8	0,425
9	39,5	0,428
10	40,6	0,398
Среднее . . .	40	
12	30,5	0,389
14	31,2	0,390
15	30,1	0,418
16	29,8	0,408
17	30,8	0,410
Среднее . .	30	0,403

Как видно из таблицы, значение коэффициента теплопроводности при перепаде температур в 40° несколько больше, чем при 30° . Таяние льда в приборе при 40° происходит более интенсивно, чем при 30° ; точность определения количества воды, получаемой от таяния льда, от этого увеличивается, а вместе с тем и определение коэффициента теплопроводности дает более точные результаты.

Полученные нами средние данные о коэффициенте теплопроводности мяса судака: $\lambda = 0,403 - 0,421$ несколько отличаются от результатов нашей более ранней работы (0,327); это, повидимому, объясняется или 1) различным состоянием рыбы, так как в первом случае мы определяли теплопроводность охлажденной рыбы, во втором — рыбы дефростированной, или 2) изменением конструкции аппарата; в этом случае наибольшая точность результатов остается за последними данными, так как они получены на более совершенном приборе.

б) Теплопроводность рыбы в замороженном состоянии

При определении коэффициента теплопроводности рыб в замороженном состоянии мы внесли в конструкцию только что описанного прибора некоторые изменения. Эти изменения были вызваны необходимостью создать в приборе перепад температур ниже 0° для того, чтобы испытуемая рыба находилась в приборе в замороженном состоянии. С этой целью вместо электрической бани в систему трубопроводов был включен небольшой прибор для охлаждения рассола. Температура последнего устанавливалась в зависимости от заданных условий эксперимента. В верхних бачках водный лед был заменен льдом эвтектическим с точкой плавления значительно ниже температуры рассола, циркулирующего в нижней коробке прибора (рис. 8). В рамку между коробками помещалась испытуемая рыба в замороженном состоянии. Перепад температур между нижней и верхней коробками создавал тепловой поток через замороженную рыбу, что имело следствием таяние эвтектического льда в приборе. По количеству растаявшего льда производился расчет притока тепла через рыбу и вычислялась величина коэффициента теплопроводности рыбы в замороженном состоянии. Защитное кольцо в верхней коробке заполнялось эвтектическим льдом для предохранения от таяния эвтектического льда, находящегося во внутренней коробке, за счет теплопритока через стенки прибора. Испытуемое мясо было в свою очередь окружено защитным кольцом, заполненным тем же мороженым мясом рыбы, что гарантировало достаточную точность определения коэффициента теплопроводности.

В качестве эвтектического льда мы в своих опытах использовали эвтектический водный раствор NaCl с точкой замерзания в $-21,2^\circ$ и скрытой теплотой плавления в $56,4 \text{ кал/кг}$. В нижней коробке прибора циркулировал раствор NaCl, охлаждаемый в приборе до температуры от 0 до -5° .

Как показали первые опыты, между рыбой и коробками всегда оставались воздушные прослойки, сильно искажавшие результаты определения. В дальнейших опытах мы устранили это явление следующим образом. Поверхность замороженного в рамке мяса перед помещением его в прибор быстро оттаивалась на глубину 2-3 мм при помощи прикалывания к ней металлической коробки с горячей водой. Слегка оттаявшее с поверхности мясо в той же рамке быстро переносилось в прибор и зажималось между коробками с холодным рассолом и эвтектическим льдом. При таком способе удавалось достаточно плотно без воздушных зазоров поместить мясо в прибор (или, вернее, даже приморозить к коробкам).

Лучшие результаты были получены при наполнении рамки мясом

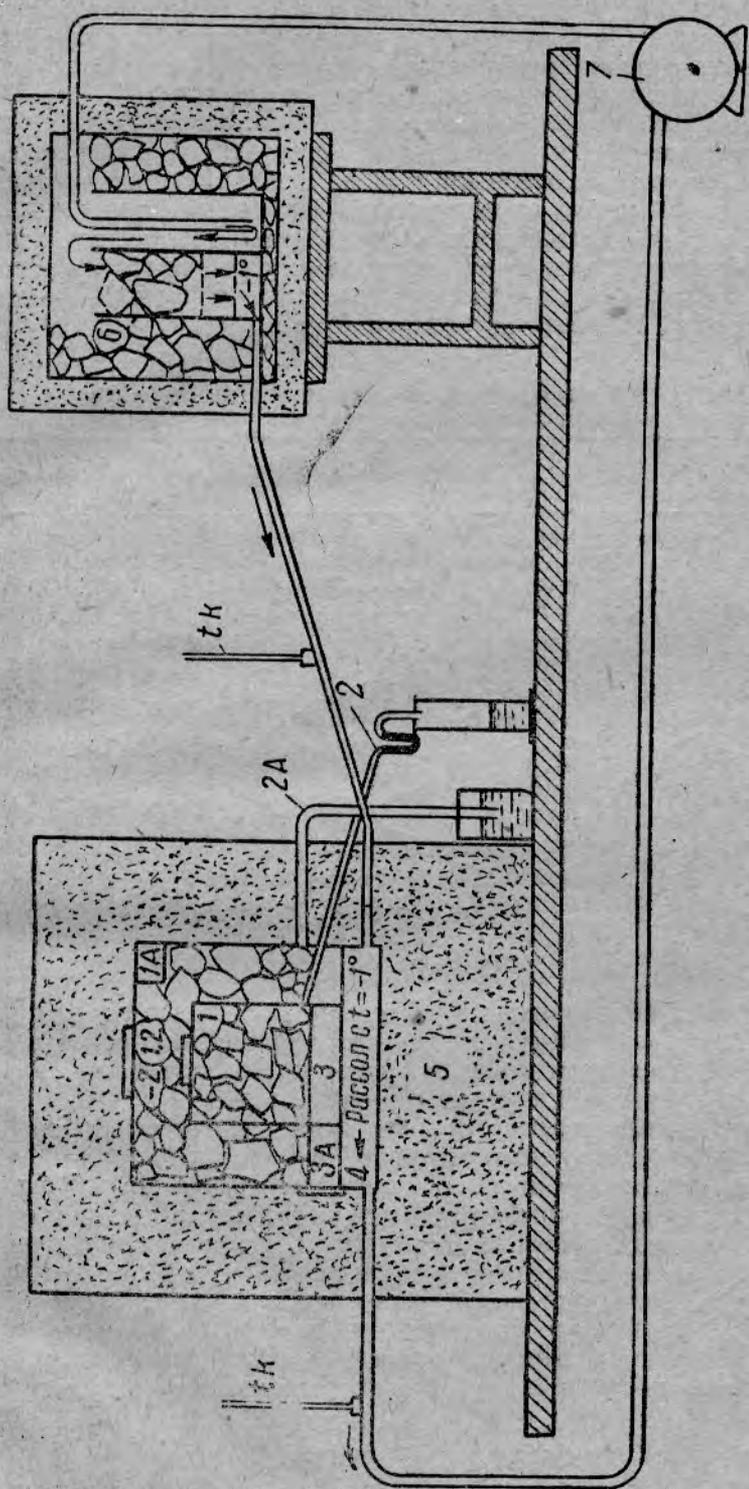


Рис. 8. Прибор для определения теплопроводности мяса в замороженном состоянии.
 1 — металлическая коробка с эвтектическим льдом; 1а — внешняя металлическая коробка с эвтектическим льдом, служащая защитным кольцом для коробки 1; 2 — трубка для отвода рассола; 2а — отводная трубка для рассола; 3 — рамка с испытуемым продуктом; 3а — защитное кольцо из продукта; 4 — коробка с циркулирующим рассолом; 5 — пробковая мелочь; 6 — прибор для охлаждения рассола; 7 — насос для подачи рассола в прибор.

охлажденной рыбы и последующим замораживанием его в той же рамке при помощи эвтектического льда. Контакт между металлической коробкой и поверхностью продукта в этом случае был безукоризненным. Данный метод позволял вести наблюдения за общим процессом теплопередачи рыбы на протяжении всего времени замораживания, что представляет значительный интерес.

Подсчет коэффициента теплопроводности мороженой рыбы производился по той же формуле, что и для охлажденной рыбы за весь период установившегося состояния, т. е. за время постоянного теплового потока через рыбу, определяемого по равномерному таянию эвтектического льда. Длительность опыта была от 4 до 8 час. в зависимости от варианта. Было проведено три серии опытов, отличавшихся друг от друга лишь температурой рассола, циркулирующего в нижней коробке. Результаты этих опытов приводятся в табл. 13.

Таблица 13

Коэффициент теплопроводности замороженного рыбного филе из дефростированного сулака при температурах от $-0,5$ до $-21,2^{\circ}$

№ опытов	Q (в кал/м ² час)	δ (в м)	t_1 (в $^{\circ}$ С)	t_2 (в $^{\circ}$ С)	λ (в кал/м час $^{\circ}$ С)
а) Одна сторона продукта заморожена до -21° , другая не заморожена					
9	310	0,035	$-21,2$	$-0,4$	0,522
10	340	0,035	$-21,2$	$-0,9$	0,586
1	313	0,035	$-21,2$	$-0,7$	0,535
2	280	0,035	$-21,2$	$-0,4$	0,51
б) Одна сторона продукта заморожена до $-21,2^{\circ}$, другая начинает замерзать					
3	285	0,049	$-21,2$	$-1,7$	0,715
4	235	0,049	$-21,2$	$-2,6$	0,620
5	330	0,040	$-21,2$	$-1,9$	0,683
6	320	0,038	$-21,2$	$-2,1$	0,638
в) Одна сторона заморожена до $-21,2^{\circ}$, другая имеет температуру $-4,5^{\circ}$					
11	345	0,040	$-21,2$	$-4,8$	0,84
12	415	0,038	$-21,2$	$-4,4$	0,94

В приведенных нами данных прежде всего обращает на себя внимание зависимость величины коэффициента теплопроводности от температуры одной из сторон рыбы, несмотря на то, что мы варьировали ее в весьма ограниченном пределе от $-0,5$ до -5° С.

Объяснение такого явления следует искать в изменении свойств рыбы в данном интервале температуры.

В пределах температур от точки замерзания рыбы до -4° происходит наибольшее изменение агрегатного состояния рыбы, заключающееся в превращении основной массы воды, содержащейся в рыбе, в лед. При понижении температуры рыбы ниже -4° происходит дальнейшее замораживание остальной части воды в рыбе. Таким образом, изменение агрегатного состояния рыбы, т. е. ее замораживание, сопровождается постепенным изменением ее теплопроводности.

Как известно, коэффициент теплопроводности льда больше, чем воды, так:

$$\lambda \text{ воды} = 0,502 \text{ кал/м час}^{\circ}\text{С}; \quad \lambda \text{ льда} = 2,07 \text{ кал/м час}^{\circ}\text{С}.$$

Исходя из этого положения, теплопроводность мороженой рыбы должна быть примерно в 3,5 раза больше, чем охлажденной, так как содержащаяся в рыбе вода при ее замораживании превращается в лед.

Предположим, что коэффициент теплопроводности рыбы представляет собою сумму теплопроводностей ее составных частей в том соотношении, в каком они находятся в рыбе. Тогда можно было бы легко определить коэффициент теплопроводности рыбы в охлажденном состоянии по следующей формуле:

$$\lambda_{p(0)} = \lambda_{св} \cdot (1 - a) + \lambda_{в} \cdot a, \quad (3)$$

где: $\lambda_{p(0)}$ — коэффициент теплопроводности рыбы в охлажденном состоянии в $\text{кал/м час } ^\circ\text{C}$;

$\lambda_{св}$ — коэффициент теплопроводности сухих веществ рыбы (приравнивая их к целлюлозе $\lambda_{св} = 0,22$);

a — содержание воды в рыбе;

$\lambda_{в}$ — коэффициент теплопроводности воды.

Для мороженой рыбы, в состав которой, кроме сухих веществ, входят и вода и лед в количествах, зависящих от ее температуры, коэффициент теплопроводности будет равен:

$$\lambda_{p(t)}^t = \lambda_{св} \cdot (1 - a) + \lambda_{л} \cdot a(1 - E_t) + \lambda_{в} \cdot a \cdot E_t, \quad (4)$$

где: $\lambda_{p(t)}^t$ — коэффициент теплопроводности мороженой рыбы при температуре t ;

E_t — количество вымерзшей воды в рыбе при той же температуре t ;

$\lambda_{л}$ — коэффициент теплопроводности водного льда.

Простота такого подсчета коэффициента теплопроводности рыбы в охлажденном и замороженном состоянии очень заманчива, однако здесь требуется основательная экспериментальная проверка. На рис. 9 графически изображена зависимость $\lambda_{p(t)}$ как функции температуры на основании подсчета по формулам (3) и (4).

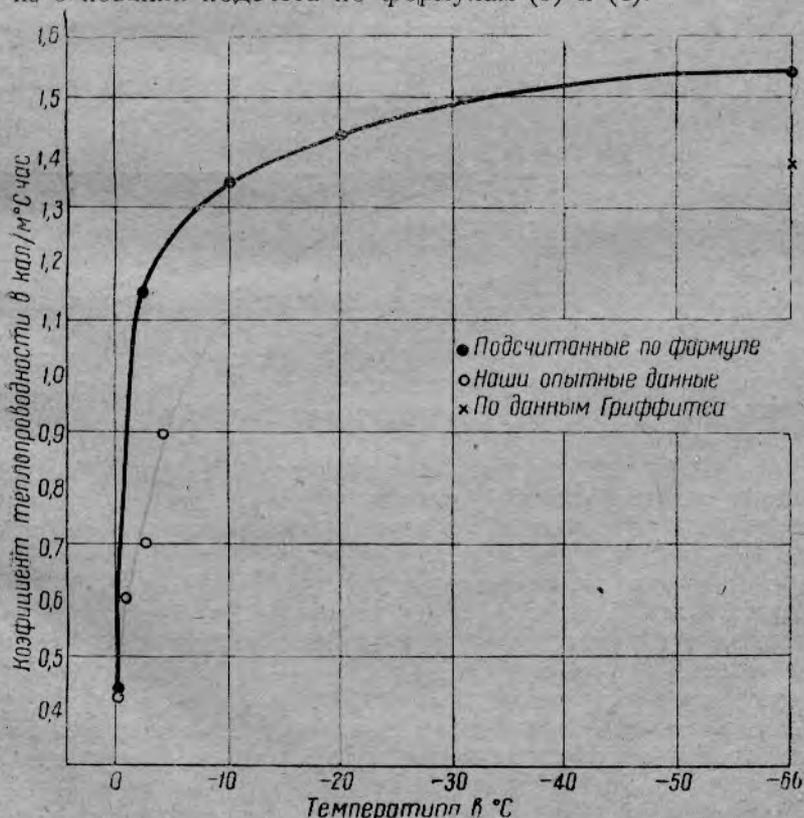


Рис. 9. Зависимость коэффициента теплопроводности рыбы от температуры.

На тот же график нанесены экспериментальные данные из табл. 13. Оказалось, что последние близко совпадают только для охлажденной рыбы, все остальные значения, хотя и имеют тенденцию с понижением температуры возрасти, однако, лежат значительно ниже тех точек, которые подсчитаны по формуле (4). Это лишний раз указывает на необходимость проверки высказанного нами предположения о возможности подсчета $\lambda_{p(m)}$ по этой формуле.

Возвращаясь к полученным нами экспериментальным данным, приводим в качестве иллюстрации графические изображения количества тепла, которое снималось с поверхности рыбы в приборе, как функцию времени, начиная с процесса замораживания и кончая установившимся состоянием, при котором тепловой поток выравнивался и был равен количеству тепла, проходящему от рассола (с температурой от $-0,5$ до -4°) к эвтектическому льду (с температурой $-21,2^\circ$) через слой рыбы (рис. 10).

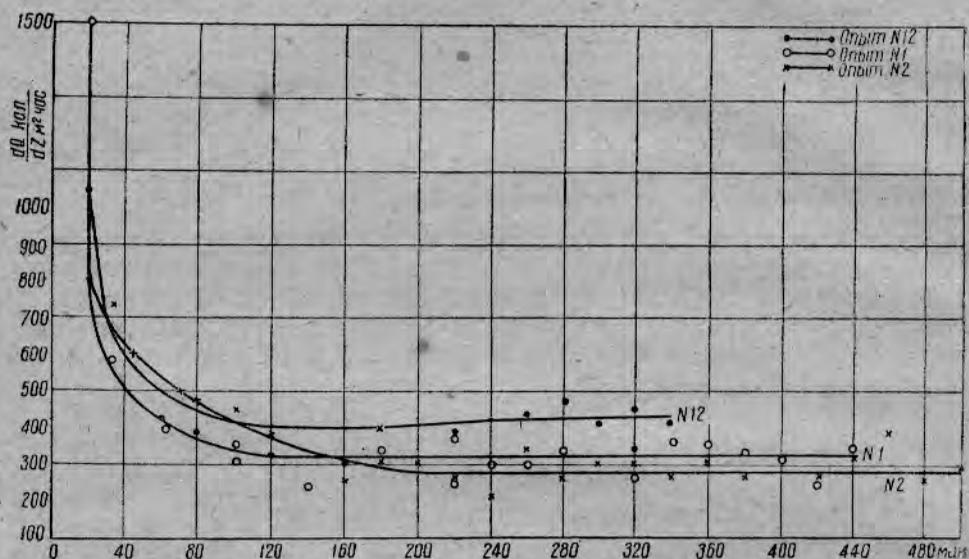


Рис. 10. Изменение количества тепла, отнимаемого от рыбы при замораживании ее в приборе, для определения теплопроводности.

В этих кривых обращает на себя внимание большое количество тепла, снимаемого с рыбы в начальный период опыта, так как теплообмен в это время идет главным образом за счет отнятия от рыбы скрытой теплоты плавления. Вычислить коэффициент теплопроводности рыбы за период замораживания не представляется вследствие этого возможным, поэтому в приведенных нами в табл. 13 данных мы вели подсчет только за период установившегося состояния. Постоянство теплоток при данном условии указывает на окончание процесса замораживания; таяние эвтектического льда с этого момента происходит только от прохождения тепла через тело рыбы, т. е. за счет ее теплопроводности.

Правильно ли будет подсчитан коэффициент теплопроводности рыбы в условиях наших опытов, когда температура рыбы с одной стороны имеет $-0,5$ а с другой стороны $-21,2^\circ$? Если бы в этом интервале температур изменение агрегатного состояния в рыбе не имело места, то подсчет можно было бы считать верным, причем величина коэффициента теплопроводности в этом случае имела бы среднее значение для интервала температур от $-0,5$ до $-20,0^\circ$.

В действительности, в этом интервале температур происходит постепенное изменение агрегатного состояния рыбы, сопровождаемое

изменением коэффициента ее теплопроводности. Поэтому при определении коэффициента теплопроводности с перепадом температур от $-0,5$ до -21° в начальной стадии опыта имеет место изменение температуры во всей толще мяса рыбы, по окончании которого наступает установившееся состояние (рис. 11). Установившееся состояние характеризуется неизменным температурным состоянием рыбы, причем средние слои ее принимают температуру, промежуточную между крайними значениями температуры рыбы, т. е. между $-21,2$ и $-0,5^\circ$ (рис. 12). Теплопроводность рыбы меняется с температурой, а следовательно, каждый слой рыбы характеризуется свойственной ему величиной теплопроводности в зависимости от количества льда, в нем находящегося.

Таким образом, прохождение тепла через толщу рыбы и отдельные слои ее является сложным процессом, исключаящим, собственно говоря, возможность достаточно точного нахождения значения λ_p при определении его с перепадом температур в 20° в интервале от 0 до -21° .

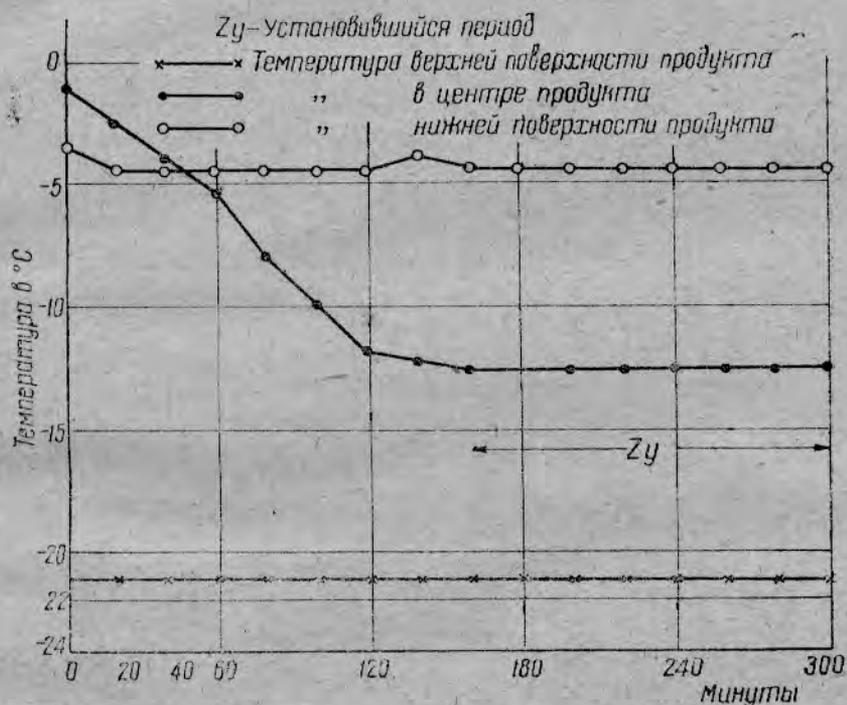


Рис. 11. Температурное состояние мяса рыбы при определении коэффициента теплопроводности (опыт № 11).

Тепловой поток проходит через рыбу по направлению от поверхности с более высокой температурой к более низкой; поступление тепла извне главным образом ограничивается поэтому теплопроводящей способностью первого слоя рыбы, прилегающего к теплопередающей поверхности прибора. Последующие слои рыбы имеют более низкую температуру, а следовательно, и большую теплопроводность. Поэтому значение λ_p в наших опытах должно быть ближе к теплопроводности рыбы при наиболее высокой температуре. В наших опытах наиболее высокой температурой испытуемой рыбы без большой ошибки можно считать температуру, равную температуре протекающего через коробку прибора рассола, так как прилегающие к этой

коробке слой рыбы безусловно принимают если не температуру этого рассола, то во всяком случае температуру, весьма к ней близкую.

Поэтому приведенные в таблице значения теплопроводности рыбы, повидимому, следует относить не ко всему интервалу температуры от $-0,5$ до $-21,2^\circ$, а только к наиболее высокому значению последней, так, например, в опыте № 9 к температуре около -1° , в опыте № 6 — к температуре -2° и т. д.

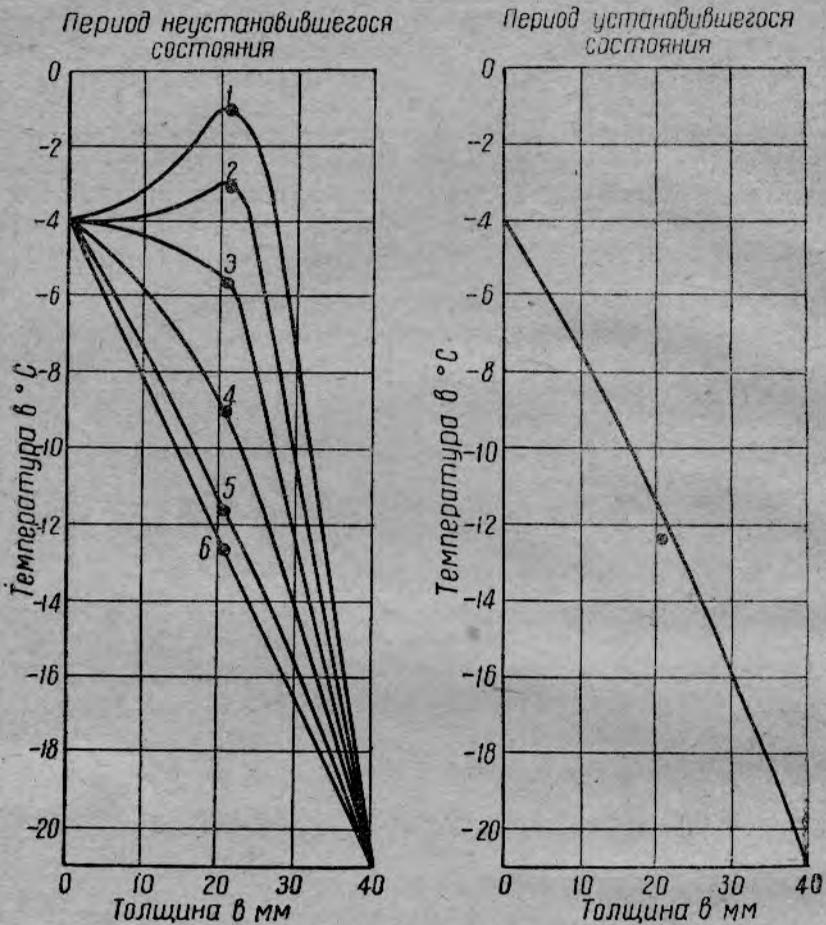


Рис. 12. Распределение температуры в рыбе (опыт 11).

— начало опыта; 2 — через 30 мин; 3 — через 60 мин; 4 — через 90 мин; 5 — через 120 мин; 6 — через 150 мин; А — через 150 до 320 мин. без изменения.

В подтверждение правильности полученных нами результатов подсчитаем значение λ_p при помощи формулы по определению продолжительности замораживания пищевых продуктов, выведенной инж. Д. Г. Рютовым¹⁾.

Основная формула инж. Рютова, из которой определяется продолжительность процесса замораживания, имеет следующий вид:

$$\frac{dQ}{dZ} = \frac{\theta}{\sqrt{\frac{1}{\alpha^2} + \frac{2\theta}{\gamma \cdot R \cdot \lambda_p} \cdot Z}} \quad (5)$$

Для процесса охлаждения и замораживания эта формула будет иметь вид:

¹⁾ Д. А. Христодело и Д. Г. Рютов. Быстрое замораживание мяса, 1936.

$$\frac{dQ}{dZ} = \frac{\vartheta \left(1 + \frac{C}{R} \cdot \frac{(t_3 - t_n)}{2} \right)}{\sqrt{\frac{1}{\alpha^2} + \frac{2\vartheta}{\gamma \cdot R \cdot \lambda_p} \cdot Z}}, \quad (6)$$

где $\frac{dQ}{dZ}$ — количество тепла, проходящее через 1 м² поверхности в

Z час, в кал/м² час;

ϑ — перепад температуры между замораживаемым продуктом и охлаждающей средой;

C — средняя „теплоемкость“ продукта в том интервале температур, в котором ведется замораживание, в кал/кг °С;

t_3 — температура замерзающего слоя продукта в °С;

t_n — температура продукта, соприкасающегося с охлаждающей средой;

α — коэффициент теплоперехода в кал/м² час °С;

γ — удельный вес продукта в кг/м³;

R — скрытая теплота плавления продукта при данной температуре замораживания в кал/кг;

λ_p — коэффициент теплопроводности продукта при температуре замораживания в кал/м час °С;

Z — продолжительность процесса замораживания в час.

Для упрощения последнего выражения (6) часть его, а именно $1 + \frac{C}{R} \cdot \frac{(t_3 - t_n)}{2}$, обозначим через букву k . Тогда формула примет следующий вид:

$$\frac{dQ}{dZ} = \frac{\vartheta \cdot k}{\sqrt{\frac{1}{\alpha^2} + \frac{2\vartheta}{\gamma \cdot R \cdot \lambda_p} \cdot Z}} \quad (7)$$

Для подтверждения закономерности процесса замораживания в наших опытах приведем выражение (7) к уравнению прямой. Для этого прежде всего упростим выражение (7) и освободимся от иррациональной зависимости в знаменателе:

$$\left(\frac{dQ}{dZ} \right)^2 = \frac{\vartheta^2 k^2}{\frac{1}{\alpha^2} + \frac{2\vartheta}{\gamma \cdot R \cdot \lambda_p} \cdot Z} \quad (9)$$

Путем дальнейших алгебраических преобразований придем к уравнению прямой:

$$\frac{\vartheta^2 \cdot k^2}{\left(\frac{dQ}{dZ} \right)^2} = \frac{1}{\alpha^2} + \frac{2\vartheta}{\gamma \cdot R \cdot \lambda_p} \cdot Z \quad (10)$$

По данным наших опытов, значение ϑ и $\frac{dQ}{dZ}$ известно и зависит от времени. Значение k можно подсчитать для условий, в которых проводились наши опыты. Для этого примем $R = 54$ кал/кг для замораживания до -4° ; $C = 1,28$ кал/кг °С, как среднюю для температуры от -4 до -15° ; $t_3 = -1^\circ$; $t_n = -15^\circ$ и $\gamma \cong 1010$ кг/м³.

Все эти данные позволяют сделать графическое построение $\frac{\vartheta^2 k^2}{\left(\frac{dQ}{dZ} \right)^2}$ как функции времени.

На рис. 13 приводятся данные, построенные нами для тех опытов, в которых замораживание рыбы происходило непосредственно в приборе. Из этих кривых видно, что начало опыта, как правило, характеризуется таким расположением точек, которое позволяет провести прямую линию: определенная закономерность в этом случае имеет место. Этот характер кривой резко изменяется по окончании вымораживания основной массы воды, содержащейся в рыбе; кривая резко начинает подниматься вверх; в это время происходит дальнейшее охлаждение рыбы, которое заканчивается наступлением установившегося состояния, т. е. третьим резким переломом кривой, снова принимающей горизонтальное положение.

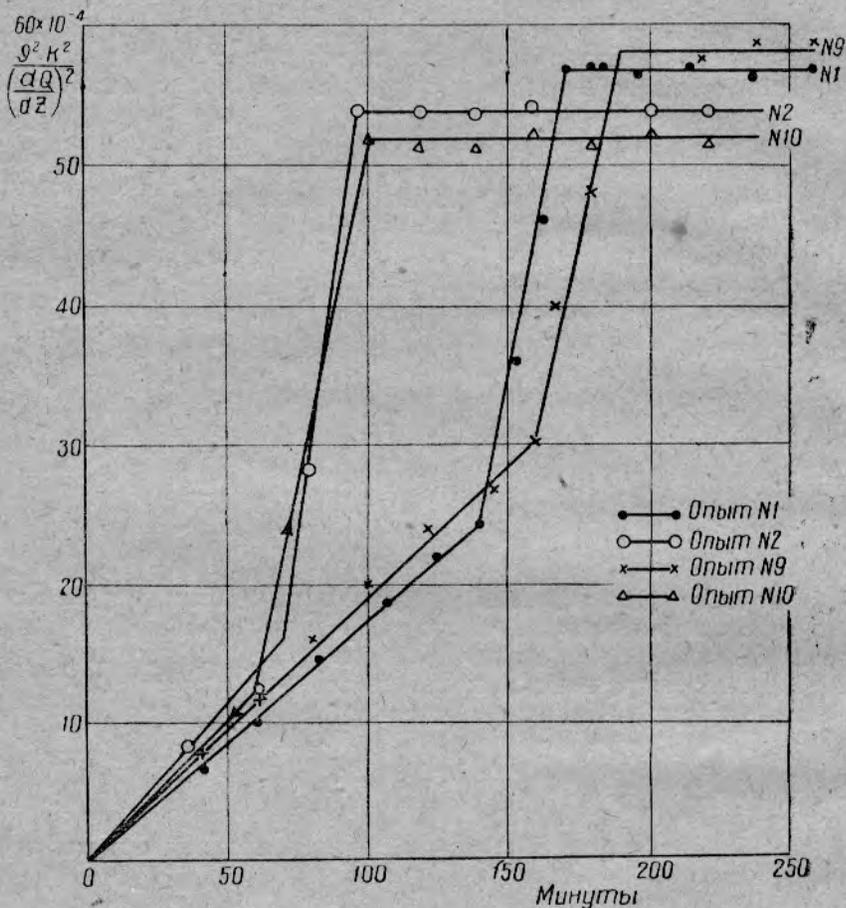


Рис. 13. Графическое построение функции $\frac{\theta^2 k^2}{\left(\frac{dQ}{dZ}\right)^2}$

Преобразуя уравнение (10) относительно λ и упрощая его исключением $\frac{1}{a^2}$, которое примем равным 0, так как значение a^2 без большой ошибки может быть приравнено бесконечности, получим:

$$\lambda = \frac{2\theta}{\theta^2 \cdot k^2} \cdot Z \cdot \frac{1}{\left(\frac{dQ}{dZ}\right)^2 \cdot \gamma \cdot R} \quad (11)$$

По данной формуле можно определить значение λ , подставляя из графика (рис. 13) величину $\frac{\theta^2 \cdot k^2}{\left(\frac{dQ}{dZ}\right)^2}$, соответствующую данному значению Z . Результат подсчетов для различных опытов приводится в табл. 14.

Таблица 14

Коэффициент теплопроводности мяса судака при температуре его замерзания (-10°), подсчитанный по формуле (11)

№ опытов	Z (в час.)	$\frac{\theta^2 \cdot k^2}{\left(\frac{dQ}{dZ}\right)^2}$	θ (в $^\circ\text{C}$)	R (в кал/кг)	γ (в кг/м ³)	λ_p (в кал/м час $^\circ\text{C}$)
1А	2	$21,6 \times 10^{-4}$	20,5	54	1010	0,697
2А	1	$13,2 \times 10^{-4}$	20,8	54	1010	0,58
9	2	$23,5 \times 10^{-4}$	20,8	54	1010	0,65
10	1	$12,2 \times 10^{-4}$	20,3	54	1010	0,61

Сравнение значений теплопроводности, полученных опытным путем (табл. 13) и вычисленных (табл. 14), показывает, что они довольно близки друг к другу. Некоторое расхождение можно отнести за счет приближенных значений для R , γ и k , принятых нами при расчете.

Описанные нами опыты по определению коэффициента теплопроводности мороженой рыбы в интервале температур от 0 до -21° показали, что каждый градус понижения температуры рыбы отражается на величине коэффициента теплопроводности рыбы.

Значение коэффициента теплопроводности рыбы на границе замерзания несколько больше теплопроводности охлажденной рыбы. С понижением температуры рыбы до $-4,5^\circ$ коэффициент теплопроводности увеличивается и становится вдвое больше теплопроводности охлажденной рыбы. Отсюда следует, что обычно применяемое в практике значение коэффициента теплопроводности мороженого мяса $\lambda = 1,2$ или $\lambda = 1,38$, если и соответствует истине, то относится к температурам мяса порядка не выше -10° , т. е. к тому моменту, когда практически процесс замораживания заканчивается. Поэтому величина λ_p рыбы при расчетах процесса замораживания должна быть пересмотрена и соответствующим образом изменена. Для этого необходимо иметь данные о зависимости коэффициента теплопроводности рыбы от температуры. Как нами указывалось выше, обычные способы определения теплопроводности, основанные на принципе перепада температур, дают только средние значения теплопроводности в пределах данного перепада температур и, как это следует из наших опытов, точно определить эту зависимость при указанных условиях нет возможности. Поэтому для определения зависимости коэффициента теплопроводности от температуры в пределах от 0 до -20° приходится обращаться к непрямым методам исследования. Одним из таких методов является определение коэффициента температуропроводности, так как величина последнего может быть определена в пределах одного градуса понижения температуры.

В заключение считаем необходимым отметить следующее.

1. Определение коэффициента теплопроводности охлажденной рыбы по разработанному нами методу дает достаточно точные результаты, и потому может быть рекомендовано не только при изучении физических свойств рыбы и рыбных продуктов, но и для других пищевых продуктов и для изоляционных материалов.

2. Определение коэффициента теплопроводности мороженой рыбы

по той же методике дает достаточно точные данные только в тех пределах температур, при которых не происходит изменения агрегатного состояния воды, содержащейся в рыбе. Для практических же целей наиболее интересны температуры от $-1,0$ до -20° , т. е. та область температуры, в которой изменение агрегатного состояния в продуктах происходит наиболее интенсивно. Для этих условий разработанный нами способ определения λ_p оказывается недостаточно точным.

3. Для окончательного обоснования процессов замораживания рыбы необходимо произвести определение коэффициента ее температуропроводности.

5. КОЭФИЦИЕНТ ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ МЯСА РЫБЫ

Скорость процесса охлаждения и замораживания продуктов в одной и той же охлаждающей среде и при одинаковых условиях зависит от коэффициента ее температуропроводности.

Величина последнего находится в зависимости от коэффициента его теплопроводности, теплоемкости и удельного веса. Представим эту зависимость в виде следующего отношения:

$$a_p = \frac{\lambda_p}{\gamma_p \cdot C_p} \text{ м}^2/\text{час}, \quad (1)$$

где a_p — коэффициент температуропроводности в $\text{м}^2/\text{час}$;

λ_p — коэффициент теплопроводности $\text{кал}/\text{м час } ^{\circ}\text{С}$

C_p — теплоемкость $\text{кал}/\text{кг } ^{\circ}\text{С}$;

γ_p — удельный вес $\text{кг}/\text{м}^3$.

В интервале температур от 25° до точки замерзания значения коэффициента теплопроводности, теплоемкости и удельного веса без большой погрешности могут быть приняты постоянными. Последнее не может быть распространено на температуры ниже точки замерзания продукта, где даже незначительные изменения температуры сопровождаются очень значительными изменениями физических свойств продуктов, в данном случае — коэффициента теплопроводности, теплоемкости и удельного веса.

Причиной указанных изменений является образование льда в тканях рыбы, а так как интенсивность этого процесса находится в зависимости от температуры рыбы, то, следовательно, изменения физических свойств рыбы находятся в определенной зависимости от ее температурного состояния. Изучить эту зависимость и является необходимым для теоретического обоснования как процессов замораживания рыбы, так и для осуществления тепловых расчетов по холодильной ее обработке.

Определение коэффициента температуропроводности рыбы, представляющее само по себе большой теоретический и практический интерес с точки зрения характеристики скорости замораживания, позволяет, кроме того, определить и закономерность изменения коэффициента теплопроводности рыбы в процессе холодильной обработки.

По вопросу о коэффициенте температуропроводности пищевых продуктов в литературе имеется очень мало данных; в отношении рыбы, насколько нам известно, они отсутствуют.

Коэффициент температуропроводности пищевых продуктов в интервале температур от 40° до точки замерзания с достаточной достоверностью может быть определен путем подсчета на основании данных об их физических свойствах. Значения коэффициента температуропроводности для различных пищевых продуктов приводятся в табл. 15 и 16.

Таблица 15

Коэффициент температуропроводности пищевых продуктов, подсчитанный по данным Тамма

Наименование продуктов	В пределах температур	γ (в кг/м ³)	C (в кал/кг ⁰ С)	λ (в кал/м час ⁰ С)	a (в м ² /час)
Говяжье мясо	от 0 до +40 ⁰	1070	0,83	0,43	0,00481
Свиное сало	от 0 до +40 ⁰	850	0,54	0,153 ¹⁾	0,000333

Таблица 16

Коэффициент температуропроводности пищевых продуктов, подсчитанный по данным Лобзина

Наименование продуктов	В пределах температур	γ (в кг/м ³)	C (в кал/кг ⁰ С)	λ (в кал/м час ⁰ С)	a (в м ² /час)
Мясо рыбы	от 0 до +40 ⁰	1050	0,83	0,327	0,000375
" "	0 до +40 ⁰	1050	0,83	0,412	0,000473
" говяжье	0 до +40 ⁰	1070	0,81	0,478	0,000551

Эти данные можно считать близкими к действительным значениям коэффициента температуропроводности, так как в интервале температур от 40⁰ до точки замерзания величины λ , C и γ изменяются в незначительной степени.

Что касается коэффициента температуропроводности продуктов в замороженном состоянии, то определение его путем подсчета не представляется возможным из-за отсутствия соответствующих данных.

Нам известны только экспериментальные данные о коэффициенте температуропроводности мороженого говяжьего мяса, полученные Оубери и Гриффитсом, представляющие главным образом теоретический интерес, так как значение коэффициента температуропроводности в интервале температур от -40 до -80⁰ лишь в малой степени применимо для практических целей (табл. 17).

Таблица 17

Коэффициент температуропроводности говяжьего мяса по Оубери и Гриффитсу

	В пределах температур	γ (в кг/м ³)	C (в кал/кг ⁰ С)	λ (в кал/м час ⁰ С)	a (в м ² /час)
Экспериментальные данные	от -40 до -80 ⁰	—	—	—	0,003302
Вычисленные данные	-60 ⁰	1160	0,36	1,368	0,00327

Распространение этих данных на более высокие пределы температур, при которых обычно происходит процесс замораживания продуктов, не представляется возможным ввиду несоответствия их величины истинному значению этого коэффициента. Последнее делается особенно ясным, если мы ориентировочно подсчитаем a на основании наших экспериментальных данных о физических свойствах рыбы в пределах от 0 до -21⁰ (табл. 18).

1) По данным Рубнера.

Коэффициент температуропроводности мяса рыб при температурах ниже 0°, подсчитанный по данным П. П. Лобзина (ориентировочный подсчет)

В пределах температур	γ (в кг/м ³)	C (в кал/кг °C)	λ (в кал/м час °C)	a (в м ² /час)
Мясо рыбы от -0,8 до -21,2°	1030—985	28,6—0,74	0,538	0,000364
„ „ „ -2,1 до -21,2°	1010—985	10,7—0,74	0,664	0,000116
„ „ „ -4,6 до -21,2°	995—985	3,2—0,74	0,890	0,000456

Как видно из табл. 18, значение «а» довольно заметно изменяется с температурой так, например, от -0,8 до -21,2а — 0,00036; от -2,1 до -21,2а — 0,000116; т. е. изменение температуры от -0,8 до -2,1° имеет следствием увеличение значения а в 3 раза. Изменение величины а было бы еще более отчетливым, если бы значения были известны с точностью до 1° в пределах интервала температур от -0,8 до -2,1°.

Полное подобие процессов распространения тепла в двух различных телах позволяет определить значение коэффициента температуропроводности одного из тел при том условии, если физические свойства другого тела изучены с такой точностью, что это тело может быть рассматриваемо в качестве эталона, т. е.:

$$a = a_э \cdot V_a, \quad (2)$$

где a — коэффициент температуропроводности исследуемого тела;
 $a_э$ — коэффициент температуропроводности тела, физические свойства которого хорошо известны (эталон);
 V_a — множитель, характеризующий значение коэффициента исследуемого тела (определяется опытным путем).

Определение V_a возможно по методу подобия. С этой целью прежде всего рассмотрим основное уравнение распространения тепла.

$$\frac{dt}{d\tau} = a \cdot \frac{\partial^2 t}{\partial x_a \cdot \partial x_a}, \dots \dots \dots (3)$$

где: t — температура тела в точке (x_1, x_2, x_3) в момент времени τ ;
 a — коэффициент температуропроводности тела.

Уравнение (3) имеет бесконечное число решений. Принятием известных дополнительных условий эта многозначность может быть устранена. Это дополнительное условие заключается в том, что любые две функции $t_1(x_1, x_2, x_3, \tau)$ и $t_2(x_1, x_2, x_3, \tau)$, представляющие собою решение данного уравнения и удовлетворяющие дополнительным условиям, должны быть равны друг другу.

Дополнительными условиями в данном случае являются заданные начальные температуры тела и среды в течение всего процесса, геометрические формы тела и его физические свойства.

Из этого следует, что единственная физическая переменная, входящая в состав этих определяющих величин, есть температура.

По Гухману, уравнению (3) соответствует только одно обуславливающее уравнение:

$$\frac{V_a \cdot V_\tau}{V_a^2} = 1, \quad (4)$$

где: V_a — множитель преобразования, которым определяется относительное значение коэффициента температуропроводности;

V_{τ} — множитель преобразования, которым определяется относительное значение времени;

V_d — множитель преобразования, которым определяется относительное значение диаметра.

Таким образом, обуславливающее уравнение (4) представляет собою единственный критерий, ограничивающий свободу выбора величин, входящих в составные условия однозначности. Уравнение (4) характерно тем, что оно не содержит температуры. Таким образом, множитель преобразования температурного поля может быть выбран совершенно произвольно. Полная тождественность полей будет иметь место тогда, когда этот множитель равен единице. Уравнение (4) позволяет найти значение V_a :

$$V_a = \frac{V_d^2}{V_{\tau}}. \quad (5)$$

Полное геометрическое подобие формы и размера испытуемого вещества и тела, служащего эталоном, дает значение множителя преобразования $V_d=1$, откуда.

$$V_a = \frac{1}{V_{\tau}}. \quad (6)$$

Таким образом, для определения V_a необходимо найти значение V_{τ} , которое и определяется экспериментальным путем. Для этого испытуемое тело и тело-эталон, имеющие во всех точках одинаковую температуру, погружаются в среду с температурой, отличной от температуры погружаемых тел. Изменение температуры тел во времени изображается графически. По кривым определяется значение V_{τ} , как отношение продолжительности изменения температуры на определенное число градусов (в испытуемом теле) к продолжительности изменения температуры (на то же число градусов) в эталоне.

Основные требования, предъявляемые к методике определения коэффициента температуропроводности, сводятся к следующему:

1) по своей форме как испытуемое тело, так и эталон должны быть геометрически подобными; последнее легко можно осуществить путем применения одной и той же гильзы для испытуемого тела и эталона;

2) интервалы изменения температуры во время опытов не должны быть очень большими во избежание значительных изменений физических констант испытуемого тела и эталона;

3) начальные температурные поля как в испытуемом объекте, так и в эталоне должны быть подобны;

4) на поверхности тел должны быть установлены подобные условия.

Все эти требования были учтены нами при разработке прибора и методики определения коэффициента температуропроводности.

Прибор для определения коэффициента температуропроводности состоял из металлического цилиндра для исследуемого продукта и эталона, термометров Бекмана, термосов с эвтектической смесью и мешалкой, внешнего сосуда, наполненного эвтектическим льдом, и изолированного ящика, в который помещался весь прибор (рис. 14).

Цилиндр, предназначенный для помещения в него исследуемого продукта, был сделан из красной меди и имел следующие размеры: диаметр 60 мм и высоту 220 мм. Верхняя часть цилиндра имела плотно навинчивающуюся крышку с патрубком для термометра Бекмана. Цилиндр возможно плотно, но с учетом расширения воды при замерзании, наполнялся испытуемым продуктом (например, рыбой) или материалом с известным коэффициентом температуропроводности

(так называемым эталоном). В середину цилиндра с продуктом через патрубков в крышке вводился термометр Бекмана. Для установки термометра в строго вертикальном положении на поверхность мяса в цилиндре помещалась металлическая пластинка с диаметром, почти равным внутреннему диаметру цилиндра. В центре пластинки было сделано отверстие, равное диаметру термометра. Патрубок и пластинка в этом случае являлись направляющими для термометра и гарантировали строго вертикальное положение его.

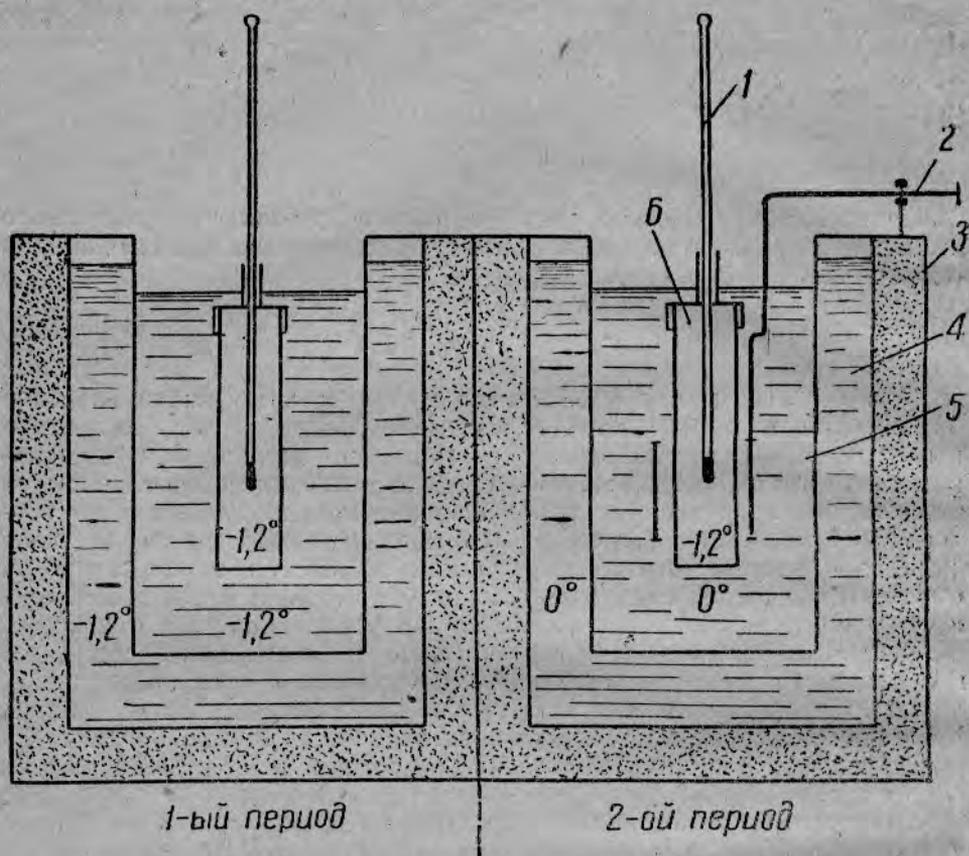


Рис. 14. Прибор для определения теплопроводности.
 1 — термометр Бекмана; 2 — мешалка; 3 — изоляция; 4 — сосуд с эвтектическим льдом;
 5 — сосуд-термос с эвтектической смесью в виде кашеобразной массы; 6 — цилиндр, запаянный испытуемым мясом.

Мы пользовались термометром Бекмана со шкалой в 5° и точно до $0,01^{\circ}$. Тарировка термометра производилась по точкам таяния водного и эвтектического льда, отсчеты — с помощью лупы.

В термос с эвтектической смесью устанавливался на специальной площадке цилиндр с продуктом. Эвтектическая смесь помещалась в сосуд в виде кашеобразной массы, состоящей из смеси очень мелко наколотого эвтектического льда и эвтектического раствора, и в таком количестве, чтобы цилиндр с продуктами полностью был погружен в нее.

Для обеспечения равномерной теплопередачи от эвтектической смеси к продукту, находящемуся в термосе с эвтектической смесью, была установлена мешалка вертикального типа. Мешалка состояла из стержня с прикрепленными к нему двумя серповидными пластинками. Пластинки были соединены вертикальными стержнями. Для уменьше-

ния трения мешалки об эвтектическую смесь в пластинках были сделаны отверстия. Мешалка работала от электромотора, и в наших опытах движение ее (т. е. подъем и опускание) происходило со скоростью 60—65 раз в минуту.

Во избежание усиленного таяния эвтектической смеси, а вместе с тем и изменения температуры в термосе, последний помещался в сосуд больших размеров, который в свою очередь также заполнялся эвтектическим льдом. Этот сосуд для уменьшения таяния смеси снаружи изолировался пробковой мелочью. При таком расположении сосудов таяние эвтектической смеси в термосе было минимальным и происходило только за счет отнятия тепла от продукта, помещенного в цилиндр, и небольшого притока тепла через верхнюю открытую часть прибора. Это гарантировало постоянство температуры в термосе в течение всего опыта.

Интервалы температуры были выбраны нами по возможности малыми во избежание влияния изменений физических констант исследуемого продукта и эталона на результаты опытов. К сожалению, очень ограниченное количество эвтектических смесей с подходящей для нас температурой плавления не дало нам возможности использовать в процессе опытов минимальные интервалы температур. В силу этого все наши опыты проводились при температурных условиях, указанных в табл. 19.

Методика проведения опытов заключалась в следующем. Цилиндр, наполненный исследуемым мясом или эталоном с установленным в нем термометром Бекмана, помещался не менее чем на 24 часа в термос с эвтектической смесью при температуре ее таяния, например, $-1,2^{\circ}$ для Na_2SO_4 . За это время продукт, находящийся в цилиндре, во всех его точках принимал температуру термоса. Одновременно с этим подготавливался второй термос, например, с температурой 0° , для чего использовался чистый лед. По истечении 24 час. цилиндр с продуктом возможно быстро переносился из первого термоса во второй, после чего периодически производилось измерение температуры продукта в цилиндре до момента полного выравнивания температуры продукта с температурой во втором термосе. Опыт в одинаковых температурных условиях повторялся 5 раз и более до получения хорошо совпадавших результатов.

Точно так же проводились опыты с продуктом при других температурных перепадах путем использования соответствующей пары эвтектических растворов (табл. 19).

Таблица 19

Интервалы температур во время опытов ($^{\circ}\text{C}$)		Эвтектические смеси	
от	до	1	2
0	+15,0	Водный лед	Вода при комнатной температуре
-1,2	0,0	Na_2SO_4	Водный лед
-2,1	-1,2	Na_2CO_3	Na_2SO_4
-3,8	-2,1	$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_3$	Na_2CO_3
-6,8	-3,8	ZnSO_4	$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_3$
-11,1	-6,8	KCl	ZnSO_4
-15,8	-11,1	NH_4Cl	KCl
-21,2	-15,8	NaCl	NH_4Cl

Для определения коэффициента температуропроводности мяса рыбы нами был использован мороженный астраханский судак следующего химического состава (табл. 20).

Химический состав рыбы (в %)

	Средний вес (в кг)	Воды	Азотистых веществ	Жиры	Зола
Астраханский судак	2—2,7	80	17	0,5	1,6

Судак перед опытом дефростировался, обесшкуривался, разделывался на филе, после чего некоторое количество филе помещалось в цилиндр прибора для определения коэффициента температуропроводности.

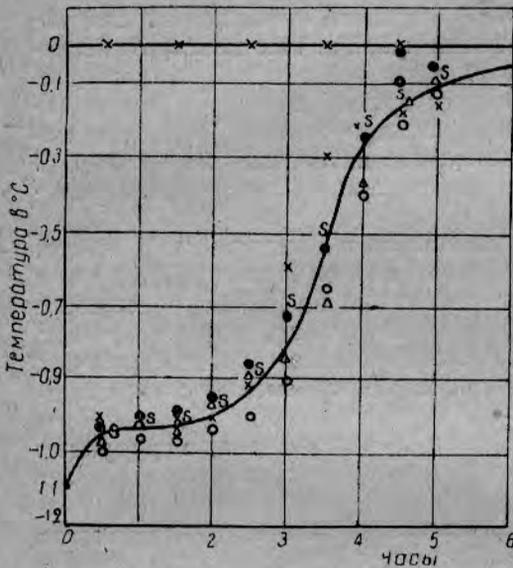


Рис. 15. Изменение температуры мяса судака.

В качестве эталона нами применялся водный лед, физические свойства которого достаточно хорошо известны. (Лед приготавлился из дистиллированной воды). Цилиндр, наполненный водой, помещался под вакуум для удаления из воды воздуха, после чего вода замораживалась непосредственно в цилиндре путем помещения его в камеру с температурой ниже 0° .

Для температур от 0 до 15° в качестве эталона нами применялась пробковая мелочь со следующими физическими свойствами:

$$\gamma = 75 \text{ кг/м}^3, C = 0,33 \text{ и } \lambda = 0,033.$$

Наполнение цилиндра пробковой мелочью производилось путем продолжительного встряхивания всегда одного и того

же количества пробковой мелочи для получения предельного объемного веса.

Подсчет коэффициента температуропроводности мяса рыб проводился нами по формуле (2):

$$a = a_0 V_a.$$

Опытные данные обрабатывались в виде графиков изменений температуры исследуемого продукта (рис. 15), а также тела, принятого в качестве эталона, как функции времени (рис. 16). Сопоставление этих изменений давало возможность определить значение V_a .

Продукт и эталон в наших опытах последовательно помещались в один и тот же цилиндр прибора; благодаря этому полное подобие геометрических размеров тел было соблюдено, поэтому V_a можно было принять равным 1.

При этом условии V_a определяется следующим уравнением:

$$V_a = \frac{1}{V_1}.$$

Отношение времени, необходимого для изменения температуры исследуемого продукта на величину перепада температуры (Z^p) между

центром продукта и его поверхностью, к соответствующему времени для эталона ($Z_э$) представляет собою величину $V_τ$, т. е.:

$$V_τ = \frac{Z_p}{Z_э} \dots \dots \dots (7)$$

откуда:

$$V_a = \frac{1}{V_τ} = \frac{Z_э}{Z_p} \dots \dots \dots (8)$$

Постоянство величин $V_τ$ на всем протяжении кривых является признаком, по которому можно судить о степени точности опыта. С

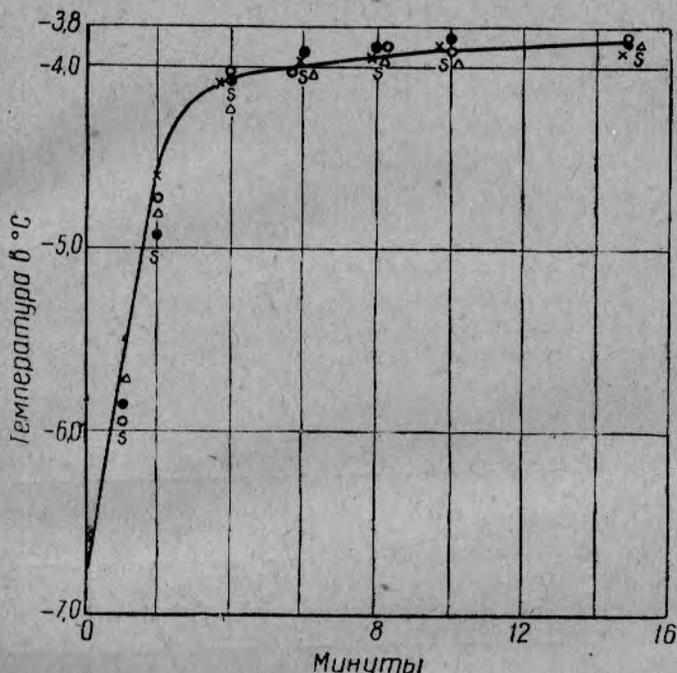


Рис. 16. Изменение температуры водного льда.

этой же целью для каждой серии опытов по исправленной кривой нами строился полулогарифмический график перепадов температуры по времени (рис. 17). В случае получения кривой вместо прямой опыты переделывались.

На основании многочисленных опытов по определению коэффициента температуропроводности были получены следующие результаты (табл. 21).

Таблица 21

Коэффициент температуропроводности мяса судака
(на основании опытных данных)

Интервал температур, в котором проводилось определение	$a_э$	$V_a = \frac{Z_э}{Z_p}$	$a_p = a_э \cdot V_a$
-21,2 ~ -15,8°	0,00486	0,33	0,0016
-15,8 ~ -11,1	0,00463	0,24	0,0011
-11,1 ~ -6,8	0,00455	0,15	0,00068
-6,8 ~ -3,8	0,00444	0,05	0,00022
-3,8 ~ -2,1	0,00438	0,0146	0,000064
-2,1 ~ -1,2	0,00434	0,0085	0,000037
-1,2 ~ -0,0	0,00431	0,0125	0,000054
0° ~ +15 (пробка)	0,00133	0,38	0,000505

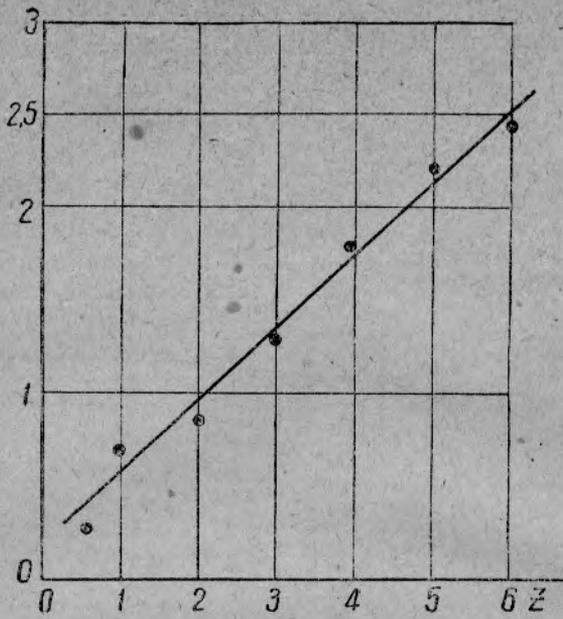


Рис. 17. Графические изображение зависимости $\ln \frac{t_1 - t_0}{t_2 - t_0}$

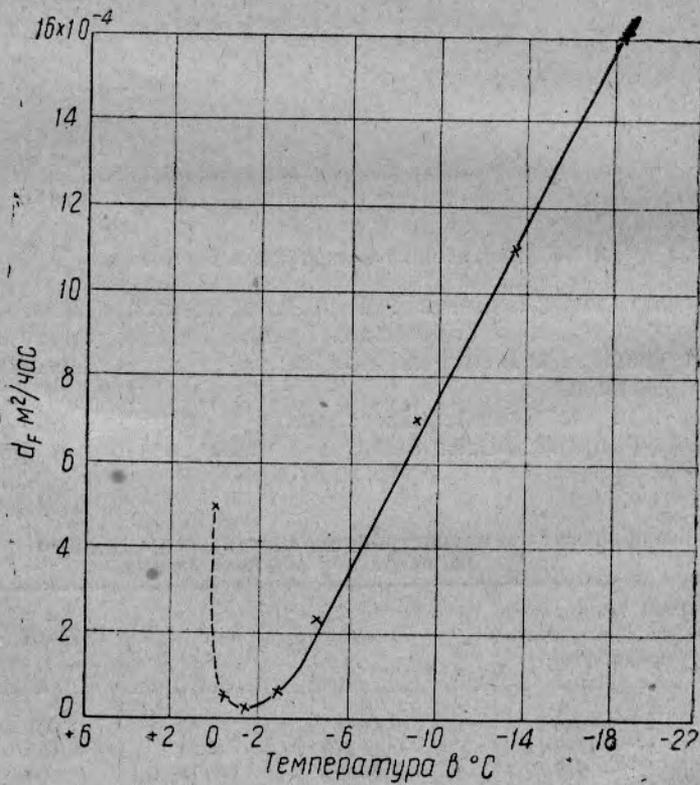


Рис. 18. Зависимость α_p от температуры

При рассмотрении данных о коэффициенте температуропроводности мяса судака необходимо оговориться, что в интервале температур от 0 до $-1,2^\circ$, от $-1,2$ до $-2,1^\circ$, а также, повидимому, частично и от $-2,1$ до $-3,8^\circ$, значение a_p следует рассматривать только как приближенное. Причиной этого являются очень большие изменения физических свойств мяса рыб в этих интервалах температур, несмотря на то, что опыт проводился в относительно узком интервале температур, равном $0,9-1,7^\circ$.

Зависимость коэффициента температуропроводности мяса рыбы от температурного его состояния приводится на графике (рис. 18).

Из графика видно, что наименьшее значение a_p имеет место при температуре от $-1,0$ до $-3,0^\circ$; примерно при $-8,0^\circ$ значение a_p становится равным своему значению в охлажденном состоянии, и, наконец, значение a_p при -20° возрастает в 3 раза по сравнению с охлажденным состоянием и в 30 раз по сравнению со значением при -2° . Все это указывает на те значительные изменения коэффициента температуропроводности мяса рыб, которые происходят в процессе ее холодильной обработки.

Небезынтересно воспользоваться полученными значениями a_p для определения значения коэффициента теплопроводности при различных температурах мяса рыб. Необходимые для этого значения γ_p и C_p нами были взяты из соответствующих глав данной работы. Подсчет коэффициента теплопроводности производился по формуле (1). Результаты подсчета приводятся в табл. 22.

Таблица 22

Изменение коэффициента теплопроводности мяса судака в зависимости от температуры

Интервал температур, в котором проводилось определение a_p	a_p	C_p	γ_p	λ_p
+15—0°	0,000505	0,83	1070	0,448
0—1,2	0,000054	5,5	1065	0,316 (?)
-1,2—2,1	0,000037	25,8	1047	1,0 (?)
-2,1—3,8	0,000064	8,2	1027	0,54
-3,8—6,8	0,00022	3,5	1015	0,782
-6,8—11,1	0,00068	1,35	1008	0,925
-11,1—15,8	0,0011	0,98	1005	1,084
-15,8—21,2	0,0016	0,74	1004	1,19

В таблице обращает на себя внимание величина коэффициента теплопроводности λ_p мяса рыбы при температурах от 0 до $-1,2^\circ$ и от $-1,2$ до $-2,1^\circ$, не соответствующая общей закономерности изменения λ_p от температуры. Это особенно хорошо видно при графическом изображении λ_p как функции температуры (рис. 19). Понятно, что полученное значение при температурах от 0 до -2° следует признать неточным по тем же самым причинам, которые были отмечены для a_p , а именно из-за значительного изменения физических констант мяса рыбы в этом интервале температур.

Что же касается значений λ_p при температурах от $+15$ до 0° и от -3 до -21° , то их можно считать достаточно точными и близко совпадающими как с теоретическими подсчетами, так и с имеющимися экспериментальными данными, что подтверждает тем самым правильность полученной нами величины коэффициента температуропроводности.

Таким образом, в результате этой работы мы получили данные о коэффициенте температуропроводности мяса судака для температур от $+15$ до 0° и от -4 до -20° , т. е. в том интервале температур, который наиболее часто применяется в практике холодильной обработки рыбы.

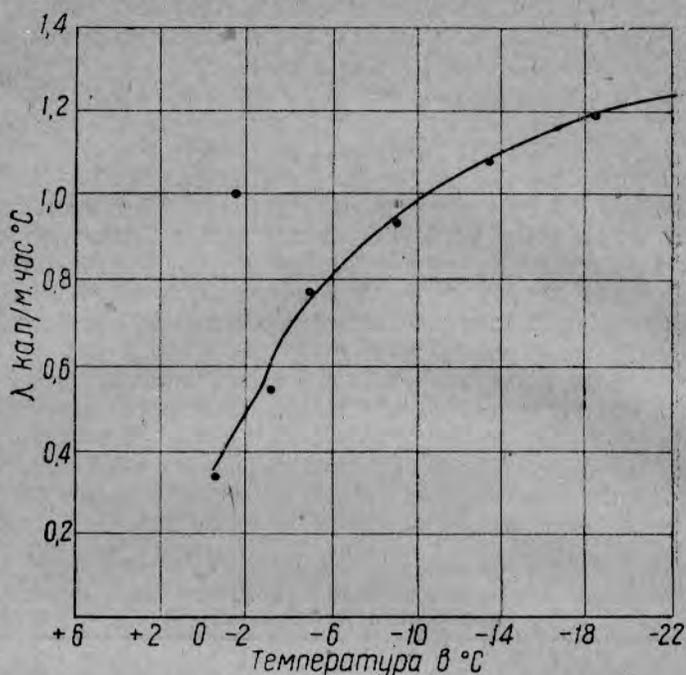


Рис. 19. Зависимость λ_p от температуры.

Пользуясь этими данными, мы определили значение и зависимость коэффициента теплопроводности от температуры. Полученные значения коэффициента теплопроводности довольно близко согласуются с теоретическими расчетами и имеющимися экспериментальными данными.

Что касается полученных нами значений коэффициента температуропроводности от -1 до -4° , то они подлежат уточнению в более узком интервале температур, чем это имело место в наших опытах. Выполнение этого условия требует значительно более точного измерения температуры во время опытов и наполнения термосов эвтектическими смесями с температурой плавления в пределах от -1 до -4° и перепадом температуры между ними не более, чем на $0,2^\circ$.

6. КОНСИСТЕНЦИЯ МЯСА РЫБ ПРИ ХОЛОДИЛЬНОЙ ОБРАБОТКЕ И ХРАНЕНИИ РЫБЫ

При оценке качества рыбы и методов холодильной обработки ее большое значение имеет определение консистенции мяса. В отношении охлажденной рыбы под консистенцией надо подразумевать упругость мяса. Изменение упругости последнего указывает, как далеко продвинулись в рыбе посмертные изменения, а также сколько времени можно сохранить рыбу при данных условиях. В отношении мороженой рыбы под консистенцией надо понимать твердость мяса; числовое значение этого коэффициента находится в зависимости от температуры рыбы и количества кристаллов льда, находящихся в ее мясе; в данном случае консистенция свидетельствует о степени промороживания или талости рыбы.

По вопросу о консистенции рыб имеются данные Таути и др., разработавших метод определения свежести рыбы по степени упругости и сконструировавших для этой цели специальный прибор. Прибор представляет собою стеклянный шарик диаметром 1,35 см, прикрепленный к пружине; сжатие пружины при надавливании шариком на рыбу дает указания на степень упругости рыбы. Те же самые измерения произведены и нашей лабораторией. Для опытов был использован прибор для определения зрелости фруктов с заменой иглы никелированным шариком.

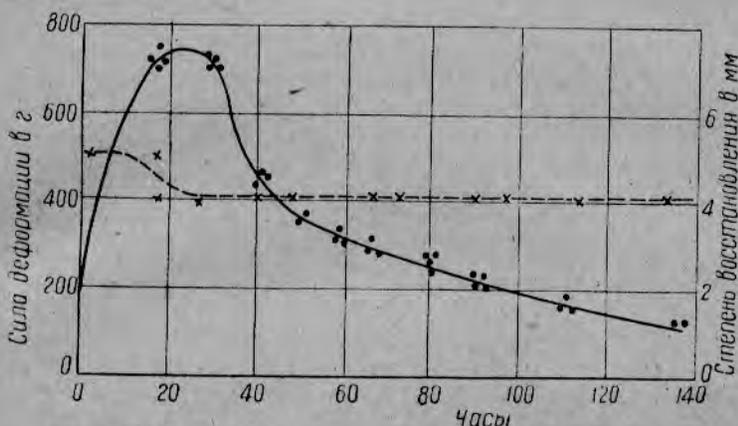


Рис. 20. Изменение упругости мяса карпа при хранении.

Результаты, приведенные на рис. 20, указывают, что упругость мяса рыбы после ее смерти вначале возрастает, достигая максимума при посмертном окоченении, затем начинает убывать. Опыты показали возможность использования этого метода для определения количества дней, прошедших со дня смерти рыбы.

Моран провел ряд опытов по изучению твердости мороженого мяса, пользуясь для этого прибором, позволяющим погружать в мясо с различной температурой стержень с концом, заостренным в виде конуса, диаметром 1 см, и наблюдать те давления, которые требуются для погружения стержня в мясо на глубину 3 мм.

Американские исследователи Тресслер, Бердсей и Моррей определяли влияние замораживания на качество мяса по его консистенции до и после замораживания; они пользовались пенетрометром для определения усилия, необходимого для проникновения тупой иглы строго определенных размеров в куски мяса; тем же пенетрометром они измеряли глубину проникновения тупой иглы в мясо под действием стандартной нагрузки в течение заранее обусловленного времени. Оба эти метода себя оправдали и позволили авторам доказать, что замораживание и последующее хранение заметно ослабляют консистенцию мяса.

Основным недостатком всех выше рассмотренных приборов является их стационарность и необходимость определения консистенции в лабораторной обстановке; между тем для промышленных целей необходимо сконструировать прибор, дающий возможность быстро и достаточно точно определять консистенцию мяса в производственных условиях.

Задачей нашей работы являлся подбор прибора, пригодного для определения консистенции мяса рыб в производственной обстановке, и проверка удовлетворительности его работы.

Всего нами было опробовано два прибора: пружинный консистометр и поршневой консистометр.

Общий вид и основные детали пружинного консистометра приведены на рис. 21.

Главной частью прибора является тупой стержень, несколько выступающий из дискового экрана прибора. Под влиянием нажима стержнем на испытуемый объект происходит сжатие пружины и вдавливание стержня в указанный объект. Чем слабее консистенция испытуемого объекта, тем глубже вдавливается в него стержень, и наоборот. Глубина вдавливания стержня прибора отмечается стрелкой на специально устроенном циферблате. Меняя упругость пружины в

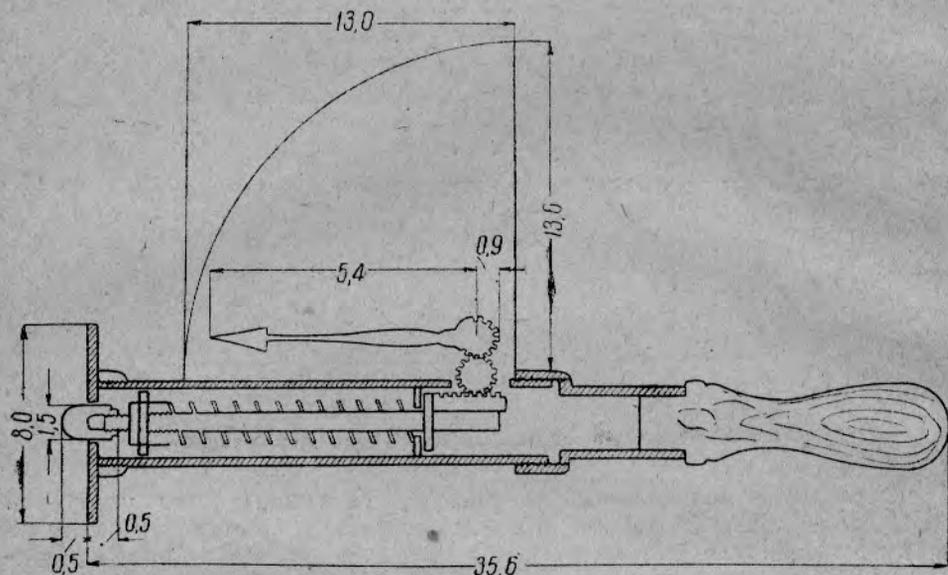


Рис. 21. Пружинный консистометр.

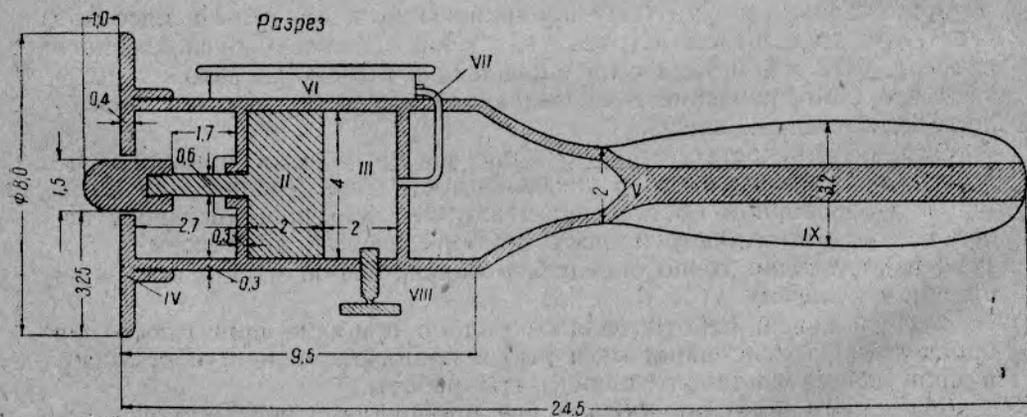
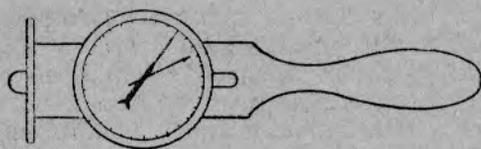


Рис. 22. Поршневой консистометр.

приборе, длину и форму наконечника, можно подобрать те усилия, которые с достаточной точностью будут характеризовать изменения консистенции. Для удобства работы прибор снабжен ручкой, с помощью которой можно легко и быстро производить определение консистенции, а также стрелкой, фиксирующей максимальное давление, достигнутое во время данного опыта.

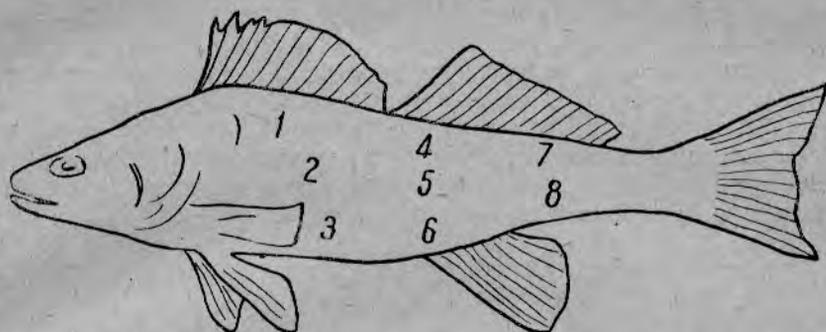


Рис. 23. Расположение точек, в которых производилось определение числа консистенции

Поршневой консистометр (рис. 22) по идее своей подобен пружинному, с той разницей, что пружина заменена в нем металлическим цилиндром с поршнем. Сопротивление, оказываемое продуктом при вдавливании в него стержня, имеет следствием сжатие налитой в цилиндр жидкости, степень сжатия которой можно определить манометром. Поршневой консистометр более портативен и удобен, чем пружинный. Прибор имеет шкалу, разделенную на 50 частей, характеризующих сопротивление пружины в каждой из этих точек в весовых единицах. Каждая точка находится при помощи тарирования прибора. Максимальная нагрузка пружины для мороженой рыбы должна равняться 12—15 кг при длине выступающего из прибора конца стержня от 0,5 до 1,5 см. (Лучшие результаты получаются при длине выступающей части стержня в 1 см).

При определении числа консистенции целой охлажденной рыбы возник вопрос, в каких точках тела рыбы производить определение (рис. 23).

Результаты неоднократных определений числа консистенции мяса рыб приводятся в табл. 23.

Таблица 23

Величина числа консистенции в различных частях судака, полученная при помощи пружинного консистометра

Вес рыбы (в кг)	t рыбы в °C	Расположение точек, в которых производилось определение консистенции (по рис. 23)							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Число консистенции (в кг)*									
1,19	+ 10,0	1,0	1,0	0,5	0,82	1,0	0,65	0,82	0,98
0,99	+ 12,0	0,98	1,0	0,53	0,85	0,95	0,58	0,9	0,95
1,01	+ 11,0	0,99	1,0	0,6	0,9	1,0	0,85	0,9	1,0
0,9	+ 13,0	1,0	1,15	0,65	1,0	1,00	0,65	0,95	1,0
1,04	+ 12,0	0,95	0,98	0,65	0,8	0,9	0,73	0,8	0,9
0,96	+ 12,0	0,97	1,0	0,4	0,78	0,95	0,53	0,95	0,95
0,80	+ 13,0	1,0	1,0	0,52	0,78	0,95	0,7	0,9	0,9

Устойчивые значения чисел консистенции получались не во всех исследуемых частях тела рыб. Наибольшие колебания в цифрах наблюдались в брюшной части тела рыбы (точки 3 и 6 на рис. 23), а поэтому производить определение консистенции в этих точках не рекомендуется. На основании данных, приведенных в табл. 23, считаем достаточным производить определение числа консистенции в трех точках, а именно в точках 1, 5 и 8, отмеченных на том же рис. 23, и из полученных в этих точках значений выводить среднее значение числа консистенции для данной рыбы.

Следующим весьма интересным вопросом было выяснение влияния кожи охлажденной рыбы на величину числа консистенции.

Результаты опытов показали, что срезывание кожи с рыбы вызывает большие колебания значения числа консистенции. Следовательно, определение числа консистенции лучше всего производить без предварительного срезывания кожи с тела рыбы.

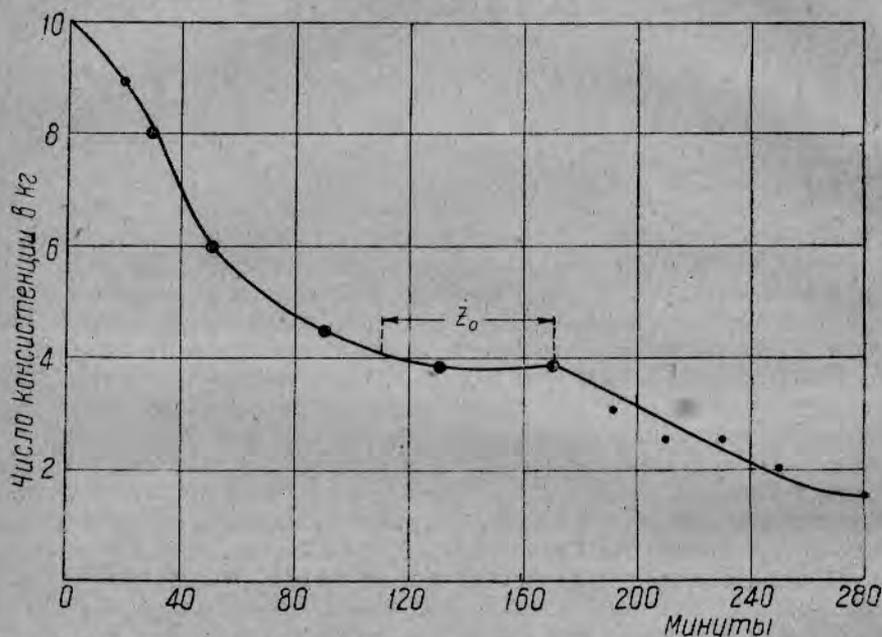


Рис. 24. Изменение числа консистенции по времени в процессе дефростации рыбы в воздухе при $t + 18^{\circ}$ (среднее из 12 опытов).

Большой интерес при приемке рыбы и экспертизе ее представляет определение степени дефростации (талости) мороженой рыбы. Существующие в настоящее время приемы определения талости мороженой рыбы весьма несовершенны и субъективны, а поэтому и не дают достаточно точного представления о состоянии рыбы.

При температуре от -8 до -10° 80—85% всей воды, содержащейся в рыбе, находится в виде льда. Это обстоятельство сильно отражается на консистенции рыбы. Чем больше воды в рыбе перешло в лед, тем больше ее твердость. Таким образом, консистенция рыбы в известной степени является мерилем процессов замораживания и дефростации.

Нами были проведены специальные опыты по определению числа консистенции мороженой рыбы при ее дефростации. Опыты проводились следующим образом. Мороженые рыбы с температурой от -8 до -10° в количестве не менее трех для каждого опыта подвергались медленной дефростации при температуре окружающего воздуха от 15 до 18° . Во время процесса дефростации периоди-

чески производилось измерение числа консистенции, температуры тела рыбы (в центре и на глубине 1 см от поверхности) и температуры наружного воздуха. В результате многочисленных опытов были получены средние данные, которые послужили для составления ряда графиков.

На рис. 24 приводится изменение числа консистенции рыбы в течение всего процесса дефростации. Из графика видно, что в начале процесса дефростации изменение консистенции протекает довольно быстро, затем, начиная с 110 мин., наблюдается значительное замедление, и кривая принимает почти горизонтальное положение. На 170 мин. наблюдается довольно резкий перелом кривой, указывающий на дальнейшее изменение числа консистенции. Характер изменения числа консистенции рыбы во времени объясняется одновремен-

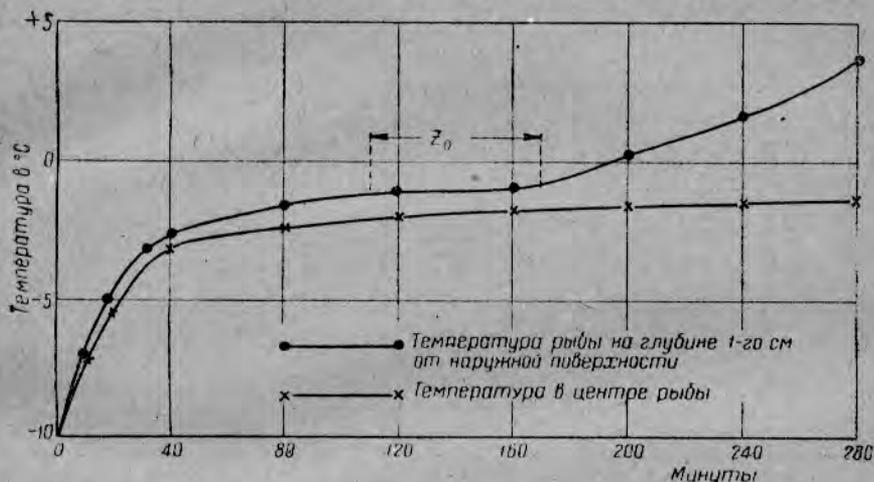


Рис. 25. Температурное состояние судака во время дефростации (среднее из 12 опытов)

ным температурным изменением ее. Изменение температуры рыбы на глубине 1 см от поверхности имеет противоположный характер по сравнению с изменением числа консистенции рыбы (рис. 25). По достижении рыбой точки замерзания температура некоторое время остается почти постоянной, что совпадает с горизонтальным положением кривой изменения числа консистенции. При дальнейшем повышении температуры рыбы число консистенции ее также начинает изменяться.

Если мы отметили определенную зависимость между числом консистенции и температурой рыбы на глубине от 1 см, то эту зависимость нельзя распространить на температуру в центре рыбы, что наглядно видно из рис. 26, на котором, кроме температуры поверхностного слоя, приводится температура в центре рыбы. Из этого следует, что для крупных рыб число консистенции на поверхности рыбы не отражает температурного состояния в центре рыбы.

График (рис. 26) дает возможность по числу консистенции судить о температуре поверхностных слоев рыбы, а следовательно, и о температурном состоянии рыбы небольших размеров.

Пользуясь данными Heis'a о вымораживании воды в зависимости от температуры, можно построить график зависимости числа консистенции от содержания льда в рыбе (рис. 27). Зная число консистенции рыбы в данный момент, можно определить процент талости рыбы по изменению числа консистенции в зависимости от ее теплосодержания (рис. 28).

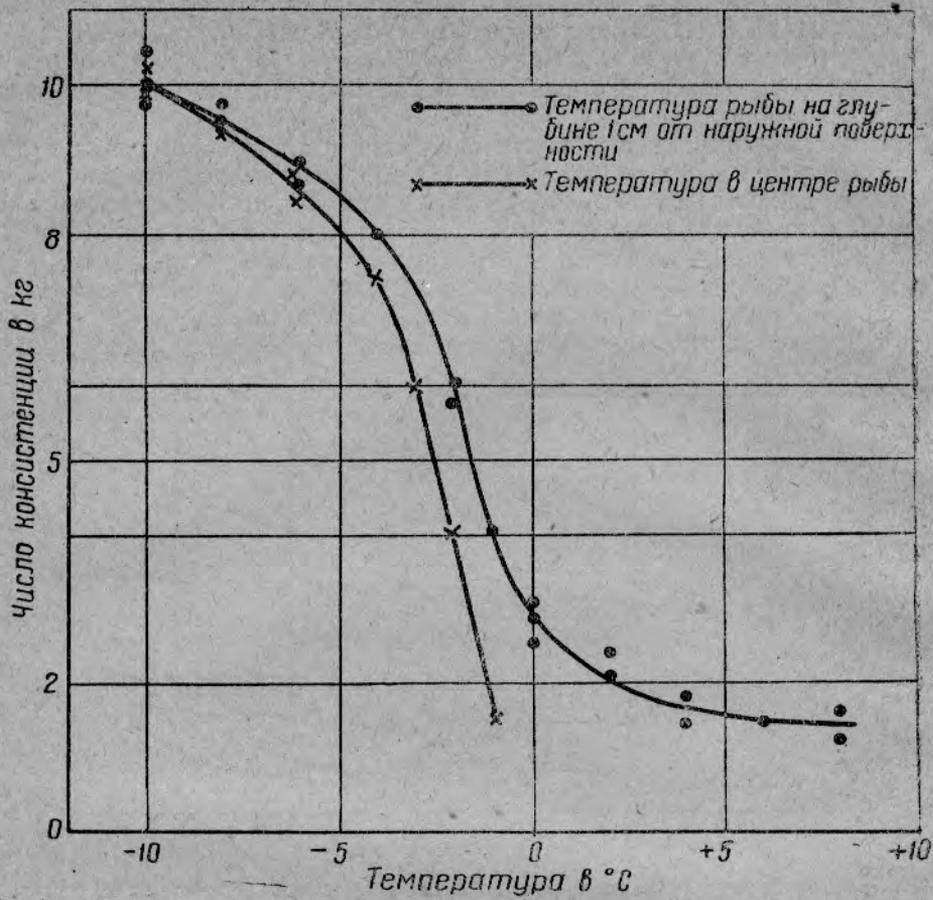


Рис. 29. Изменение числа консистенции рыбы в процессе ее дефростации при $t + 18^\circ$ (среднее из 12 опытов).

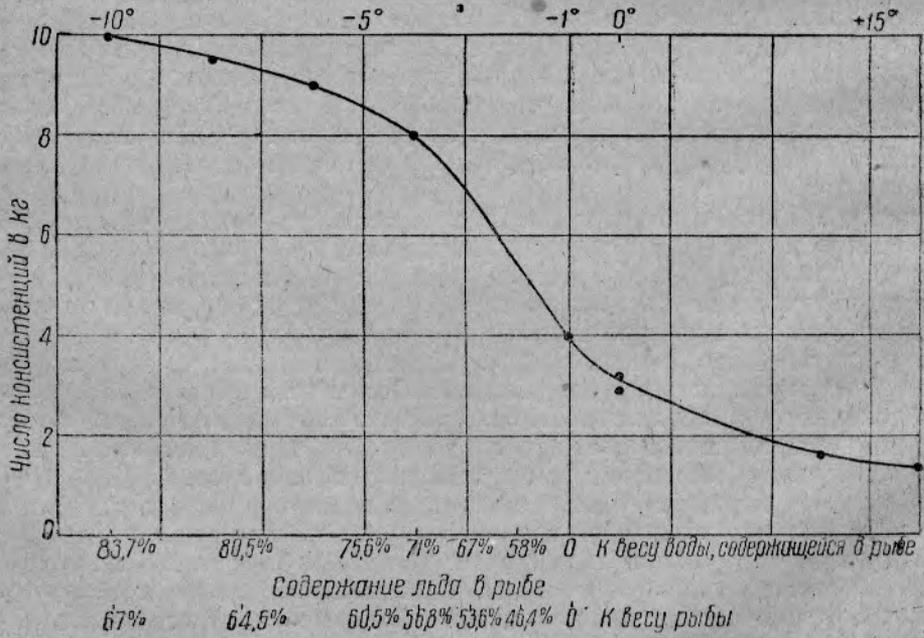


Рис. 27. Изменение числа консистенции рыбы в зависимости от содержания льда.

Данные о тепловом состоянии рыбы необходимы для расчета процесса домораживания.

Необходимо еще раз оговориться, что все вышесказанное относится главным образом к мелкой рыбе, толщина которой не превышает 3 см. Что касается крупной рыбы, то для определения талости по значению числа консистенции, повидимому, необходимо изменить форму наконечника у стержня прибора. Нам кажется, что наконечник следует сделать в виде иглы с одновременным увеличением его длины.

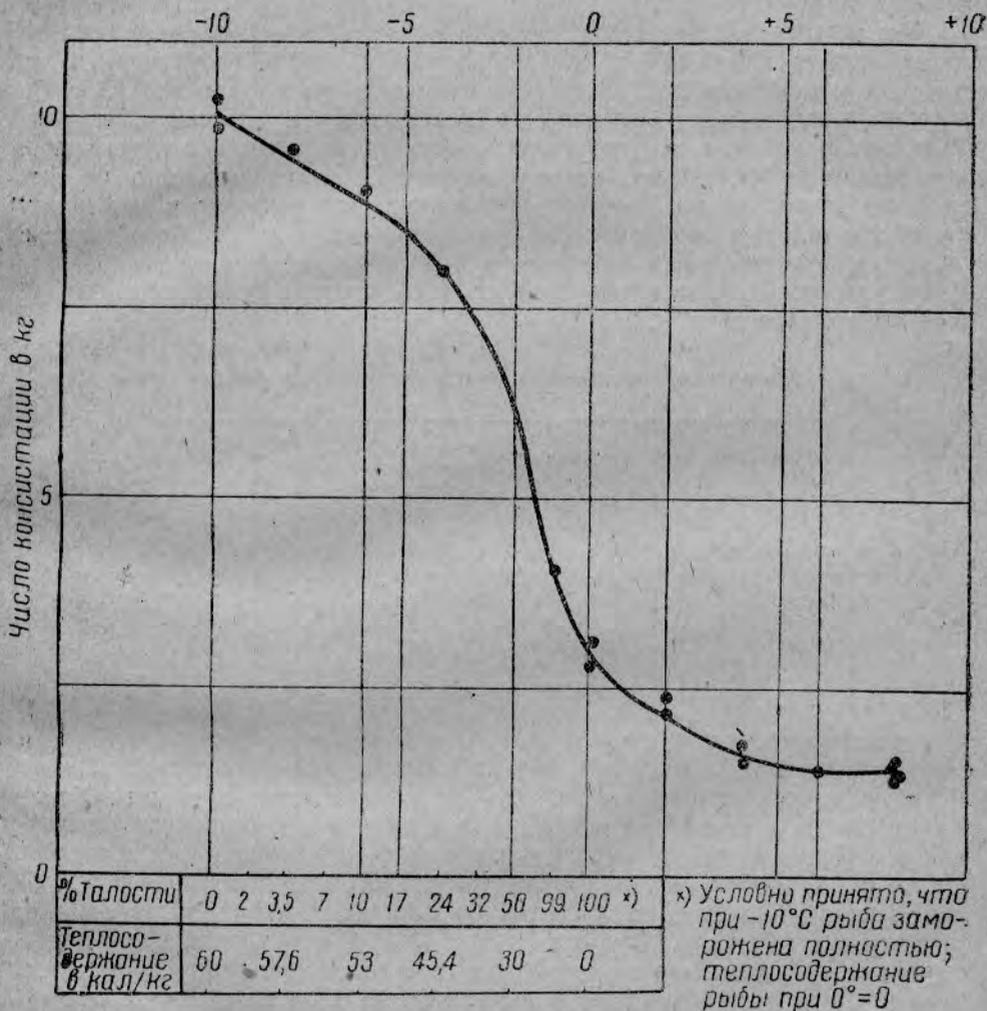


Рис. 28. Изменение числа консистенции в зависимости от изменения теплосодержания в рыбе.

В этом случае прибор будет работать на прокол поверхностного слоя незамороженной (оттаявшей) ткани рыбы и задерживаться в замороженном слое, что и должно отразиться на показаниях прибора. Предполагаемое изменение конструкции прибора можно легко выполнить, так как в приборе предусмотрена смена одного наконечника на другой.

В заключение нам хотелось остановиться на перспективах применения консистометра в качестве контрольно-измерительного прибора в процессе холодильной обработки и хранения рыб. Этот прибор может найти широкое применение на производстве для оценки качества

рыбы во время перевозки и хранения ее, для контроля процесса замораживания, определения степени талости мороженой рыбы и т. п. Простота и быстрота определения наряду с достаточной для практики точностью результатов делают этот прибор незаменимым в производственных условиях.

7. НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПРОМЫСЛОВЫХ РЫБ ВОЛГО-КАСПИЙСКОГО РАЙОНА

При изучении физических свойств промысловых рыб в Астрахани в осеннюю путину 1934 г. мы пользовались рыбой, поступавшей на плот холодильника № 2. Качество судака и сома было всегда безукоризненным, так как рыба приходила к плоту в прорезах, и нам была предоставлена полная возможность выбора по ассортименту и количеству рыбы. Этого, однако, нельзя было сказать про осетра, который поступал на плот холодильника из рыбниц: в рыбницах осетр хранился в потрошеном состоянии во льду. В большинстве случаев осетр поступал на плот на 4-5 суток после улова.

Результаты определения химического состава указанных пород рыб приводятся в табл. 24.

Таблица 24
Химический состав рыб Волго-Каспийского района
(в %)

Название рыб	Вода	Азотистые вещества	Жир	Зола
Судак	78—80	16—18	0,5	1,5
Сом	77—79	16—17	4—5	1,0
Осетр	71—72	15—16	10—11	1,0

Под парной рыбой мы подразумеваем рыбу только что убитую, под охлажденной — ту рыбу, которая после убоя охлаждалась нами во льду до температуры от 0 до -1° и хранилась в нем не более суток. Осетр поступал на плот в охлажденном состоянии, и длительность его хранения от улова до плота нам точно не была известна. Мороженой рыбой мы называли рыбу, хранившуюся на холодильнике при температуре от -8 до -9° . Кроме того, часть рыбы была заморожена нами в воздушной и рассольной морозилке в производственных условиях, после чего было определено ее теплосодержание.

Удельный вес охлажденной рыбы определялся на плоту холодильника, мороженой рыбы — в одной из камер последнего, рыбного филе — в лаборатории Астраханского отделения ВНИИРП. Удельный вес целых рыб определялся при помощи сливных сосудов, а рыбного филе — при помощи гидростатического взвешивания в физиологическом растворе.

Результаты определения удельного веса целых рыб и рыбного филе приводятся в табл. 25.

Удельный вес рыбы, например, судака, имеет тенденцию к повышению вместе с увеличением веса рыбы (при весе судака в 0,6 кг удельный вес — 0,856; 2,5 кг — 0,92; 4,6 кг — 0,975). Удельный вес потрошеной рыбы и филе оказался близким друг к другу по величине; мороженая рыба и филе обладают меньшим удельным весом, чем охлажденные.

Таблица 25

Удельный вес рыб Волго-Каспийского района

Способ обработки рыбы	С о м	С у д а к	О с е т р
Живая	от 0,995 до 1,01	—	—
Парная	0,933	0,967	—
Потрошенная	1,05	1,08	1,056
Мороженая	0,969	0,985	1,022
Филе охлажденное	1,071	1,08	1,057
Филе мороженое	1,032	1,026	1,032

Приведем данные о точке замерзания различных видов рыб (табл. 26).

Таблица 26

Точка замерзания

Способ обработки рыбы	С у д а к	С о м	О с е т р
Парная	-0,786	-0,758	—
Охлажденная	-0,643	-0,832	-0,793
Дефростированная	-0,798	-0,863	-0,788

Некоторые колебания результатов определения точки замерзания для одного и того же вида рыбы и ее обработки, повидимому, объясняются индивидуальными свойствами отдельных экземпляров рыб.

Теплоемкость охлажденной рыбы определялась калориметрическим способом в интервале температур от 0 до 18°. Определение велось на кусочках рыбного филе, которые перед опытом охлаждались до 0° в течение 12—18 час.

Результаты определения теплоемкости рыб следующие:

Теплоемкость охлажденного судака	— 0,828 кал/кг° С
” ” сома	— 0,804
” ” осетра	— 0,751

Значения теплоемкости судака довольно близко совпадают с вычисленными. Для сома и для осетра совпадение менее удовлетворительно. Повидимому, такое расхождение объясняется значительно большим содержанием жира в осетре и соме по сравнению с судаком, что и обусловило разницу в теплоемкости сухих веществ. Поэтому полученную нами ранее величину теплоемкости сухих веществ судака мы считаем возможным применять только для тощих рыб.

Теплосодержание рыб во время холодильной обработки их на холодильнике колеблется в зависимости от степени их охлаждения. Мы обследовали величину теплосодержания рыбы как при ее замораживании в морозилке, так и при хранении в камерах холодильника.

Определение величины теплосодержания рыб производилось калориметрическим способом. В связи с тем, что определение теплосодержания производилось в лаборатории, а пробы мороженой рыбы надо было доставлять из холодильника, нами были применены для переноски рыбы небольшие термосы, охлаждаемые эвтектическим льдом.

Данные о теплосодержании рыбы приводятся в табл. 27.

Теплосодержание мороженой рыбы при различных интервалах температуры

Наименование рыбы	Способ обработки рыбы	Интервал температуры (в °С)	Теплосодержание (в кал/кг)
Судак	Замораживание в воздухе	от 20 ¹⁾ до - 8,2	73,14
"	" " " рассоле	" 20 " -17,0	77,20
"	" " " воздухе	" 20 " -19,0	78,92
Сом	" " "	" 20 " - 8,7	70,29
"	" " "	" 20 " -17,5	78,12
Осетр	" " "	" 20 " - 7,0	65,53
"	" " "	" 20 " -19,0	72,95

SUMMARY

The study of physical properties of fish and fish products has a great significance, when making calculations for the processes of refrigerative treatment, and designing of fishery enterprises. In this work we describe experiments for the study of changes of physical properties of fish and its meat (specific gravity, heat capacity, heat content, thermal conduction, consistency) — changes which depend on the temperature.

1) Теплосодержание при 20⁰ принято равным 0.

К ВОПРОСУ ОБ ИЗМЕНЕНИЯХ В РЫБЕ ВО ВРЕМЯ ХРАНЕНИЯ ВО ЛЬДУ

А. Ф. Хитров

ON THE QUESTION OF THE CHANGES IN THE FISH DURING THE TIME OF STORAGE

By A. F. Khitrov

Живая рыба (зеркальный карп) оглушалась несколькими ударами по голове и помещалась в лед. В этих условиях посмертное окоченение наступало обычно через 2½-3 суток и продолжалось не менее 3 суток. Наступление посмертного окоченения узнавалось по наружному виду рыбы (затвердеванию, фиксированию тела и плавников в определенном положении и т. п.). Начало размягчения хвостовой части рыбы, заметное опускание хвоста и отставание плавников от тела рыбы принимались нами как признаки окончания посмертного окоченения.

Определение рН производилось хингидроннокаломельным способом; 10 г мелко изрезанного мяса из спинной части рыбы, освобожденного от шкуры и слизи, помещались в колбу с притертой пробкой и к ним добавлялось 50 см³ дистиллированной воды. После часового настаивания при помешивании вытяжка использовалась для определения рН. Из одной рыбы последовательно отбиралось не более двух-трех проб, причем место разреза каждый раз защищалось пергаментом от попадания воды и слизи.

На рис. 1 представлены изменения рН как в рыбе, сохранившейся без предварительной промывки, так и в рыбе, предварительно промытой в течение 2 мин. в хлорной воде с содержанием активного хлора в количестве 3,7 г на литр. Как видно из рис. 1, непосредственно после смерти рыбы наступает заметное повышение кислотности мускулов, которое затем приостанавливается примерно на третьи сутки, причем величины рН за этот период изменяются незначительно. Через 5-6 суток после помещения рыбы в лед величина рН начинает быстро изменяться в сторону уменьшения кислотности, достигает первоначальной своей величины и затем медленно переходит в щелочное значение. Начальная точка кривых соответствует рН, определенному непосредственно после оглушения рыбы перед помещением ее в лед. Величина рН не всегда точно совпадает для отдельных экземпляров рыбы; причинами этого являются неодинаковое состояние рыбы перед оглушением, попадание крови при отборе пробы для определения и т. п.

Сравнивая характер кривых изменения рН с результатами органолептического наблюдения над рыбой, следует отметить, что мо-

мент высокой кислотности мускулов наступает несколько раньше наружных проявлений посмертного окоченения. Так, момент высокой кислотности на кривых (см. рис. 1) наступает через 2 суток, а посмертное окоченение обнаруживается примерно через 2½ суток. Как было отмечено выше, посмертное окоченение рыбы при температуре 0° не имеет резко выраженного конца, оно исчезает постепенно, а возможно и неодновременно в различных частях тела рыбы. Точки E на кривых (см. рис. 1) обозначают момент размягчения хвостовой части тела, заметного опускания хвоста под действием силы тяжести и слабого отставания плавников от тела рыбы; упругость спинной части рыбы при этом всегда оставалась неизменной. Аналогичное небольшое размягчение в спинной части рыбы было замечено лишь через 10 дней после помещения рыбы в лед.

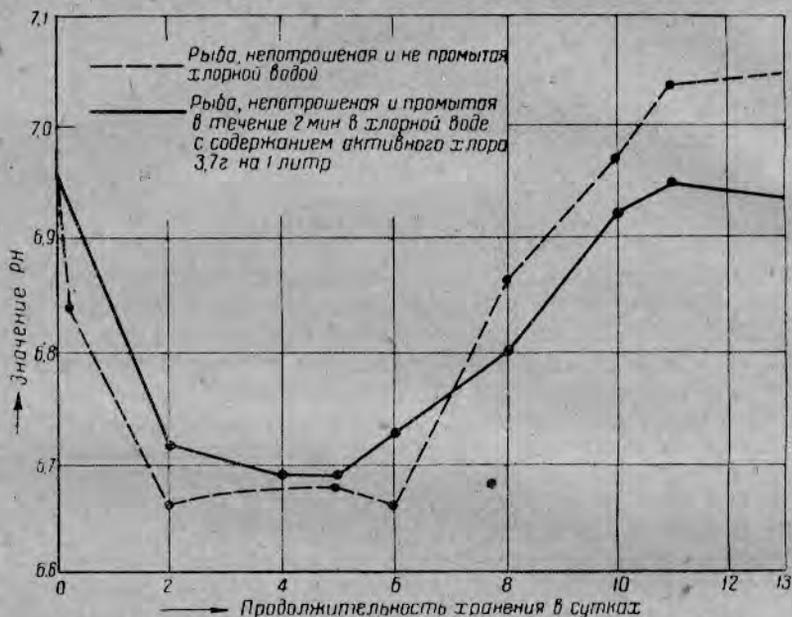


Рис. 1. Изменение величины pH при хранении рыбы в дробленом льду.

На рис. 2 представлены кривые изменения pH рыбы: потрошенной, не подвергавшейся промывке, потрошенной и промытой предварительно холодной водой с содержанием активного хлора в количестве 3,65 г на литр, а также рыбы, положенной в лед в живом виде. Здесь, так же, как и на рис. 1, момент максимальной кислотности наступил через 2 суток, а начало посмертного окоченения было обнаружено у потрошенных рыб через 2½ суток, а у живых через 3 суток после помещения их в лед. Исчезновение признаков жизни у рыбы, положенной в лед в живом виде, было замечено примерно через 2 суток после помещения ее в лед, а следовательно, окоченение возникло в ней примерно через 1 сутки после смерти.

Необходимо отметить, что нарастание щелочности в мускулах рыбы после перехода нейтральной точки почти во всех случаях не имеет такого резкого характера, как можно было ожидать, учитывая срок хранения рыбы; наоборот, получается некоторая задержка в росте щелочности, а в некоторых случаях pH даже изменяется в сторону слабокислотных значений.

Сопоставляя данные, полученные из наблюдений по изменению pH, можно прийти к выводу, что значение pH характеризует главным образом биохимические изменения в рыбе и те факторы, кото-

рые влияют на характер биохимических процессов в рыбе (способ лова, температура, порода рыбы, предсмертное ее состояние, род смерти и пр.). Характер кривых может остаться при этом без изменения, но точки на них, отражающие отдельные моменты процессов, могут быть перенесены во времени.

Определение рН может быть использовано для определения свежести рыбы; большое значение это определение может иметь в том случае, если запах из жабр дает неверное представление о качестве самого мяса. Так, например, одна из рыб с кислым запахом в жабрах (окисью в жабрах) имела рН = 6,9, очень близкое к значению рН только что убитой рыбы, между тем мясо ее было съедобно и температура тела равнялась 0°. Как видно из кривых, одинаковым значениям рН соответствуют различные сроки ее хранения во льду, последнее может ввести в заблуждение исследователя, если он имеет дело только с пробой в виде кусков рыбы, так как даже при слабо щелочных значениях рН (рН = 7,05) рыба, хранившаяся во льду, остается вполне съедобной и по вкусу мало отличается от свежей рыбы.

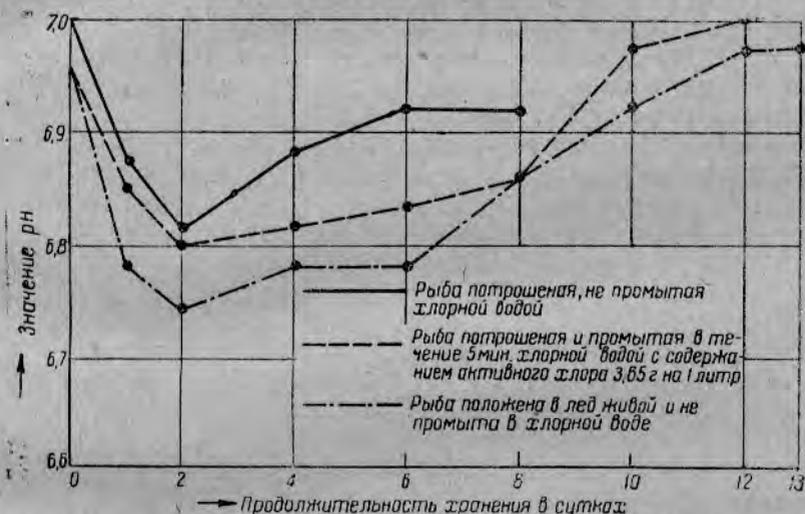


Рис. 2. Изменение величины рН при хранении рыбы в дробленом льду.

При хранении рыбы во льду имеет место образование слизи. Сом, лещ и зеркальный карп выделяют больше слизи, чем судак. Обильное выделение слизи происходит только во время посмертного окоченения рыбы и прекращается с окончанием последнего. В дальнейшем образования слизи уже не происходит. При хранении рыбы во льду слизь, под влиянием низкой температуры, имеет густую консистенцию; примерно на 13-14 день хранения она начинает заметно смываться талой водой. Защитное действие слизи от механических повреждений и способность ее воспринимать бактерии из воздуха, воды и льда неоднократно были отмечены в литературе.

Нами были произведены также опыты промывки рыбы в хлорной воде (в количестве 3 л на 1 кг рыбы) с последующим хранением ее во льду; для промывки были взяты концентрации активного хлора в 3,7 г/л в течение 2 мин., 3,65 г/л — 5 мин. и 4,2 г/л — 10 мин. Температура рыбы перед промывкой равнялась приблизительно 10° и соответствовала примерно температуре хлорной воды. Наивысшая из примененных концентраций — 4,2 г/л — дала неудовлетворительный результат, вызвав резкое потемнение жабер и разъедание слизи. Поверхность рыбы сделалась полусухой, и запах хлора был

заметен даже на 10-й день хранения. Концентрации около 3,5 г/л дали хорошие результаты (при продолжительности промывки 3-4 мин.).

В наших опытах с зеркальным карпом продолжительность хранения рыбы во льду определялась наружным видом рыбы и дегустацией. Для непотрошенного карпа 12 суток можно считать предельным сроком хранения рыбы без значительных дефектов, с небольшими лишь изменениями внешнего вида (некоторое помутнение глаз, деформация тела крупными кусками льда, смывание слизи и пр.), по вкусу такая рыба мало отличается от совершенно свежей рыбы. Предварительная промывка рыбы хлорной водой с концентрацией активного хлора 3,6 г/л увеличивает продолжительность хранения примерно на 2 суток.

Все указанные сроки относятся к лабораторным опытам хранения в ящиках при наличии избытка льда, обеспечивающего за все время хранения постоянную температуру рыбы около 0°.

SUMMARY

The gutting and the washing of fish with chlorine water slows down for about twelve hours the speed of the changing of pH in the fish kept in ice. Rigor mortis begins after sixty hours, instead of forty eight. The same thing happens after seventy two hours, instead of forty eight when the fish is packed in ice alive.

The weight of fish stored in ice increases on account of the absorption of water from the thawing ice (during eleven days up to 3,4 per cent).

ХРАНЕНИЕ РЫБЫ В АНТИСЕПТИЧЕСКОМ ЛЬДУ¹⁾

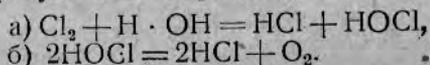
А. Ф. Швецов

THE STORING OF THE FISH IN ANTISEPTIC ICE

By A. F. Shvetsov

Для приготовления антисептического льда в качестве антисептиков были применены следующие соединения хлора: 1) гипохлорит кальция, полученный из высокопроцентной хлорной извести, 2) гипохлорит кальция из обыкновенной хлорной извести и 3) гипохлорит натрия.

Бактерицидное действие препаратов сводится, как известно, к процессу окисления органического вещества (бактериальных клеток), причем действующим началом является кислород, выделяющийся в конечном счете в результате гидролиза:



Для получения надлежащей эффективности при хранении рыбы в антисептическом льду необходимо, чтобы окислитель действовал на бактерии на протяжении всего времени хранения рыбы; однако, это условие не в одинаковой степени обеспечивается различными препаратами хлора, введенными в лед: одни из них расходуют свой хлор весьма энергично, другие, наоборот — с большой постепенностью.

Из приведенных выше уравнений видно, что процесс окисления (выделение кислорода) проходит через стадию образования хлорноватистой кислоты — соединения весьма непрочного; поэтому активность окисления зависит от динамичности процесса диссоциации (образования HOCl), протекающего в различных препаратах с различной скоростью. Кроме того, необходимо иметь в виду сильную летучесть хлора, присутствующего в этих соединениях в том или ином препарате в свободном состоянии. Ниже приводятся анализы различных гипохлоритов, применявшихся для приготовления антисептического льда (табл. 1). Эти анализы показывают соотношения различных форм хлора в гипохлоритах.

Из этих данных видно, что хлор в гипохлоритах находится в различных формах: в виде свободного хлора и хлора гипохлорита (наиболее активные формы хлора), затем в более устойчивом состоянии в виде хлоратов и, наконец, в виде мертвого хлора, совершенно не принимающего участия в окислительных процессах.

¹⁾ Химические анализы выполнялись старшей лаборанткой Л. Н. Егоровой.

Таблица 1

Анализ концентрированных растворов гипохлоритов, применявшихся для приготовления льда

(количества указаны в %)

Название гипохлорита	Концентрация активного хлора	Щелочность в пересчете на $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Хлор гипохлорита		Хлор хлоратов		Хлор неактивный
			в % раствора	в % к активн. хлору	в % раствора	в % к активн. хлору	
Гипохлорит кальция из высокопроцентной хлорной извести							
Образец № 1	1,02	1,25	0,52	50,9	0,05	4,4	0,13
„ № 2	1,12	1,25	0,55	49,1	0,06	5,3	0,26
Гипохлорит кальция из продажной хлорной извести							
Образец № 1	1,13	1,40	0,60	50,9	0,20	16,9	0,77
„ № 2	1,01	1,13	0,50	49,5	0,20	19,8	0,35
„ № 3	2,00	2,30	0,73	36,5	0,47	23,5	3,64
Гипохлорит натрия							
Образец № 1	0,97		0,48	49,4	0,17	19,5	0,04

Для характеристики процесса окисления органического вещества различными препаратами хлора проведено следующее наблюдение: в герметически закупоренные склянки, содержащие определенное количество гипохлорита в растворе, вводилось некоторое количество аминокислоты — гликоколя, вещества, как известно, жадно поглощающего хлор. Опыты велись как с гипохлоритами, так и со свободным хлором при различных температурах; через определенные промежутки времени производились определения количества хлора, а также и аминокислоты по азоту методом Зеренсена (формальным титрованием). Одновременно количество хлора определялось и в контрольных склянках (без аминокислоты). Результаты наблюдения помещены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Содержание хлора в результате поглощения его гликоколем при температуре от 13 до 19°

Время наблюдения	Гипохлорит из хлорной извести		Гипохлорит из высокопроцентной хлористой извести		Гипохлорит натрия		Свободный хлор	
	активный хлор	конт. рольный опыт	активный хлор	конт. рольный опыт	активный хлор	конт. рольный опыт	активный хлор	конт. рольный опыт
Начало наблюдения	585	585	646	646	592	585	474	474
Через 15 мин.	474		494		341		344	
„ 2 часа	393		415		227		182	
„ 1 сутки	312	585	299	648	29	585	10	477
„ 2 „	247	585	200		65	585	3,7	
„ 4 „	182		136	643	Следы	585	Следы	435
„ 5 „	162		104		—		—	
„ 6 „	130		78		Следы		Следы	
„ 7 „	113		65		„		Нет	
„ 8 „	100	572	55	578	Нет	572	„	422
„ 10 „	64		32		„		„	

Таблица 3

Содержание хлора в растворе в результате поглощения его гликоколем при температуре от 1 до 3° С

Время наблюдения	Гипохлорит из обыкновенной хлорной извести	Гипохлорит из высокопроцентной хлорной извести	Гипохлорит натрия	Свободный хлор
Начало наблюдения	615	621	635	615
Через 15 минут	529	516	496	522
„ 2 часа	529	506	317	476
„ 4 „	529	502	231	466
„ 1 сутки	509	450	350	446
„ 2 „	370	324	213	248
„ 3 „	360	297	9,0	223
„ 6 „	222	159	7,0	2
„ 8 „	208	132	Следы	Следы

Эти результаты показывают, что интенсивность окислительного процесса неодинакова для различных препаратов хлора. Она очень значительна для воды, хлорированной свободным хлором (количество последнего в присутствии гликоколя падает в 1 сутки с 474 мг в литре до 10 мг при температуре от 13 до 19° и с 615 до 446 мг при температуре от 1 до 3°).

Менее интенсивно идет процесс в случае применения гипохлорита из хлорной извести (с 585 до 312 мг и с 615 до 509 мг при тех же условиях) и гипохлорита из высокопроцентной хлорной извести (с 646 до 299 мг и с 621 до 450 мг).

Цифровые данные для гипохлорита натрия не являются в данном случае характерными.

Интенсивность окислительного процесса тем меньше, чем ниже температура. В случае гипохлорита натрия она почти одинакова с чистым хлором; последнее объясняется тем, что для получения раствора из гипохлорита натрия было взято недостаточное количество щелочи, следствием этого и явилось разрушение гипохлорита с обильным выделением свободного хлора.

Приготовление льда производилось на Астраханском холодильнике № 2, причем лед приготавливался в блоках при температуре рассола от -12 до -16°. Хлорирование замораживаемой воды производилось в деревянной посуде, куда по соответствующему расчету для получения заданной концентрации хлора вводилось определенное количество концентрированного раствора гипохлорита. После тщательного перемешивания с гипохлоритом вода наливалась в формы, которые тотчас же опускались в охлажденный рассол. Пробы для анализа воды брались из ледовых форм перед опусканием их в рассол. Замораживание продолжалось от 8 до 12 час. в зависимости от температуры рассола.

Определение хлора в воде и льду производилось по ранее разработанной нами методике, указанной в Бюллетене ВНИИРПа № 3 1934 г.

Результаты анализа приводятся в табл. 4.

№ серии	Средняя концентрация Cl в воде перед замораживанием (в мг/л)	Средняя концентрация Cl во льду (в мг/кг)	Потеря Cl при замораживании (в %)
1	43	12,5	71,7
2	130	30,5	73,7
3	289	80,7	72,2
3а	2975	54,3	81,7
4	396	66,8	90,5
5	857,9	81,1	90,6
4а	921	180	80,5

Сравнивая количества активного хлора в воде перед замораживанием с количествами его во льду, видим, что значительная часть его теряется во время замораживания. В общем потери колеблются в пределах от 71,7 до 90,6%. Потери хлора имеют место и в дальнейшем при хранении льда в блоках, что подтверждается анализом льда, хранившегося в блоках в камере холодильника при температуре от -4 до -5° (табл. 5).

Таблица 5

Изменения концентрации активного хлора во льду (в мг/кг)

	№ серии льда				
	1	2	3а	4а	5а
Тотчас же после приготовления	12,5	30,5	48,4	180	912
Во льду после месячного хранения	2,3	5,1	8,6	15,9	21,8

Таким образом, значительные количества хлора теряются даже при хранении льда в блоках, причем процент потерь тем больше, чем выше была первоначальная концентрация хлора.

Влияние антисептического льда на удлинение сроков хранения рыбы было изучено при помощи постановки следующих опытов.

Для опыта был взят живой судак. В каждую бочку (всего их было взято пять) с изоляцией чаканом было уложено по 47 кг рыбы и 30 кг льда, что составляло 62,5% к весу рыбы. Рыба укладывалась брюшками кверху в пять рядов; каждый ряд перекладывался дробленым льдом (куски в 10—15 см); начальная температура рыбы была 5° , температура воздуха в помещении 3° ; укладка рыбы производилась через 3 часа после выливки ее из прорези; перед выливкой рыба оглушалась электрическим током. Концентрация хлора в момент укладки была следующая (1 мг на 1 кг льда): бочка № 1—4,1 мг в среднем; № 2—11,2; № 3—24,2; № 4—28,2; № 5—60,8; № 6 контрольная—обыкновенный лед.

Одновременно была произведена укладка рыбы из той же прорези в ящики (без изоляции); в каждый ящик было помещено по 45 кг рыбы и 38 кг льда, что составляло 84,4% к весу рыбы.

Рыба укладывалась в ящики в четыре ряда по высоте и перекладывалась льдом той же концентрации хлора, что и в бочках.

Затем 15/XI рыба в ящиках и бочках была поставлена для хранения в выход на рыбозаводе им. Н. К. Крупской, причем температура во время хранения колебалась в пределах от 0 до 3° .

Первый осмотр рыбы был произведен 27/XI, т. е. через 12 суток после укладки ее в тару, комиссией в составе представителя Госинспекции по качеству и научных сотрудников Астраханского отделения ВНИИРПА. Температура тела рыбы оказалась равной 0° ; отмечено

хорошее состояние рыбы во всех случаях, за исключением рыбы в контрольной бочке, где на поверхности кожного покрова рыбы оказалось большое количество слизи и едва заметный запах сырости в жабрах; в жабрах рыбы из бочки № 5 чувствовался незначительный посторонний запах (окисляющегося жира). Вся рыба как в бочках, так и ящиках была отнесена к I сорту.

Вторичный осмотр был произведен на 18-й день хранения. При осмотре рыба, хранившаяся в обыкновенном льду, комиссией была отнесена к нестандартной, так как порочащий (неприятный) запах был обнаружен не только в жабрах и слизи, но и во внутренних частях и в самом мясе; рыба, хранившаяся в бочках № 1 и 2, также была отнесена к нестандартной; в бочках же № 3, 4 и 5 — ко II сорту (запах в жабрах и отсутствие такового во внутренних частях и в мясе). Рыба в бочке № 5 сохранилась в лучшем состоянии, чем в остальных, что надо отметить за счет более высокой концентрации хлора во льду из этой бочки. Из только что приведенных данных видно, что концентрация хлора в 4,1 и 11,2 мг является недостаточной, отчего и предельные сроки хранения оказались при этих условиях несколько меньше 18 суток.

Никакой разницы в качестве между рыбой, хранившейся в ящиках и бочках, не было замечено.

По окончании опытов на 18-й день хранения был произведен учет таяния льда при хранении рыбы в бочках и ящиках. Результаты оказались следующими: потеря льда в бочках оказалась в среднем 67,5%, в ящиках — 86,5%.

Таким образом, устройство в бочках изоляции в виде чакана уменьшило потери льда по сравнению с потерями льда на таяние в ящиках на 19%. В качестве объективного показателя ухудшения качества рыбы было взято изменение количества индола в рыбе, которое определялось общепринятым методом — реакцией с парадиметиламинидобензальдегидом. Для характеристики химических изменений в рыбе при хранении производились определения: 1) количества общего азота по Кьельдалю, 2) влаги и плотного остатка, 3) экстрактивного азота в водной вытяжке с последующим определением его по Кьельдалю, 4) изменения реакции мяса при хранении. Для характеристики автолитического процесса производилось суммарное определение аминного азота методом Зеренсена (формольным титрованием).

Пробы для анализа отбирались одновременно с проведением органолептической оценки.

Ниже приводится сводная табл. 6 результатов этих анализов.

Таблица 6

Изменения химического состава рыбы во время хранения в антисептическом льду (с гипохлоритом из высокопроцентной хлорной известии)

Живая рыба	Бочка № 5		Бочка № 4		Бочка № 3		Контрольная	
	12-й день	18-й день	12-й день	18-й день	12-й день	18-й день	12-й день	18-й день
Индол в мг на 100 г мяса	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Следы	1,5
Влага 79,60	79,75	79,29	78,25	79,12	80,18	77,63	79,94	74,13
Плотный остаток 20,40	20,25	20,71	21,75	20,88	19,82	22,37	20,06	25,87
Общий азот 2,91	2,94	3,05	3,08	3,15	2,88	3,43	2,94	3,74
Экстрактивный азот 0,83	0,86	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,88
Аминный азот 102,2	102,2	85,5	78,7	182,0	78,7	119,7	68,4	119,7
NaCl 0,18	0,13	0,24	0,10	0,41	0,12	0,20	0,09	0,14
Зола 1,01	1,08	0,97	0,99	1,00	1,04	1,03	1,04	1,01
Хлор во льду	Реакция отрицательная							

Наличие индола в рыбе из контрольной бочки вполне определенно подчеркивает положительное действие антисептического льда на качество рыбы во время хранения.

Для установления предельных сроков хранения рыбы во льду, приготовленном с добавлением различных видов гипохлоритов, был взят живой судак, уложенный в лед так, как это было описано выше. В момент укладки температура рыбы достигала 4° , температура наружного воздуха 3° .

Всего было приготовлено четыре бочки рыбы: в бочке № 1 рыба была уложена в лед с гипохлоритом кальция из высокопроцентной хлорной извести и содержанием хлора в момент укладки в среднем $71,2 \text{ мг/кг}$; в бочке № 2 — в лед с гипохлоритом кальция из обыкновенной хлорной извести с содержанием хлора в среднем $71,4 \text{ мг/кг}$; в бочке № 3 — в лед с гипохлоритом натрия и содержанием хлора в момент укладки в среднем $377,3 \text{ мг/кг}$.

Хранение бочек с рыбой производилось при температуре от 0 до 2° .

При осмотре рыбы на 14-й день оказалось:

- 1) температура рыбы понизилась до 0° ;
- 2) рыба, хранившаяся в обыкновенном льду (в бочке № 4), в соответствии с требованиями стандарта, была отнесена ко II сорту (ярко выраженный запах в жабрах и слизи, запаха в мясе не обнаружено);
- 3) рыба, хранившаяся в антисептическом льду, ввиду отсутствия дефектов была отнесена к I сорту, причем лучшей по качеству оказалась рыба, хранившаяся в бочке № 2, т. е. при содержании $71,4 \text{ мг Cl}$ в 1 кг льда (отсутствие слизи, вид живой рыбы);
- 4) в жабрах рыбы из бочки № 3, т. е. при концентрации Cl в $377,3 \text{ мг/кг}$ льда, был отмечен слабый посторонний запах (окисляющегося жира).

На 15-й день хранения рыба была перенесена в помещение с температурой от 10 до 16° .

При вторичном осмотре на 17-й день хранения было обнаружено:

- 1) в контрольной бочке рыба имела все признаки нестандартной (сильный запах в жабрах, слизи и внутренностях);
- 2) в бочках № 1, 2 и 3 лишь в отдельных экземплярах ощущался незначительный запах — переходное состояние от I ко II сорту, причем в бочке № 2 ($71,4 \text{ мг Cl}$ в 1 кг льда) рыба сохранилась лучше (внешний вид живой рыбы, консистенция упругая и т. д.).

Пробы для химических анализов были взяты на 14-й и 17-й дни хранения; так же, как и в предыдущем опыте, производились определения индола, общего и аминного азота, влаги и плотного остатка и, наконец, реакции вытяжки из мяса.

Результаты анализов помещены в табл. 7.

Таким образом данные химического анализа не дают определенных указаний на изменение качества рыбы при хранении ее в антисептическом льду различного состава; единственным критерием для оценки остаются данные анализа органолептического.

При подведении итогов работы можно сделать следующие выводы.

Действие антисептического льда должно продолжаться в течение всего периода хранения в нем рыбы. Следовательно, наибольший эффект антисептический лед должен дать в том случае, когда количество антисептиков в нем в конце хранения будет вполне достаточно для прекращения микробиологических процессов на поверхности тела рыбы.

С этой точки зрения наиболее приемлемыми соединениями хлора для приготовления антисептического льда являются гипохлориты кальция (полученные из обыкновенной хлорной извести, а также и из вы-

сокопроцентной хлорной извести) как наиболее прочно удерживающие хлор и расходующие его с большой постепенностью. Что же касается свободного хлора, то применение его для антисептического льда нецелесообразно ввиду большой его летучести. Результаты на-

Таблица 7

Изменения химического состава рыбы во время хранения в антисептическом льду различного состава

	Живая рыба	Бочка № 1		Бочка № 2		Бочка № 3		Контрольная	
		14-й день	17-й день	14-й день	17-й день	14-й день	17-й день	14-й день	17-й день
		Лед с гипохлоритом из высокопроцентной хлорной извести		Лед с гипохлоритом из обыкновен. хлорной извести		Лед с гипохлоритом натрия			
Индол (в мг на 100 г мяса) . . .	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
Блага	79,60	79,07	79,07	79,93	79,54	80,90	78,56	80,66	89,94
Плотный остаток	20,40	20,07	19,39	20,07	20,46	19,10	21,44	19,34	20,06
Общий азот	2,94	3,19	2,80	2,85	3,04	2,97	3,20	2,81	2,78
Аминный азот	102,2	119,7	119,7	102,0	119,7	119,7	119,7	136,4	136,4
NaCl	0,18	0,06	0,23	0,12	—	0,11	—	0,08	—
Зола	1,01	0,97	1,02	0,97	0,38	0,97	0,96	1,00	0,19
Хлор во льду (мг в 1 кг)	—	Нет	Качественная реакция отрицательна	0,5	Качественная реакция отрицательна	1,0	Качественная реакция отрицательна	—	—

ших опытов с гипохлоритом натрия нельзя считать характерными, о чем упоминалось выше.

При понижении температуры хранения рыбы в антисептическом (гипохлоритном) льду хлор удерживается в нем более продолжительный срок.

Данные о потерях хлора льдом во время хранения совершенно определенно указывают, что эти потери увеличиваются вместе с увеличением первоначальной концентрации хлора во льду. Отсюда же вытекает следствие, что заготавливать антисептический лед на длительный период времени (больше 1 мес.) не имеет никакого смысла, так как даже при температуре от -4 до -5° хлор изо льда быстро улетучивается.

Наиболее приемлемыми концентрациями хлора во льду являются 0,07%, что достаточно хорошо согласуется с данными, опубликованными в журнале «Die Kälte Industrie», № 10, за 1934 г., где наиболее благоприятными концентрациями хлора считаются 0,1%; по тем же данным концентрации от 0,5 до 0,2% имеют следствием разъедание кожи рыбы, при 0,2% — появление запаха хлора.

В наших опытах при первоначальной концентрации хлора во льду в 337 мг был отмечен запах окисляющего жира, разъедания кожи не было отмечено. При концентрации хлора во льду с гипохлоритом кальция в 0,07% на 17-й день рыба имела лишь незначительный запах в жабрах, она хорошо сохранила внешний вид живой рыбы, упругую консистенцию и т. д.; приблизительно то же самое имело место в первой серии опытов — запах в жабрах и отсутствие его в мясе и внутренностях.

Таким образом, основным моментом, обусловившим перевод рыбы из первого сорта во второй, было появление запаха в жабрах, куда антисептик не мог проникнуть; поэтому он и не мог оказать влияния на микробиологические процессы.

SUMMARY

Experiments for the preparing and storage of antiseptic ice with calcium hypochlorite have shown that a considerable part of active chlorine volatilizes (from 71.7 up to 90.6 per cent) while the water is freezing. Losses of active chlorine occurs also during the storage (at -4.5°); therefore we can store antiseptic ice only for one month. With a concentration of chlorine of 0.07 per cent in the ice the fish stored for seventeen days had a slight odour in the gills, kept its resilient consistency and the appearance of live fish. The estimating of the fish as second grade was explained by the above mentioned odour from the gills, Where the antiseptic could not penetrate during the thawing of the ice. Thus the washing of the gills with an antiseptic can, apparently, somewhat lengthen the time of storage of the fish in antiseptic ice with calcium hypochlorite of the indicated concentration.

ВЛИЯНИЕ ПОДМОРАЖИВАНИЯ НА СВОЙСТВА РЫБЫ

В. Х. Озолинг

THE INFLUENCE OF FREEZING ON THE PROPERTIES OF FISH

By V. Ch. Osoling

Охлаждение рыбы может происходить не только при помощи льда, но также и при помощи холодного рассола, причем в отличие от охлаждения льдом рыба в рассоле может в большей или меньшей степени подмерзнуть.

Охлаждение рыбы должно получить широкое распространение в рыбной промышленности; охлажденные продукты должны непосредственно отправляться в изотермических вагонах или судах в районы потребления или же поступать на крупные рыбные перерабатывающие предприятия типа Астраханского рыбокомбината. По этой именно причине представляется необходимым изучить вопрос о том, допустимо ли подмораживать рыбу в процессе ее охлаждения. В зависимости от того или другого решения этого вопроса изменяются все основные показатели для проектирования соответствующих установок, как, например, размеры охлаждающей установки, температура рассола, продолжительность охлаждения и вытекающая отсюда длина ленточного транспортера или другого аналогичного устройства и их линейная скорость. Если подмораживание рыбы вполне допустимо, то путем применения рассола с низкими температурами можно значительно сократить продолжительность охлаждения и уменьшить тем самым размеры установки. Если подмораживание недопустимо, то при значительной производительности охлаждающей установки она должна получить значительные размеры.

В настоящих опытах наше внимание было обращено исключительно на изучение влияния подмораживания на рыбу при охлаждении ее рассолом (раствором хлористого натрия) различной температуры и концентрации.

В качестве опытного материала нами были взяты зеркальные карпы весом от 400 до 500 г; перед опытом они оглушались сильным ударом по голове, взвешивались и поступали затем или непосредственно на хранение во льду или после предварительного охлаждения в рассоле хлористого натрия до температуры в центре рыбы в -1° . Контроль температуры осуществлялся ртутными термометрами. Все опыты проводились без побудительной циркуляции рассола.

Помимо систематического весового и органолептического контроля (посмертное окоченение, свежесть рыбы, наличие слизи и т. п.), в течение опытного хранения рыбы подвергались также гистологическому исследованию.

Во всех опытах по охлаждению рыбы в рассоле с температурой, лежащей ниже точки замерзания ткани рыбы, наблюдалось поверх-

ностное подмораживание ткани. Это явление достаточно резко обнаруживалось даже при температурах рассола от -1 до -2° ; ясное подмораживание наблюдалось при переходе температурной границы от $-1,2$ до $-1,4^{\circ}$ и в первую очередь на плавниках и основании хвостового оперения.

Картина подмораживания особенно рельефно выявляется на поперечных разрезах рыбы; граница между подмороженным и неподмороженным слоем ткани выступает здесь очень резко и определено. В противоположность неподмороженной ткани, которая в местах свежих срезов имеет блестящую поверхность, подмороженная ткань утрачивает блеск, делается матовой и опалесцирующей. Последнее объясняется, повидимому, наличием в ткани некоторого количества мелких кристаллов льда, диффузно отражающих свет.

Толщина этого матового слоя зависит в основном от температуры рассола и конечной температуры рыбы, т. е. от продолжительности охлаждения (других факторов мы не меняли); так, например, при температуре рассола в -3° , конечной температуре в центре рыбы в 0° и продолжительности охлаждения в $Z_{0}^{+10} = 20$ мин. толщина матового слоя достигала около 1,5 мм. При более низкой конечной температуре рыбы продолжительность охлаждения естественно должна была увеличиваться, должна была возрасти и толщина матового слоя: так, например, при температуре рассола в -3° и $Z_{-1}^{+13} = 43$ мин. толщина этого слоя равнялась 4 мм. Наоборот, при более низких температурах рассола продолжительность охлаждения сокращается, однако толщина матового слоя возрастает; так, например, при температуре рассола в $-7,8^{\circ}$ и $Z_{-1}^{+10} = 20$ мин. матовый слой достигал уже 6 мм.

Количество ледяных кристаллов в матовом слое, повидимому, незначительно, так как его консистенция немногим отличается от консистенции глубинных слоев (например, при нажиме ланцетом). Однако, и этого количества кристаллов, расположенных в поверхностном слое ткани рыбы, было достаточно для того, чтобы рыба приобрела значительную упругость при изгибе.

Гистологические исследования показали, что процесс кристаллообразования в этом случае не является настолько значительным, чтобы заметно изменить структуру ткани. Конечно, необходимо при этом иметь в виду, что продолжительность процесса подмораживания очень незначительна и что рыба сразу после окончания этого процесса подвергается дефростации после помещения ее в лед.

Из отдельных частей рыбы наиболее резко сказывается подмораживание на мускулатуре хвостового плавника. Благодаря небольшой толщине, изотермы, соответствующие точке замерзания ткани, наиболее быстро достигают позвоночника. Последнее прекрасно видно из рис. 1, где даны температурные кривые для центра толстой части рыбы (у позвоночника, кривая 1) и для хвостовой части мускулатуры (кривая 2); в то время как хвостовая мускулатура близка к подмерзанию (-1°), температура центральной части еще равна $1,5^{\circ}$; когда температура последней постепенно снижается до -1° , хвостовая часть успевает замерзнуть, что можно видеть по горизонтальному участку кривой на рис. 1 ($-1,3^{\circ}$). Кривая 3 дает температуру рассола. Аналогичные кривые мы наблюдали бы и в поверхностных слоях ткани.

Зеркальные карпы покрыты довольно значительным количеством слизи, которая при погружении в рассол очень быстро белеет. Это побеление не связано с процессом самого подмораживания: повиди-

тому, побеление зависит от того, что белки слизи карповых легко высаливаются.

При хранении во льду побелевшая слизь постепенно приближается к своей первоначальной окраске, сохраняя при этом некоторую мутность. Это обстоятельство необходимо считать одним из отрицательных моментов контактного охлаждения и замораживания рыбы.

Во всех случаях контактного подмораживания вес рыбы в течение этого процесса увеличивался.

Рыба непосредственно после подмораживания укладывалась в тающий дробленый лед, где она немедленно же подвергалась действию

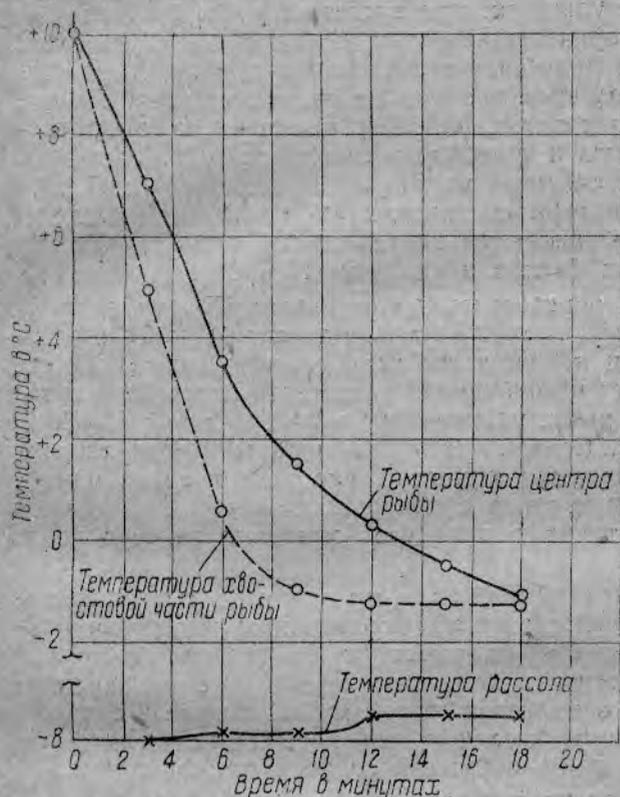


Рис. 31. Кривые охлаждения рыбы.

воды от таяния льда. В аналогичных условиях находились и контрольные экземпляры (т. е. не подвергавшиеся подмораживанию). Температурные условия окружающего воздуха были совершенно одинаковы в каждой парной серии опытов.

Во время хранения наблюдались некоторые отличия в консистенции неподмороженной и подмороженной рыбы: консистенция первой мало изменялась до начала последнего смертельного окоченения, причем наступление последнего происходило в более резкой форме, чем у второй. По консистенции подмороженная рыба была похожа на окоченевшую.

Значительного различия в консистенции после начала окоченения между подмороженной и неподмороженной рыбой во время хранения не наблюдалось, хотя посмертные изменения более закономерно протекали у рыбы неподмороженной. Внешний вид неподмороженной рыбы (т. е. не соприкасавшейся с раствором поваренной соли) изменяется лишь постепенно, очень медленно, в особенности при хранении в тающем льду; рыба, подмороженная в рассоле, по внешнему виду быстро меняется к худшему. Слизь, придающая рыбе натуральный вид, претерпевает значительные изменения уже в процессе самого подмораживания; во время хранения эта слизь быстро смывается водой от таяния льда. Это обстоятельство неизбежно приводит к совершенно ненормальному для свежей рыбы явлению подсушивания ее поверхности; в зависимости от концентрации и температуры охлаждающего рассола эти изменения наступают быстрее или медленнее, но даже при незначительных концентрациях NaCl, после нескольких дней хранения во льду, рыба приобретает некрасивый и ненатуральный вид, теряя отчасти свою товарную ценность.

Наряду с исчезновением слизи несколько изменяется также окраска кожи зеркального карпа — она немного темнеет; у контрольных экземпляров такого потемнения не наблюдалось. Наконец, контактное охлаждение вызывает потемнение цвета жабр — явление, нежелательное с товарной точки зрения.

Перечисленные нами изменения имеют большое значение: они дают показатели, отличающие рыбу контактного охлаждения от рыбы, охлажденной непосредственно во льду; однако, перевести указанные изменения на язык цифр трудно.

Более объективные и определенные данные получаются при весовом учете изменений, наступающих при хранении рыбы во льду как с предварительным подмораживанием, так и без него. Подробных указаний в литературе на подобные исследования при хранении рыбы во льду не имеется, нам известно только несколько общих и при том резко противоположных сообщений. Так, например, по американским работам¹⁾, относящимся к транспорту свежей рыбы во льду (без предварительного подмораживания) можно заключить, что за 7 дней хранения рыбы во льду потери составляют 5% от первоначального веса рыбы. Потери эти объясняются постепенным выщелачиванием из ткани рыб растворимых белков и различных солей.

Судя же по опытным перевозкам, проведенным Короткиным по маршруту Ростов—Москва²⁾, потери в течение хранения рыбы во льду совершенно отсутствуют, и наблюдается даже значительный прирост веса хранимой рыбы. Так в продолжении указанных перевозок, длившихся в течение 10 дней, рыба, упакованная в колымажки с 45—50% льда, дала привес в 7-8%. Если считать эти цифры отвечающими действительности, то необходимо принять, что потеря солей и растворимых белков из ткани и слизи с поверхности рыбы с избытком покрывается набуханием ткани в процессе хранения за счет воды от таяния льда.

Изменение веса охлажденной рыбы при хранении во льду, повидимому, в значительной степени зависит от величины интервала времени, отделяющего момент смерти рыбы от ее помещения в лед (т. е. не началось, протекает или кончилось посмертное окоченение).

Кроме того, изменение веса охлажденной рыбы должно в сильной степени зависеть от величины давления, которое она испытывает, и от того, насколько полно рыба окружена со всех сторон льдом.

Результаты наших работ не совпадают ни с одной из выше приведенных. Прежде чем остановиться на их разборе, необходимо заметить, что они получены в результате лабораторных опытов над очень ограниченным числом экземпляров рыб и при непрерывном (через день или два) перемешивании одних и тех же экземпляров. Последнее особенно важно, так как необходимо иметь в виду, что частое перекалывание рыбы, освобождение ее от мелких кусков льда и т. п. приводит к потере значительного количества слизи, которая без наличия этих механических факторов оставалась бы на рыбе. Высокая температура хранения ящиков с рыбой в наших опытах имела следствием быстрое таяние льда и образование значительных масс воды, стекающих по рыбе, что усиливало выщелачивающее действие последней.

Как сказано выше, весовые изменения в случае хранения подмороженной или неподмороженной рыбы были совершенно различны.

¹⁾ Fishery Industrie of the United States, 1934. By KN. Fiedler, Bureau of Fisheries, 1935.

²⁾ И. Ю. Короткин, Опытные перевозки рыбы из Ростова в Москву. Холодильная лаборатория ВНИИРП, науч. руководитель проф. Ф. С. Касаткин (рукопись), 1934.

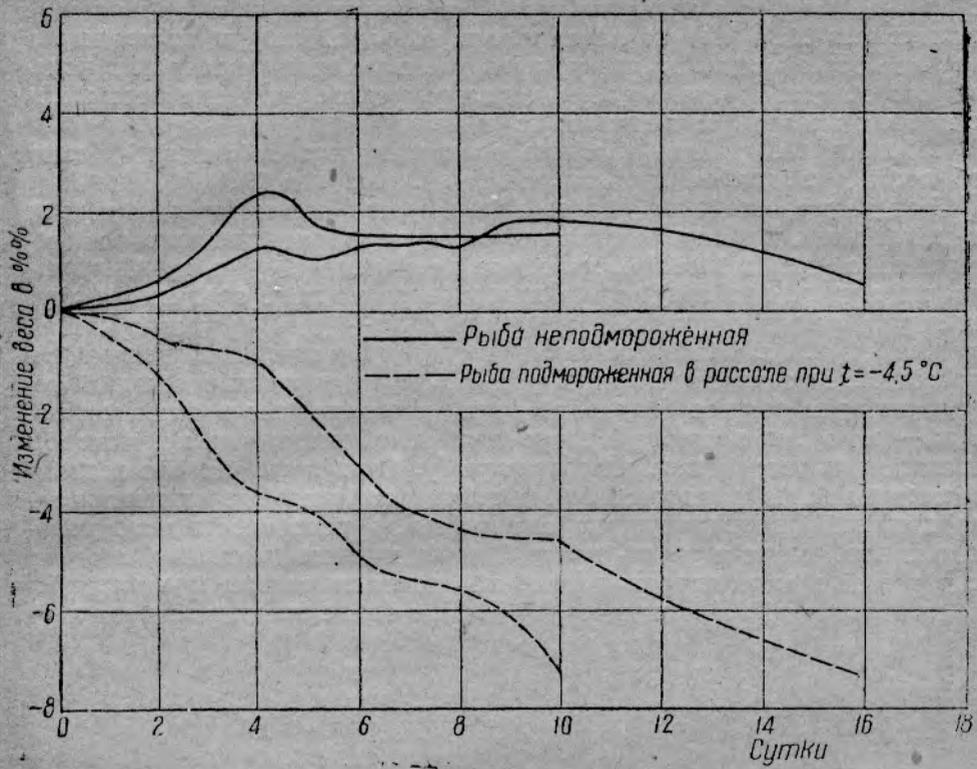


Рис. 2. Изменение веса рыбы при хранении во льду.

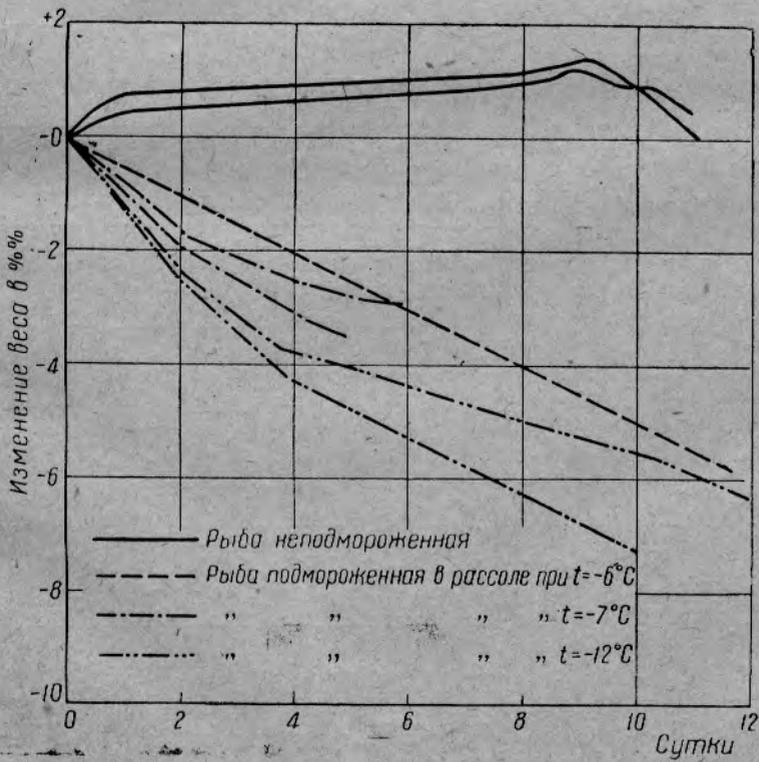


Рис. 3. Изменение веса рыбы при хранении во льду.

В то время как при хранении свежей рыбы мы имели или небольшой привес или же колебания веса около исходной цифры последнего в течение всего срока хранения, хранение подмороженной рыбы показывало всегда определенное и довольно резкое снижение веса рыбы с первых же дней ее хранения во льду.

Приводимые кривые (среднее из нескольких наблюдений) дают об этом достаточное представление (см. рис. 2 и 3).

Как видно, особенно резкое падение веса наблюдается в первые дни хранения. Влияние различных температур охлаждения на интенсивность потерь в весе при хранении, повидимому, очень незначительно, так как судя по полученным кривым, потери мало отличаются друг от друга в пределах температур рассола от -4 до -12° ; зато наблюдается определенная зависимость между потерями и концентрацией рассола. Эта зависимость обнаружилась при проведении опытной серии, которая должна была определить, что вызывает в основном потери — само ли подмораживание или неизбежное при контактном охлаждении воздействие рассола на рыбу. Оказалось, что без всякого подмораживания при этом наблюдаются все характерные признаки подмороженной рыбы: отсутствие слизи, сухость поверхности, ненормальная консистенция и убыль в весе. Однако, картина изменений, сходная с таковой при подмораживании, наблюдается только при высоких концентрациях NaCl, например, 20%. При более низких концентраци-

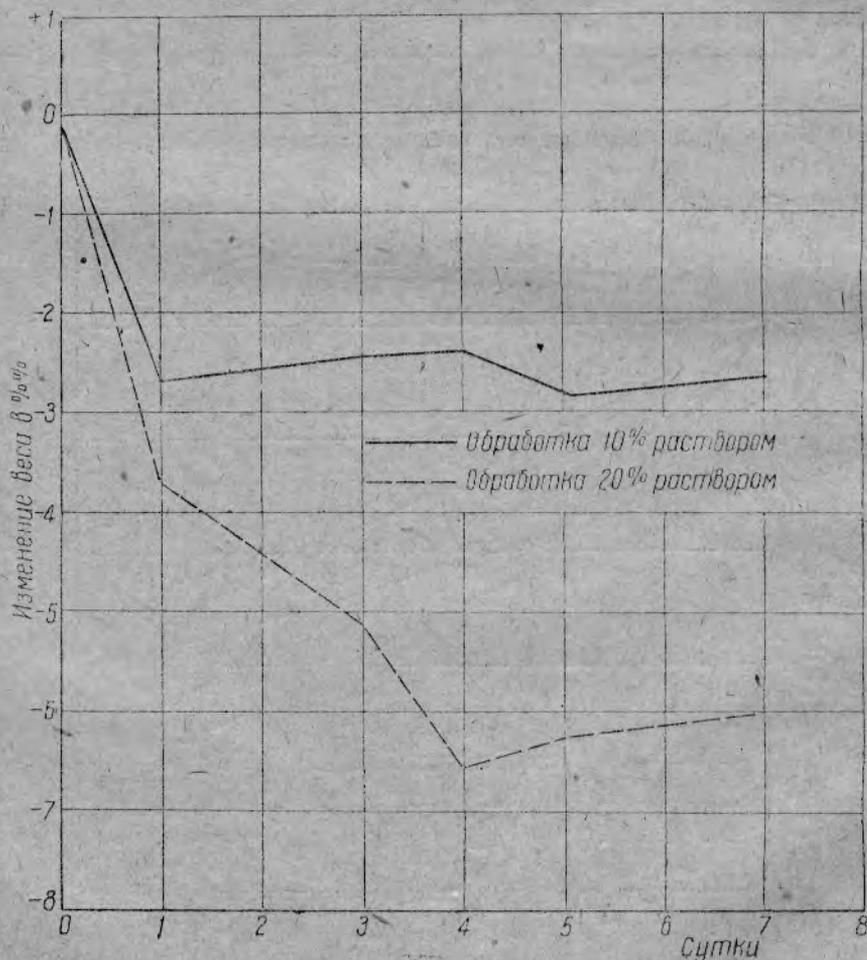


Рис. 4. Изменение веса рыбы при хранении во льду после обработки.

ях, например, 10%, нет типичных изменений: слизь целиком не пропадает и убыль в весе значительно меньше. Если при 20% NaCl потери в весе доходят иногда до 8%, то при 10% NaCl кривая потерь не спускается ниже 3%.

Кроме того, кривые потерь, полученные для всех случаев совместного действия подмораживания и рассола, не имеют точек минимума, и процесс убыли в весе протекает непрерывно во времени. В случае же воздействия одного рассола хлористого натрия мы имеем дело с кривыми, имеющими точку минимума или по крайней мере точку перегиба. Повидимому, в последнем случае нарушение первоначальных качеств ткани и поверхностных покровов не настолько значительно, чтобы потери могли превысить увеличение веса, имеющего место в течение всего срока хранения, благодаря набуханию.

На рис. 4 даны кривые, построенные по средним цифрам нескольких опытов.



Рис. 5. Кривые изменения веса рыбы при хранении в воде.

Как было видно из приведенных выше кривых изменения веса неподмороженного карпа при хранении во льду, привес в начале хранения относительно невелик. При значительных сроках хранения, когда ферментативные и бактериальные процессы начинают сказываться на качестве рыбы, последняя начинает заметно терять в весе. Это, повидимому, объясняется уменьшением степени набухания ткани, образованием продуктов распада белков и т. п.

Чтобы осветить вопрос о набухании целой рыбы, нами были поставлены опыты по хранению рыбы в воде при различных температурах. При этом выяснилось, что набухание в воде протекает значительно более интенсивно, чем во льду; очевидно, даже непрерывное орошение водой во время таяния льда недостаточно для достижения максимума набухания ткани.

Как видно из соответствующих кривых (рис. 5 — среднее значение изменения веса для 6 экземпляров рыб), изменение веса характеризуется кривой, имеющей значительную крутизну; максимум ее совпадает, повидимому, с началом порчи рыбы. Увеличение веса, указываемое кривыми, нельзя считать истинным набуханием; изме-

стное количество воды проникает в полости рыбы и удерживается в них чисто механически. Все же большая часть привеса падает на набухание; рыба приобретает очень твердую консистенцию, которая не наблюдается при хранении рыбы во льду даже в моменты максимума посмертного окоченения. Продолжительность стадии сильного набухания рыбы зависит, конечно, в значительной степени от температуры хранения. Но наряду с этим необходимо заметить, что даже при высоких температурах хранения стадия сильного набухания перекрывает стадию абсолютной свежести рыбы: жабры и слизь поверхности приобретают неприятный запах; однако, набухание ткани все еще остается значительным.

Результаты данной работы показывают, насколько резко действует прямой контакт рыбы с охлаждающим рассолом на качество рыбы, если не приняты специальные меры защиты (последующая тщательная промывка и т. п.).

Изменения в рыбе при ее контактном охлаждении в растворе NaCl заключаются в резком ухудшении внешнего вида рыбы (исчезновение слизи, естественная сухость поверхности рыбы, ненормальное течение процесса посмертного окоченения и значительные потери в весе при хранении во льду, что естественно связано с потерей питательных веществ рыбы).

Все указанные изменения наступают во время хранения рыбы во льду; в начале хранения разница между подмороженной и неподмороженной рыбой очень незначительна, затем она резко возрастает при удлинении сроков хранения.

Причина указанных изменений лежит не столько в факте частичного подмораживания рыбы, сколько во влиянии поваренной соли (NaCl); последняя, с одной стороны, подсушивает поверхностные покровы рыбы, с другой стороны, нарушая их первоначальную структуру, вызывает усиленную потерю тканями влаги и растворимых веществ.

SUMMARY

The contact chilling of the fish with brine (NaCl) is accompanied by unfavourable changes of the properties of the fish. Changes taking place during the chilling and freezing processes are noticed while the fish is being stored in ice; the changes are explained by the drying of the surface of the fish which had been treated with a solution NaCl and by the breaking up of the structure of the tissues. In consequence the quality of brine chilled fish is not so good as the quality of ice chilled fish.

РАСТВОРЫ ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ КАК ЗАКРЕПИТЕЛЬНАЯ ЖИДКОСТЬ В ФИЛЕЙНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

В. Х. Озолинг

BRINE OF SODIUM CHLORIDE AS A FIXING LIQUID IN THE PRODUCTION OF FILLETS

By V. Ch. Osoling

Филе, представляющее собой кусок мускульной ткани рыбы без кожи, подвергается более быстрому и глубокому воздействию внешних факторов (кислорода воздуха, микроорганизмов и пр.), чем целая рыба с ее плотным кожным покровом и чешуей. При помощи предварительной обработки возможна частичная защита филе от указанного воздействия.

Этим обстоятельством главным образом и объясняется введение в процесс производства как мороженого, так и охлажденного филе так называемой коррективной обработки (закрепления), удлиняющей сроки хранения продукта и помогающей сохранить в продолжение значительного периода времени натуральный его вкус и вид.

До настоящего времени теория закрепления филе не разработана в должной мере, и у различных авторов существуют различные мнения по этому вопросу.

По данным Тэйлора, работы которого являются первыми и пожалуй наиболее подробными в области производства мороженого рыбного филе, решающим фактором в закреплении филе является воздействие на рН мускульной ткани. По его исследованиям, рН мускульной плазмы при длительном хранении рыбы имеет тенденцию падать и приближаться к изоэлектрической точке. Этот взгляд Тэйлера противоречит данным Ллойда.

Тэйлор¹⁾ использует для борьбы с изменением рН погружение филе до замораживания в жидкость, содержащую буферную соль или щелочь. По его мнению, наиболее подходящими для этой цели являются соли натрия, калия и аммония, лимонной и фосфорной кислот, углекислые соли тех же катионов и раствор едкого натрия. Во избежание чрезмерного набухания ткани при обработке Тэйлор рекомендует прибавлять к закрепительной жидкости 10% хлористого натрия.

Путем предварительной обработки филе Тэйлор стремится также сохранить нормальный цвет филе рыб с окрашенным мясом. Прибавляя к своему буферному раствору немного нитрита натрия, калия или аммония, он избегает перехода гемоглобина в метагемоглобин и тем самым препятствует появлению бурого окрашивания. Рецепт жидкости Тэйлора, сохраняющей по его словам первона-

¹⁾ Brit. Patent 313317 (1930).

нальную способность ткани к набуханию (следовательно, дающей минимум потерь при дефростации) и ее цвет, следующая: $\frac{1}{10}$ N раствор щелочи или буферной соли, содержащей 10% хлористого натрия и 0,06% нитрита натрия.

Совершенно другого взгляда придерживается Тресслер: в противоположность Тэйлору он переносит центр тяжести предварительной обработки филе на применение растворов очень чистой поваренной соли¹⁾.

Указывая в своих работах на изменение pH при хранении, он приписывает этому фактору, повидимому, второстепенное значение, а потому к закрепительной жидкости Тресслер не прибавляет ни буферного раствора соли, ни щелочи. К сожалению, автор не дает исчерпывающих объяснений, почему поваренная соль способствует сохранению первоначальных коллоидальных свойств ткани и почему чистая соль имеет преимущество перед солью менее чистой.

В некоторых случаях защитное действие соли объяснялось следующим образом: при погружении филе в 10—15%-ный раствор поваренной соли на поверхности филе очень быстро образуется плотная корочка высоленного белка, закупоривающая все отверстия, через которые сок мог бы вытечь при дефростации; эта корочка механически удерживает сок, который постепенно поглощается тканью. Опыты, проведенные нами по нахождению порога высаливания белков мускульной плазмы (легко выжимаемой из мускульной ткани фракции), показали, что все эти предположения ни на чем не основаны, так как высаливание наступает при очень высоких концентрациях соли (NaCl) и при очень длительном периоде этого воздействия. В мускульной ткани рыбы (при ее предварительной обработке) благодаря диффузии концентрация соли на поверхности быстро падает, а поэтому порог высаливания (поваренной солью), по нашему мнению, вообще не может быть достигнут.

Предварительная обработка охлажденного филе преследует другие цели, чем обработка филе, предназначенного для замораживания: она должна повысить стойкость филе по отношению микробиологических процессов.

Рецептура жидкостей, применявшихся до сих пор для предварительной обработки охлажденного филе, сводится в основном к растворам поваренной соли различной концентрации.

За последнее время очень часто стали высказываться в пользу применения для этой цели слабых растворов различных кислот, в особенности, органических.

Интересная работа в этом направлении была проведена Ф. Шенбергом²⁾. Предварительная обработка рыбы и филе распадается у него на две операции: сперва непотрошенная и хорошо промытая рыба помещается примерно на 30—40 мин. в 1%-ный раствор винной кислоты, причем последний должен хорошо омывать жабры, брюшную полость, кожу и т. п.; лишь после этого рыба с обеззараженной уже поверхностью разделяется на филе и последнее опускается на короткое время в 0,6%-ный свежеприготовленный раствор винной кислоты. По словам автора, филе, обработанное таким образом, настолько стойко, что его можно пересылать на небольшие расстояния даже без охлаждения. Растворы винной кислоты указанной концентрации не только задерживают рост микроорганизмов, часто встречающихся на рыбе, но даже частично умерщвляют их. Кроме того, при обработке филе такими растворами винной кислоты повер-

1) «Fishing Gazette», February, 1932.

2) Dr. F. Schönberg. Neue Wege zur Vermeidung des Verderbens frischer Fische und Krustentiere. Mitteilungen des Deutschen Seefischereivereins, № 6, 1933.

ность последнего, по словам Шенберга, приобретает кислую реакцию, что тоже сильно задерживает рост микроорганизмов.

Для охлажденного филе вопросы сохранения первоначальных коллоидальных свойств ткани не играют той же роли, как для мороженого филе, так как в этом случае, во-первых, отпадает процесс замораживания, отрицательно действующий на структуру ткани; во-вторых, сроки хранения такого филе незначительны и, в-третьих, факторы микробиологические и энзиматические преобладают над всеми другими.

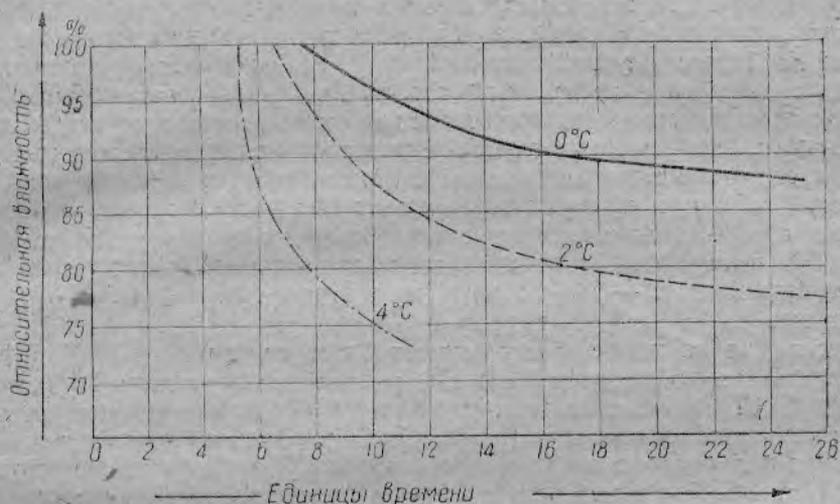


Рис. 1. Максимальный срок хранения мяса при различных температурах и относительных влажностях воздуха.

Из самого названия «охлажденное филе» следует, что оно должно храниться при температурах выше точки замораживания ткани. Отсюда с очевидностью вытекает возможность развития многих микроорганизмов на филе, так как многие микроорганизмы развиваются не только при температурах, близких к 0°, но и при минусовых температурах, когда уже успела вымерзнуть большая часть влаги, находящейся в ткани. Несмотря на это, интенсивность жизнедеятельности микроорганизмов значительно задерживается низкими температурами. Задерживающее влияние холода очень наглядно видно из работы Шмидта¹⁾, касающейся мяса. Закономерность развития микроорганизмов на рыбе не должна принципиально отличаться от закономерностей, установленных при опытах с мясом, хотя абсолютные значения всех цифр для рыбы будут, повидимому, иными.

Из приведенных кривых на рис. 1 очень ясно видно, насколько сильно сказывается понижение температуры на росте микроорганизмов даже для такого незначительного, как будто, интервала в 4°. Как видно из того же рисунка, параллельно с температурой на рост микроорганизмов действует не в меньшей степени и относительная влажность воздуха, особенно в пределах низких температур. Если мысленно построить, помимо трех нанесенных кривых, еще четвертую для -1°, т. е. той температуры, при которой безусловно можно будет хранить обработанное филе с точкой замораживания в -2°, то станет очевидным дальнейшее увеличение сроков хранения, так как кривая для -1° делается еще более полой, и

¹⁾ Dr. Inj. W. Schmidt. Einfluss von Temperatur und Feuchtigkeit auf das Bakterienwachstum auf gekühltem Fleisch 1931, Berlin., перевод, Москва, 1932.

при одинаковых значениях влажности филе может храниться на несколько суток дольше, чем при температурах более высоких.

Для усиления задерживающего действия низких температур охлажденное филе обрабатывается, как сказано выше, закрепительными жидкостями, чаще всего растворами поваренной соли. Поваренная соль не является антисептиком в обычном значении этого слова, так как незначительные количества ее не задерживают развития микроорганизмов, а только несколько замедляют рост последних. Это подавляющее действие соли специфично для каждого вида микроорганизмов в отдельности, причем для многих из них предельная концентрация соли, при которой они еще развиваются, лежит при нескольких процентах NaCl, для других, как, например, для микроба фуксина, даже среды, насыщенные поваренной солью, являются благоприятными. Наибольшее действие поваренная соль оказывает на группу микроорганизмов, вызывающих глубокое разложение белков¹⁾. Очень интересную сводку о задерживающем действии слабых концентраций поваренной соли при низких температурах дает проф. Горовиц-Власова²⁾.

При одинаковых температурных условиях прибавление к агар-агару 3% поваренной соли задерживает рост различных видов микроорганизмов на 2 — 6 — 13 дней, прибавление 5% — на 20 — 30 дней и больше.

Как видно из приводимых ниже таблиц, содержание NaCl в филе в результате обработки филе растворами различной концентрации NaCl колеблется между 0,5 и 2,5%. Следовательно, подавляющее действие этого количества NaCl лежит между цифровыми данными для чистого агара и для агара с 3% NaCl, но ближе к последнему. При 3% NaCl скорость развития интересующих нас групп бактерий замедляется более, чем в 2 раза по сравнению с контрольным образцом; следовательно, для обработанного филе число, характеризующее задерживающее влияние соли, должно лежать между 1 и 2.

Очень показательные цифры о замедляющей роли поваренной соли получены также на ряде образцов филе, обработанных нами различными концентрациями соли и хранившихся при нулевых температурах. Один ряд образцов в виде исключения хранился при комнатной температуре в течение суток.

Если принять скорость размножения бактерий на необработанном филе за единицу, то скорость размножения при комнатной температуре будет равна при обработке:

10%-ным раствором NaCl	0,12
15%-ным раствором NaCl	0,076
20%-ным раствором NaCl	0,072

По сравнению с контрольным образцом количество бактерий на необработанных образцах филе уменьшалось следующим порядком:

При промывке 10%-ным раствором NaCl . . .	в 8,3 раза
При промывке 15%-ным раствором NaCl . . .	в 13,1 раза
При промывке 20%-ным раствором NaCl . . .	в 13,9 раза

Через 7 суток при температуре около 0° число бактерий на обработанном филе (из сома) возросло в 3,2 раза, на контрольном в 54,9 раза.

Большая работа по выявлению влияния промывки в 15 и 20%-ном растворах поваренной соли на микрофлору охлажденного палтуса,

¹⁾ Товароведение. Под редакцией проф. Ф. В. Церевитинова, т. IV, стр. 239, Москва.

²⁾ За передовую холодильную технику, вып. 1а, «К вопросу о психрофильных микробах», стр. 22, Снабтехиздат, 1933.

хранившегося во льду, проводилась Бэдфордом¹⁾ в течение нескольких лет.

Эта работа с очевидностью показала благотворное влияние такой обработки на качество продукта: палтус, без обработки NaCl часто покрывавшийся желтым налетом и терявший, благодаря этому, в значительной степени свою товарную ценность, при промывке в растворах NaCl оставался, даже при длительном хранении во льду, совершенно белым со стороны брюшка.

Все приведенные нами данные с большой ясностью показывают значительную роль низкой температуры, с одной стороны, и обработки растворами поваренной соли, с другой, в подавлении жизнедеятельности микроорганизмов.

Для выяснения наиболее подходящей концентрации раствора для закрепления филе нами было поставлено значительное количество опытов, в которых, кроме концентрации NaCl, менялось также и время обработки. Было проверено действие растворов хлористого натрия концентрацией от 2 до 25% (весовые проценты по отношению к раствору), причем время закрепления колебалось от 0,5 до 20 мин. Для выяснения и уточнения ряда вопросов теоретического порядка, связанных с процессами закрепления филе растворами поваренной соли, нами был поставлен ряд опытов с кубиками пражильной фомы, вырезанными из мускульной ткани судака.

Раствор соли приготавливался в больших стеклянных сосудах, в них же производился и процесс закрепления. Филе на специальных луженых крючках вносилось в раствор; последний все время помещивался, чтобы проникновение соли в филе было по возможности равномерным. Продолжительность закрепления учитывалась секундометром. Для учета весовых изменений, наступающих в процессе закрепления, филе точно взвешивалось до и после закрепления. Чтобы удалить при взвешивании то количество рассола, которое оставалось на его поверхности, в разрезах, углублениях и т. д., филе укладывалось на 5—10 мин. для стекания рассола на решето, что обеспечивало полное стекание излишка жидкости, оставшейся на поверхности. В ряде опытов филе подвергалось также некоторому давлению между двумя стеклянными пластинками; в этом случае выдавливалось некоторое количество раствора, проникшего в ткань, благодаря капиллярным силам (последнее особенно относится к дефростированной, разрыхленной ткани). Конечно, частично при этом вытекал и клеточный сок.

Указанные опыты с применением давления производились для выяснения прочности поглощения раствора тканями филе.

При опытах с мускульной тканью в виде кубиков для точного учета их набухания мы удаляли пленку поверхностного натяжения раствора фильтровальной бумагой.

В начале наших опытов мы применяли чистую столовую соль с содержанием NaCl в 99% на сухое вещество, в дальнейшем мы работали с химически чистой солью.

В процессе закрепления ткань филе претерпевает ряд изменений. Несмотря на очень небольшой промежуток времени (в среднем 5 мин.), в течение которого филе находится в растворе поваренной соли, оно успевает изменить как свой химический состав, так и в большинстве случаев свой вес.

Большая часть приведенных ниже цифр получена для дефростированного судака, ткань которого, конечно, значительно легче может воспринимать жидкость (раствор), а вместе с ней и поваренную соль.

Большая склонность дефростированного судака к поглощению жидкости объясняется тем, что его ткань нарушена медленным заморажи-

¹⁾ The Fish Trades Gazette № 2484-88, 1931, London.

ванием, просветы между отдельными волокнами расширены и часть клеток разрушена. Благодаря этому капиллярные силы имеют больше возможности проявить свое влияние, а поверхность, способная абсорбировать соль и терять часть глобулинов путем растворения в растворе NaCl, значительно больше.

Несмотря на это различие между дефростированной и свежей тканью, все закономерности в процессе закрепления, полученные для дефростированной ткани, могут быть перенесены на ткань, не измененную замораживанием, т. е. парную; качественно закон один и тот же с небольшими отклонениями в количественной его стороне.

Наиболее существенной причиной изменения свойств филе при закреплении бесспорно является проникновение соли.

Теоретически для охлажденного филе было бы идеалом, если бы в процессе закрепления поваренная соль создавала на поверхности филе тонкую корочку, защищающую центральные части филе от проникновения бактерий, и чтобы в то же время проникновение самой соли вглубь куска филе было равно нулю. В этом случае мы имели бы филе с небольшим суммарным содержанием соли, мало измененной поверхностью и совершенно неизменной тканью в глубине кусков.

В действительности при закреплении рассол не только воздействует на обнаженную поверхность филе, но и проникает по многочисленным просветам между волокнами вглубь ткани. На это указывает значительный привес филе при его закреплении. Кроме того, значительную роль в быстром распространении соли по всей толще филе играет диффузия. Совместное действие этих факторов приводит к тому, что после нескольких дней хранения во всех частях филе наступает почти полное уравнивание процентного содержания соли; с одной стороны, исчезает поверхностный слой с высоким содержанием соли, с другой стороны, глубинные слои частично утрачивают свой неподсоленный натуральный вид. Как будет видно из дальнейшего, это проникновение соли не настолько значительно, чтобы в заметной степени влиять на органолептические качества охлажденного филе.

Прежде чем перейти к результатам наших анализов филе на степень проникновения соли при различных методах закрепления, мы остановимся на опытах по определению точки замерзания филе, так как последнее привело нас к нахождению приблизительной скорости диффузии соли в тканях судака. Здесь под диффузией мы подразумевали как истинную диффузию в ткани, так и проникновение соли благодаря действию капиллярных сил и диффузию между волокнами.

При обработке филе растворами хлористого натрия pH его остается постоянным, зато от возрастания количества NaCl точка замерзания ткани понижается. Для выявления величины этой депрессии при различных методах обработки филе нами было проведено значительное количество определений точки замерзания как обработанного, так и необработанного филе.

Определения проводились по обычному методу, принятому для криоскопических определений, но только в ряде случаев нами брался не термометр Бекмана, а точный психрометрический термометр с маленьким ртутным шариком и делениями шкалы в $0,1^{\circ}$. Следовательно, точность отсчетов равнялась $0,05^{\circ}$.

Как видно из схемы рис. 2, тонкий шарик термометра находился как раз в середине кусочка филе, плотно вдвинутого в пробирку; таким образом, две стороны филе, подвергавшиеся воздействию раствора NaCl, находились у стенок пробирки. Термометр следовательно находился на максимальном расстоянии от обработанных по-

верхностей, и соль к нему могла проникать только в результате диффузии. Измеряя в одном и том же куске филе возможно скорее после закрепления и затем по истечении определенных промежутков времени его точку замерзания, можно не только качественно, но и количественно учесть процесс диффузии. Ход определения очень прост: по точке замерзания определяется осмотическое давление в обработанной ткани, а затем на основании этих данных, а также данных о точке замерзания необработанной ткани можно найти концентрацию соли, вызвавшую добавочную депрессию.

Как видно из рис. 3, процесс диффузии соли заметно сказывается на точке замерзания филе в течение нескольких часов после закрепления; особенно резок скачек между определением точки замерзания через 15 мин. и 1 ч. 45 м. после закрепления. Повидимому, в течение 1,5 час. большая часть соли успевает продифундировать через слой мускульной ткани, толщиной в 5–6 мм от поверхностных слоев, богатых солью, до глубинных, бедных солью. В течение остального времени (до 24 час.) хотя и заметно дальнейшее понижение точки замерзания, но скачки постепенно уменьшаются, так как концентрация соли все более уравнивается и процесс диффузии по-прежнему затухает.

Расчет проникшего в ткань NaCl может быть произведен следующим образом. При растворении в 1 л воды одной граммолекулы не диссоциирующего вещества осмотическое давление раствора равно 22,35 атм. Но так как в данном случае мы имеем дело с сильно диссоциирующим электролитом (при значительных разбавлениях на 90%), то его осмотическое давление при тех же концентрациях, примерно, на 1,8 больше. Далее, известно, что при депрессии в 1° осмотическое давление равно примерно 12 атм.

Покажем на примере определение количества проникшей в ткань поваренной соли по точке ее замерзания; контрольное определение количества NaCl делалось обычным аналитическим путем. Точка замерзания определялась обычным путем в приборе Бекмана и равнялась $-2,4^{\circ}$. Если принять, что в среднем точка замерзания необработанной свежей ткани судака равна $-0,7^{\circ}$, то депрессия, вызванная диффузией соли при обработке, будет равна $-2,4 - (-0,7^{\circ}) = -1,7^{\circ}$.

Высчитываем, чему должно равняться осмотическое давление, вызвавшее такую депрессию:

$$12 \times 1,7 = 20,4 \text{ атм.}$$

Зная, что 58,5 г NaCl на 1 л раствора дает давление в $22,35 \times 1,8 \text{ атм.}$, находим, сколько в нашем случае имеется граммов NaCl на 1 л:

$$\frac{58,5 \times 20,4}{22,35 \times 1,8} = 29,7 \text{ г.}$$

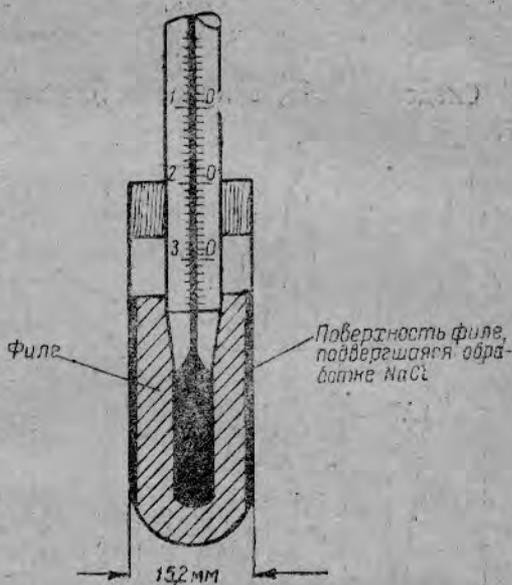


Рис. 2. Положение термометра при определении точки замерзания филе.

Это соответствует раствору с 2,97% NaCl, но так как мы имеем дело не с раствором, а с тканью, то необходимо сделать соответственный пересчет, считая, что в среднем в дефростированном судаке 78% влаги:

$$\frac{2,97 \times 78}{100} = 2,32\%$$

Следовательно, в процессе обработки в ткань проникло 2,32% NaCl.

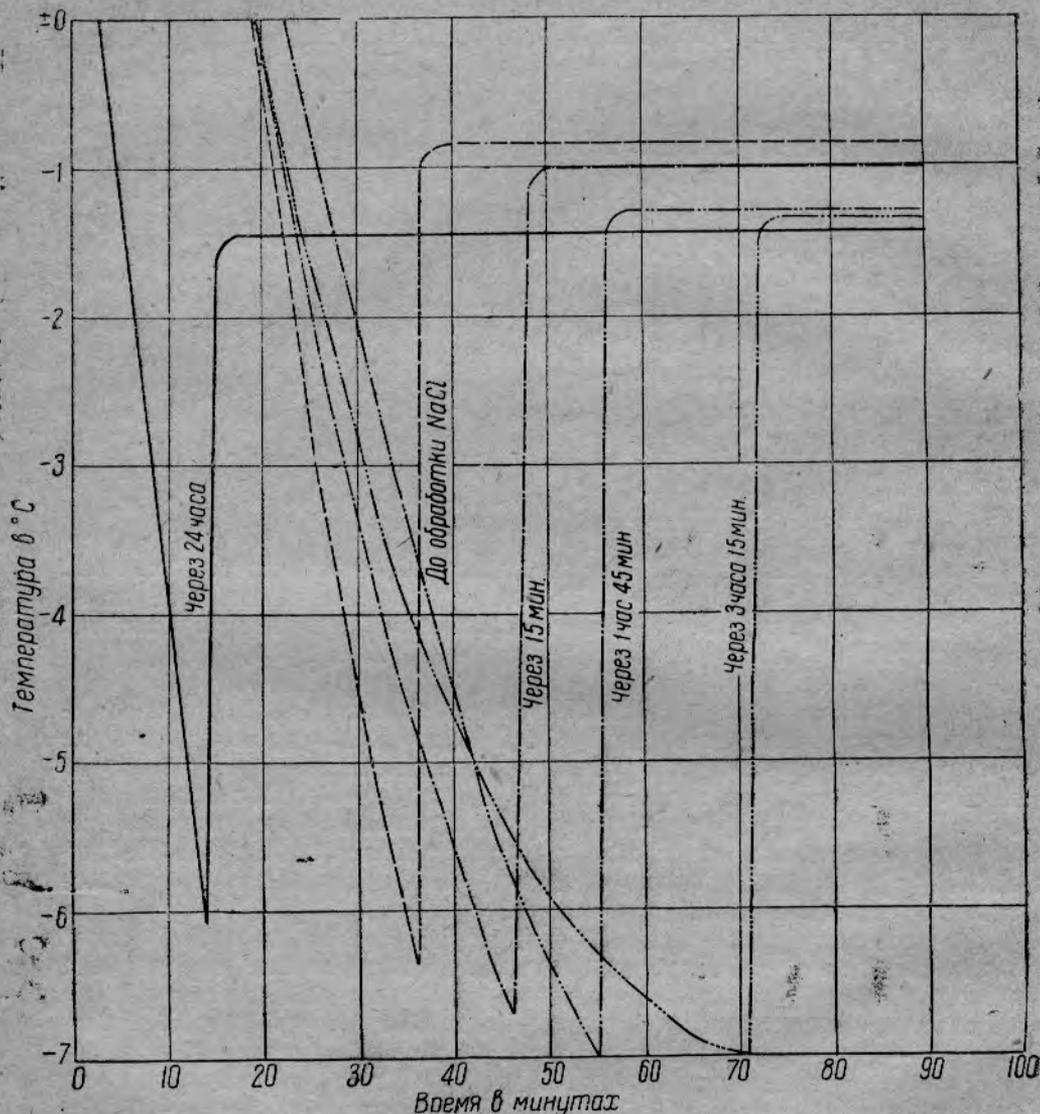


Рис. 3. Зависимость между диффузией NaCl в филе и точкой его замерзания.

Учитывая, что в самом судаке в среднем содержится 0,04% NaCl, находим суммарное содержание хлористого натрия:

$$2,32 + 0,04 = 2,36\% \text{ NaCl.}$$

Химическим анализом обнаружено в том же куске 2,29% NaCl. Расхождение равно 0,07, или примерно 3%.

На следующем примере показано расхождение в цифрах депрес-

сии, а следовательно, и просаливания, полученных при определении точки замерзания, когда процесс диффузии еще не закончился.

Филе из судака с содержанием воды 78,7%

	Точка замерзания (в °С)	Содержание NaCl (в %)
Контрольный образец . .	-0,65	0,04
Образец, обработанный раствором NaCl . . .	-1,0	0,79
Добавочная депрессия . .	0,35	
Увеличение NaCl	—	0,75

Этот прирост соли должен вызвать депрессию, которую можно рассчитать следующим образом:

$$\text{Концентрация раствора NaCl} = \frac{0,75}{78,5} \times 100 = 0,95\% \text{ или } 9,55 \text{ г/л.}$$

$$\text{Отсюда депрессия равняется: } \frac{22,35 \times 1,8 \times 9,55}{58,5 \times 12} = 0,546^\circ.$$

Вместе с естественной депрессией ткани это составит:
 $0,65 + 0,546 = 1,196 = 1,2^\circ.$

Выше было указано, что точка замерзания судака, обработанного солью, равнялась $-1,0^\circ$, а следовательно, расхождение из-за неоконченности процесса диффузии равно $0,2^\circ$.

Таким же методом нами подсчитана средняя температура замерзания обработанного филе, при этом мы исходили из цифр среднего просаливания филе при различных методах его обработки.

Приводим цифры для основных вариантов:

Род продукта	Метод обработки	Средняя степень просаливания (в % NaCl)
Судак дефростированный	15%-ный раствор NaCl (5 мин)	2,8
Судак охлажденный	То же	1,6

Пересчет процентного содержания NaCl в ткани на концентрацию раствора дает следующие цифры (при содержании воды в дефростированном судаке — 78%, в охлажденном — 80%):

$$1) \frac{2,8}{78} \times 100 = 3,6; \quad 2) \frac{1,6}{80} \times 100 = 2,0.$$

Депрессия в обоих случаях равна:

$$1) \frac{22,35 \times 1,8}{58,5 \times 12} \times 3,6 = 2,05^\circ;$$

$$2) \frac{22,35 \times 1,8}{58,5 \times 12} \times 2,0 = 1,12^\circ.$$

Прибавляя к этому собственную депрессию ткани, получаем:

$$2,05 + 0,65 = 2,70^\circ;$$

$$1,12 + 0,65 = 1,77^\circ.$$

Такая низкая точка замерзания филе, обработанного раствором хлористого натрия, имела место во всех опытах охлаждения и хранения такого филе. В опытах по охлаждению наряду с высокими скоростями воздуха применялись температуры воздуха ниже -10 , -15° ; необработанное филе успевало в течение процесса охлаждения несколько подмерзнуть в тех местах, которые подвергались самому интенсивному омыванию воздухом. Обработанное же филе при самых низких температурах воздуха и при тех его высоких скоро-

стях, которые применялись в наших опытах, совершенно не замерзало.

Еще более рельефно это различие в точках замерзания выступает при холодильном хранении обоих видов филе. В ряде опытов по хранению мы давали очень низкие температуры воздуха ($-4, -6^{\circ}$) в течение 1-2 дней. В течение этого периода упакованное и завернутое в пергамент необработанное филе совершенно замерзало во всей своей толще; отдельные куски его смерзались. Обработанное филе оставалось совершенно мягким; замерзали лишь на пергаменте капли той воды, которая образовалась в результате испарения влаги из филе. Температура этого вида филе успевала в течение данного периода времени упасть до $-2 - 2,5^{\circ}$.

Возможность хранения обработанного филе при температурах на $1-1,5^{\circ}$ ниже температур хранения необработанного филе представляет одно из преимуществ первого.

Как сказано выше, такое незначительное в абсолютном отношении понижение температуры приобретает вблизи 0° большое влияние на скорость размножения микроорганизмов.

Концентрация соли в филе при его обработке растворами поваренной соли зависит главным образом от концентрации последних, величины (активной поверхности) куска филе, качества ткани последнего и продолжительности закрепления.

Нам в основном удалось проследить двойную зависимость: от концентрации раствора и от продолжительности закрепления. Влияние величины кусков, точное определение которого довольно сложно, установлено было несколькими опытами; влияние качества ткани было определено только для парной и дефростированной ткани.

В течение всего периода закрепления протекают два отдельных процесса: с одной стороны, в ткань диффундирует раствор поваренной соли, который не только увеличивает процентное содержание последней, но и увеличивает вес ткани (набухание). С другой стороны, из ткани выделяется часть мускульной плазмы, что, естественно, ведет к потере ряда веществ (растворение глобулинов и ряда других белков раствором соли) и к уменьшению в связи с этим веса куска филе. В итоге для каждого способа закрепления устанавливается некоторый результирующий вес филе.

Несмотря на то, что иногда результаты анализов на хлористый натрий давали некоторые колебания, все же нам удалось до некоторой степени выяснить основные качественные и количественные закономерности процесса закрепления. Это видно из табл. 1, составленной из полученных нами цифровых данных по просаливанию, причем многие из этих чисел являются средними из целой серии определений.

Таблица 1

Просаливание филе при его закреплении (в % NaCl)

Продолжительность закрепления филе в мин.	Концентрация раствора NaCl (в %)					
	5	10	13	15	20	25
1/2	—	—	—	—	0,96	—
1	—	0,8	—	—	—	3,0
	—	—	—	—	—	1,16
3	0,85	1,17	—	2,1	1,52	2,5
	—	—	—	—	—	1,22
5	0,93	2,31	2,0	2,8	2,87	—
	0,73	1,33	—	1,6	2,19	—
10	—	2,21	—	2,98	3,31	—
	—	—	—	—	—	—
20	—	1,08	—	2,57	2,05	—
	—	—	—	—	—	—

Все цифры на верхней строчке каждой горизонтальной графы относятся к судаку дефростированному, все цифры на нижних строках — к охлажденному.

Необходимо отметить, что все данные, относящиеся к 10 и 20 мин. закрепления, являются единичными, большинство других — средними величинами из значительного числа определений.

По оси абсцисс на рис. 4 отложено процентное содержание хлористого натрия в закрепительной жидкости, а по оси ординат — процентное содержание той же соли в филе охлажденного судака после его обработки указанной жидкостью в течение 5 мин. Как видно, точки расположены почти по прямой, но с довольно значительным наклоном, показывающим, что с увеличением концентрации закрепительной жидкости интенсивность проникновения соли довольно быстро возрастает. Та же общая закономерность существует и для дефростированного судака, хотя расположение отдельных точек здесь не так показательно, как на кривых для охлажденного судака. Это, конечно, объясняется особенностями ткани дефростированного судака, которые получаются в результате различных методов замораживания и хранения рыбы. В тех случаях, когда рыба замораживалась медленнее, образовывались более крупные кристаллы, сильно повреждающие чисто механически мускульную ткань. В такой разрыхленной ткани процесс проникновения соли, конечно, облегчается. Такое же явление разрыхления могло наступить и при долгом хранении рыбы на холо-

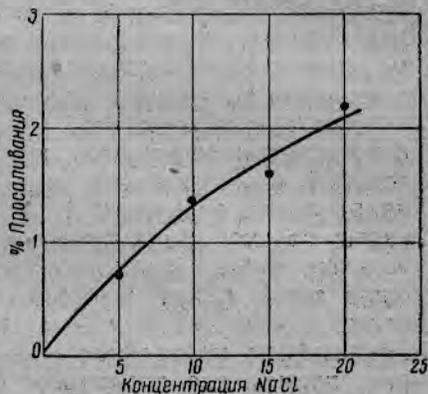


Рис. 4. Зависимость просаливания филе от концентрации NaCl в закрепительной жидкости (продолжительность закрепления 5 мин.).

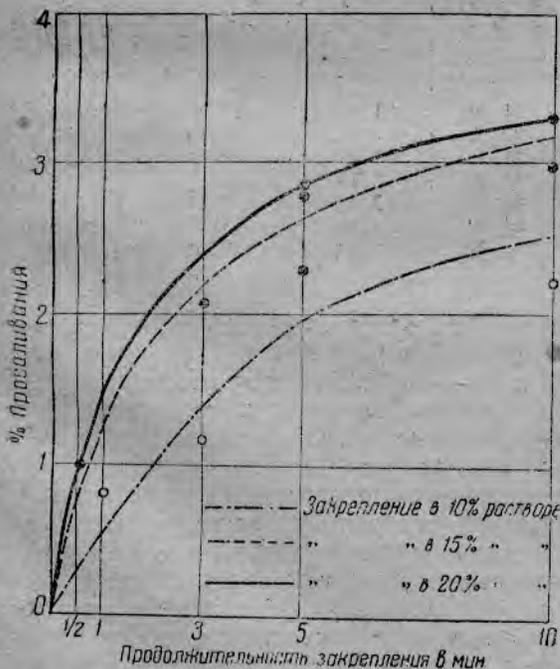


Рис. 5. Зависимость просаливания филе от продолжительности закрепления.

дильнике, когда в результате перекристаллизации имели место рост крупных кристаллов и возникновение новых повреждений ткани. Кроме того, при этом и сами белки претерпевают ряд изменений. Из рис. 5 видно, в какой степени свойства ткани влияют на процесс проникновения соли. Разрыхленная дефростированная ткань во всех случаях воспринимает больше соли.

На рис. 5 показана закономерность просаливания филе в зависимости от срока его выдерживания в растворе хлористого натрия различной концентрации; на кривых рис. 5 нанесены точки, согласно табл. 1, и отложены значения проникновения соли при продолжительности закрепления от 0 до 10 мин. Цифры для

20-минутного закрепления, как видно из табл. 1, дают уменьшения проникновения соли: повидимому, благодаря случайному стечению обстоятельств, во всех трех случаях 20-минутного закрепления мы имели дело с судаками с плотной тканью, мало пострадавшей от замораживания. На первый взгляд такое отклонение кажется очень странным и нуждающимся в проверке.

Для выяснения истинной закономерности проникновения соли, филе судака при различных сроках выдерживания в растворе нами была поставлена специальная серия опытов. Был взят один большой судак и из него приготовлено семь филейчиков, примерно, одного размера: это обеспечивало некоторое выравнивание части факторов, влияющих на процесс просаливания.

Для закрепления был взят 15%-ный раствор хлористого натрия, в который и опускались на различные сроки шесть кусков филе, седьмой был оставлен, как контрольный, без обработки. Сроки закрепления равнялись 1, 3, 5, 10, 20 и 60 мин. Последние цифры взяты только для выяснения процесса просаливания филе при длительных сроках выдерживания, для приготовления же охлажденного филе такие сроки, конечно, неприменимы из-за высокого процента соли, проникающей в ткань. Как видно из табл. 2, полученные цифры показывают постоянное нарастание содержания хлористого натрия, причем это нарастание естественно бывает особенно интенсивным вначале, вплоть до 5-мин. обработки. В отличие от обыкновенных процессов посола, при которых с сильным нарастанием процента соли идет одновременное падение содержания влаги, мы здесь видим только незначительные колебания количества влаги, если не считать уменьшения влаги на 2% при переходе от контрольного образца к филе, обработанному в течение 1 мин.

Таблица 2

№ опытов	% NaCl в закрепительном растворе	Продолжительность обработки	Ф и л е				
			H ₂ O (в %)	Сухой остаток (в %)	NaCl (в %)	Сухой остаток без NaCl	Кон-центр. NaCl в мускульной плазме
1	15	1	78,40	21,60	1,08	20,52	1,38
	15	3	78,05	21,95	1,51	20,44	1,94
	15	5	78,05	21,95	1,85	20,19	2,37
	15	10	78,00	22,00	2,15	19,85	2,76
	15	20	78,45	21,55	2,90	18,65	3,70
	15	60	78,20	21,80	4,53	17,27	5,80
7	Без закрепления	—	80,50	19,50	0,02	19,48	0,0025

Это объясняется в основном влиянием концентрации самого закрепительного раствора, который богаче водой, чем мускульная ткань судака (воды — 85% и 78 — 80%). Большая разница в концентрациях NaCl — 15% и 0,04% — приводит к тому, что происходит относительно быстрое их выравнивание. Для лучшего сравнения концентрации внешней среды (которую с первым приближением можно считать не меняющейся в процессе закрепления ввиду большой массы раствора) с концентрацией поваренной соли в мускульной ткани, мы пересчитали последнюю на имеющийся в ней процент влаги и получили концентрацию мускульной плазмы. Как видно на рис. 6, кривая концентрации NaCl в мускульной плазме очень интенсивно возрастает вплоть до 5-минутного закрепления, после этого начинается более пологий участок кривой. Этот перегиб объясняется, с одной стороны, все уменьшающейся разностью концентраций растворов, с другой стороны, весьма возможно, что наступающее в

белках при их обработке солью изменения затрудняют процесс просаливания. По Тэйлору, при этом увеличивается вязкость плазмы, повидимому, благодаря набуханию, а если это так, то естественно уменьшается и действие капиллярных сил, способствующих просаливанию, в особенности, в таких обнаженных объектах, как рыбное филе.

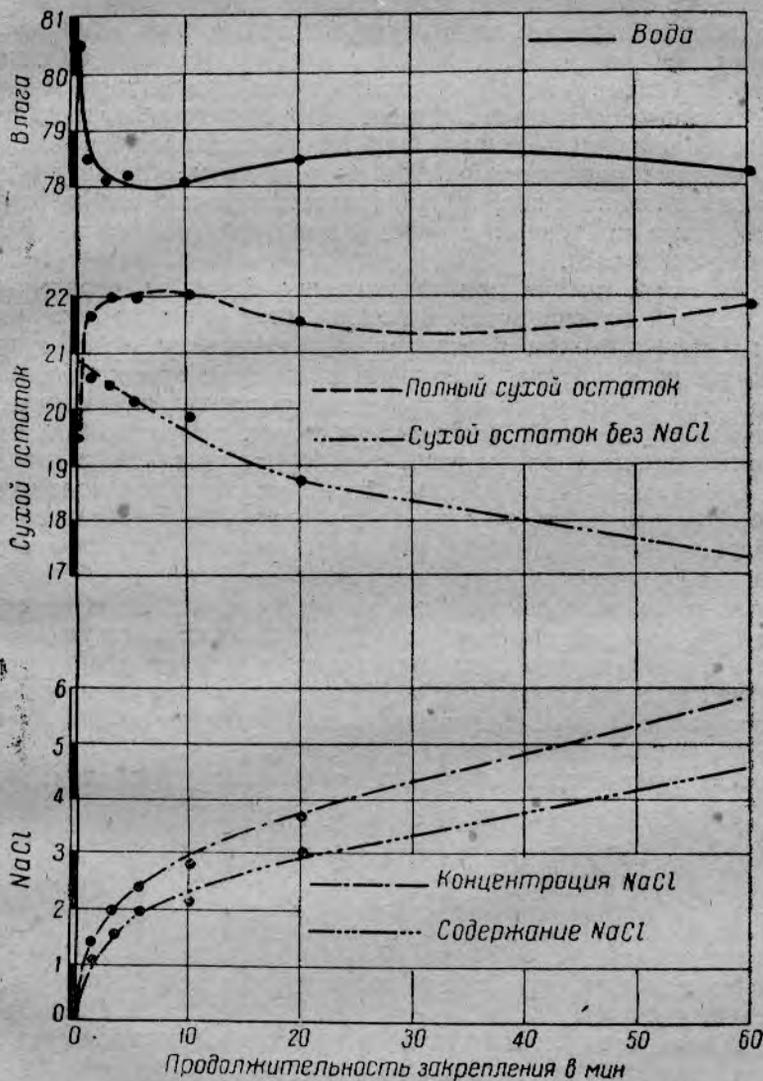


Рис. 6. Изменение химического состава филе при его закреплении.

Из той же табл. 2 и рис. 6 видно, что наряду с увеличением в филе процента соли, сухой остаток его, так же как и влага, остаются в течение всего процесса закреплении почти на одном уровне, если не считать изменения от контрольного образца к образцу, закреплявшемуся в течение 1 мин. Если мы из сухого остатка вычтем поваренную соль, то получается цифра, характеризующая в основном содержание белковых веществ в ткани судака (0,5% жира можно пренебречь). Так как содержание соли с течением времени неуклонно возрастает, а суммарный сухой остаток все время колеблется вокруг некоторого среднего значения, то совершенно очевидно, что их разность, т. е. количество белковых веществ, неуклонно уменьшается, переходя в раствор. Это вполне вероятно, если мы при-

мом во внимание, что в соприкосновении с раствором поваренной соли находится совершенно обнаженная и хорошо развитая (большая удельная поверхность) поверхность ткани. Если при этом принять во внимание, что данная серия опытов проводилась с дефростированным судаком, у которого процесс вымывания и растворения еще облегчается разрушением гистологического строения ткани, то станет вполне понятным высокий процент потерь белковых веществ. Более глубокое изучение этого вопроса не входило в нашу задачу, и поэтому мы не делали параллельных определений белковых веществ в рассоле и ткани и не исследовали природу растворяемого белка. Повидимому, мы здесь имеем дело с растворением глобулинов и других аналогичных белков, широко представленных в тканях рыб.

Приведенные расчеты справедливы в полном объеме только для случаев закрепления филе, при которых набухание его не очень велико, так как в последнем случае состав филе меняется уже благодаря увеличению веса.

К сожалению, потери при закреплении филе не ограничиваются только потерей белков путем перехода их в раствор; довольно значительны также потери благодаря механическому уносу отдельных волокон ткани и других аналогичных поверхностных явлений. Для полного суммарного учета всех потерь протеинов, связанных с предварительной обработкой филе в растворах поваренной соли, нами были произведены анализы этих растворов, остающихся после указанной обработки. Для правильной оценки всех приведенных ниже цифр необходимо иметь в виду, что мы здесь имеем дело не со свежим, а с дефростированным судаком, у которого размывание ткани с поверхности и унос отдельных волокон могут быть особенно большими.

Взятые нами несколько кусков филе были обычным путем помещены в 15%-ный раствор поваренной соли; после 5-минутного закрепления и последующего стекания жидкости с филе раствор был отфильтрован под вакуумом: привес фильтра дал нам количество механического уноса, а определение азота по Кьельдалю в фильтрате дало потери протеинов, перешедших в раствор.

Пересчет полученных цифр дал следующие результаты:

1. Механический унос	1,06%
2. Общий азот тузлука при пересчете на вес филе	0,34%
3. То же при пересчете на белковые вещества	2,12%

Следует полагать, что для свежего судака все эти цифры будут значительно меньше.

Выше мы уже коснулись динамики распределения поваренной соли в тканях филе, когда останавливались на его точке замерзания. Было видно, что соль довольно быстро распространяется от периферии к центру куска. Но с какой же стороны куска филе проникновение соли будет самым интенсивным? Для ответа на этот вопрос нами был сделан ряд определений поваренной соли в различных местах куска филе. Как более характерные были выбраны:

- 1) подкожные слои ткани, защищенные подкожной пленкой;
- 2) совершенно обнаженные слои ткани вдоль разреза филе;
- 3) центральные части филе, как наиболее защищенные от внешних воздействий;
- 4) теша (самая тонкая часть филе).

Как и следовало ожидать, максимальное проникновение соли происходило через обнаженную ткань. Подкожная же пленка, несмотря на свою тонкость и частые прорывы и повреждения (полученные при разделке), значительно задерживает проникновение соли.

Филе от различных дефростированных судаков обрабатывалось в течение 5 мин. в 10%-ном растворе NaCl.

Картина диффузии соли получилась следующая (табл. 3).

Таблица 3.

Наименование пробы	Количество NaCl (в %)	
	Филе № 1	Филе № 2
Центральные слои ткани . . .	0,77	1,22
Подкожные „ „ . . .	1,51	1,33
Слои ткани по разрезу	3,38	3,19
Теша	1,89	—

Но как сказано выше, эта разность концентрации довольно быстро с большей или меньшей полнотой уравнивается. Некоторый конечный перепад концентрации между отдельными частями ткани будет, повидимому, всегда существовать, если принять во внимание различные структуры и состава ткани в одном куске филе.

Очень характерен в этом смысле результат одной серии опытов, поставленных нами для выяснения процессов диффузии соли в глубинные части филе и его усушки в процессе хранения.

Филе, хранившееся без завертывания в пергамент в открытом стеклянном сосуде, было предварительно обработано в 15%-ном растворе NaCl в течение 5 мин.

Результаты химического анализа даны в табл. 4.

Таблица 4

Часть филе	Непосредственно после обработки		3-й день хранения		5-й день хранения	
	NaCl	H ₂ O	NaCl	H ₂ O	NaCl	H ₂ O
Верхние слои	5,28	79,8	3,40	78,5	3,19	76,34
Центральные слои . . .	0,54	79,4	3,23	77,3	2,9	76,54
Весь кусок	—	—	3,01	77,8	—	—

Из данных таблицы видно, что относительное уравнивание концентраций наступило на 3-й день хранения или еще раньше, как это показали нам опыты со скоростью диффузии. К сожалению, методика химического контроля не допускает возможности проследить процесс распространения соли в одном куске, как это возможно при криоскопическом методе; каждый новый кусок филе, имея свои индивидуальные особенности, дает некоторые колебания цифр, как видно из сравнения цифр на 3-й и 5-й дни хранения.

Совершенно очевидно, что чем меньше кусок филе, тем он, с одной стороны, тоньше и тем, с другой стороны, больше его удельная поверхность.

Оба эти фактора в значительной мере способствуют процессу диффузии соли. Следовательно, чем больше размеры судака, тем будет меньше просолено приготовленное из него филе. Исходя из тех же соображений, можно сказать, что при разрезе цельного филейчи-

ка хвостовая его часть, как более тонкая и меньшая, будет просаливаться сильнее. Сказанное иллюстрируется следующими цифрами (табл. 5).

Таблица 5

Закреп- ные филе	В и д р ы б ы	Вес филе в г	Степень просаливания в %					
			Головная часть		Средняя часть		Хвостовая часть	
			NaCl	H ₂ O	NaCl	H ₂ O	NaCl	H ₂ O
13% NaCl (5 мин).	Судак крупный	663	1,58	78,07	1,31	76,24	2,34	76,1
„	Судак мелкий	396	1,88	76,58	1,77	77,51	3,53	77,85
„	Судак	320	1,74	76,77	—	—	—	—
„	„	300	—	—	—	—	1,96	75,71
„	„	219	2,2	78,9	—	—	—	—

Из этого вытекает один важный практический вывод для фабрик филе, закрепляющих всю свою продукцию в растворах поваренной соли. Недопустимо, чтобы весь ассортимент рыбы, поступающей на закрепление, проходил этот процесс в одинаковых условиях в смысле его продолжительности и концентрации применяемого раствора. Необходимо отсортировать весь сырец не только по отдельным видам, но и по размерам рыбы, давая большим экземплярам большую выдержку. Если это условие не будет соблюдено, то получится большая пестрота готового продукта в отношении его солёности и создадутся условия, затрудняющие установление стандарта.

С органолептической стороны филе, обработанное раствором NaCl, отличается от необработанного филе в основном двумя признаками: во-первых, на вкус чувствуется некоторая солёность, колеблющаяся в довольно широких пределах в зависимости от способа закрепления (крепость раствора и время закрепления). При обработке филе 15%-ным раствором в течение 5 мин., что по нашим данным даёт хорошие результаты, соль в готовом вареном продукте чувствуется на вкус в недостаточной степени; при поджаривании филе соль ощущается в большей степени, причем, в зависимости от индивидуального вкуса дегустаторов, солёность определяется ими, как недостаточная или как нормальная.

Во-вторых, соль в значительной степени действует на характер поверхности филе. При закреплении филе рыб с окрашенной тканью натуральный цвет рыбы пропадает, переходя, как это у нас было с карасем, лещом и сазаном, в более или менее резко выраженный буроватый цвет. Для рыб с белой мускульной тканью закрепление на цвет ткани не влияет. Кроме того, филе в процессе просаливания получает более или менее липкую поверхность, что, по всей вероятности, объясняется растворением глобулинов. Эта липкость очень сильно сказывается и при приготовлении фарша из филе, что нам неоднократно приходилось наблюдать при химическом анализе. Отдельные части фарша очень легко слипаются при легком надавливании. Вероятно, благодаря этим же изменениям в ткани наступает сильное вспенивание во время нагревания массы при определении летучих сульфидов и аммиака. По этой причине нам не удалось получить сравнимых количественных химических показателей

свежести рыбы (аммиак и сульфиды) при хранении обработанной и необработанной ткани. К. А. Калинина (Аналитическая лаборатория ВНИИРП), производившая анализ филе, указывает об этом следующее:

«Фарш из филе, обработанного NaCl, представлял собой очень вязкую, липкую мажущуюся массу. При нагревании этой массы в струе углекислого газа получалось такое сильное вспенивание, что отгон летучих сульфидов невозможен: пена перебрасывается в холодильник, и он (холодильник) погибает. Такое сильное вспенивание, возможно, происходит от того, что NaCl является растворителем для определенного вида белков, так называемых ихтулинов».

Для более полной характеристики действия концентрированных растворов поваренной соли на филе нами было проведено несколько опытных серий по ориентировочному определению порога высаливания белков мускульной плазмы судака. Данную нашу работу необходимо рассматривать только как первый шаг, сделанный в этом направлении, так как действие соли не ограничивается одной плазмой, действие ее на белки геля мускулов несомненно, и весьма возможно, что оно даже значительно важнее изменений в золе.

Было установлено, что высаливание белков из мускульной плазмы, даже при очень высоких концентрациях поваренной соли, близких к насыщению, наступает очень медленно и является весьма неполным в количественном отношении, т. е. преобладающее количество белка остается в виде золя даже в присутствии таких концентраций NaCl. Из этого следует важный для производства филе вывод, что в процессе закрепления ни о каком высаливании белков мускульной плазмы не может быть и речи, так как NaCl высокой концентрации имеет возможность только в течение очень непродолжительного периода времени действовать на ткань. В периоде хранения филе концентрация NaCl на поверхности филе быстро падает, и высаливание вообще становится невозможным. Кроме того, необходимо еще иметь в виду, что концентрация закрепительной жидкости порядка 25% NaCl чересчур высока, как это показали наши опыты, а принятые нами 15% NaCl лежат, вероятно, уже ниже границы высаливания, насколько об этом можно судить по приводимым ниже результатам наших опытов.

Мускульная плазма для наших опытов получалась следующим путем. Филе судака до многократного его пропускания через мясорубку несколько раз перемораживалось, чтобы облегчить тем самым вытекание сока из клеток при прессовании.

Полученная таким методом жидкость имела буро-молочный цвет; прозрачность совершенно отсутствовала. Наблюдать в таких условиях явления коагуляции было совершенно невозможно. Для получения прозрачной плазмы мы подвергли исходную жидкость многократному фильтрованию под вакуумом через бумажную массу. Полученная таким образом плазма была совершенно прозрачной, зеленовато-желтоватой опалесценцией она напоминала отчасти белок куриного яйца.

После предварительных опытов, не давших удовлетворительной фильтрации сока, мы провели несколько серий опытов с фильтрованными по вышеуказанному методу растворами, причем соль для этой цели нами была взята химически чистая, чтобы исключить возможное влияние посторонних ионов на процесс высаливания.

Во всех случаях, когда мы работали с не вполне прозрачным золем, т. е. когда у нас оставалась взвесь белка, последняя сильно вуалировала результаты, оседая по истечении нескольких часов даже и в тех пробирках, куда нами не прибавлялось соли. В тех же пробирках, где концентрация соли не достигала очень большого значения (3-4 N), наступало резкое просветление раствора благодаря пептизации взвеси.

Результаты изучения двух основных опытных серий сводятся к следующему.

1 серия: согласно вышеупомянутой методике был взят ряд пробирок, в которых концентрация поваренной соли возрастала от 0 до 23,3 весового процента. В отдельных пробирках были следующие концентрации (табл. 6).

Таблица 6

№ про- бирки	Концентрация NaCl в растворе (в %)	Нормаль- ность раствора	№ про- бирки	Концентрация NaCl в растворе (в %)	Нормаль- ность раствора
1	0	0	6	13,9	2,76
2	3,0	0,53	7	16,4	3,34
3	5,88	1,07	8	18,8	3,94
4	8,65	1,62	9	21,05	4,56
5	11,30	2,18	10	23,3	5,13

По истечении получаса после прибавления к золю растворов NaCl получилась следующая картина: в пробирках от № 1 до № 8 никаких изменений не было заметно; в пробирке № 9 начали выпадать в верхней ее части разрыхленные мелкие хлопья; в пробирке № 10 коагуляции белков не было заметно.

По истечении часа только в пробирке № 9 шло дальнейшее высаливание, захватившее почти всю высоту пробирки, но и в ней хлопья попрежнему оставались мелкими и редкими; в остальных пробирках заметных изменений не наступало.

По истечении 41 часа в некоторых пробирках заметна мутноватость, причем минимум ее имел место в пробирке № 5. Мутность возрастала по направлению от № 1 к № 9. Никакого осадка заметно не было.

В пробирке № 9 часть выпавших за весь предыдущий период хлопьев осела в виде плотного осадка, составлявшего примерно 5% высоты пробирки. В толще раствора остались во взвешенном состоянии мелкие хлопья.

В пробирке № 10 выпал незначительный, но ясно выраженный осадок, причем в толще раствора были заметны мелкие хлопья, оставшиеся во взвешенном состоянии.

Судя по этому ряду опытов, нижняя граница высаливания белка плазмы судака лежит около 4 N раствора NaCl.

Для уточнения этой границы мы в следующем ряде опытов взяли меньший интервал концентраций NaCl — от 4 до 5 N раствора.

Распределение концентраций по пробиркам имело следующий вид (табл. 7).

Таблица 7

№ про- бирки	Нормальность раствора NaCl	Весовые про- центы NaCl	№ про- бирки	Нормальность раствора NaCl	Весовые проценты NaCl
1	4,05	19,1	7	4,65	21,4
2	4,15	19,5	8	4,75	21,7
3	4,25	19,9	9	4,85	22,1
4	4,35	20,2	10	4,95	22,5
5	4,45	20,6	11	5,05	22,8
6	4,55	21,0	12	0	0

В отличие от предыдущего ряда, где применялся 25%-ный¹⁾ раствор NaCl, в данном случае нами была взята химически чистая кри-

¹⁾ Данная концентрация была взята как максимальная при проведении опытов закрепления и близкая к насыщенню.

сталлическая соль, предварительно перекристаллизованная, количество которой для каждой пробирки было предварительно подсчитано.

Отрицательной стороной этого метода внесения NaCl является медленность растворения его кристаллов: по истечении первого часа во многих пробирках (последних) кристаллы оставались еще в осадке. Благодаря этому в начале опыта никаких изменений в золе не было замечено, он оставался прозрачным. По истечении 18 час. в ряде пробирок наступило высаливание. Пробирки от № 1 до № 6 оставались совершенно прозрачными.

В пробирке № 6 наблюдалась начальная стадия процесса высаливания — некоторая мутноватость раствора, осадка еще никакого нет; в пробирках № 7, 8, 9 — все возрастающая мутность раствора и все увеличивающийся, но в общем незначительный еще осадок; наконец, наибольшее высаливание наблюдалось в пробирках № 10 и 11 — сильная опалесценция раствора, хлопья взвеси значительно крупнее, чем в предыдущих пробирках, осадок обильнее, особенно в пробирке № 11.

В пробирке № 12, где к золю протеинов совершенно не было прибавлено поваренной соли, произошло, повидимому, старение части коллоидов и выпал незначительный осадок. Резкое отличие этой пробирки от всех предыдущих, имеющих осадок, — это абсолютная прозрачность раствора над осадком.

По истечении 4 суток с начала опыта пробирки имели следующий вид:

№ 1 — легкое помутнение, осадка нет.

№ 2, 3, 4, 5 — совершенно прозрачный раствор.

№ 6 — легкое помутнение, осадка нет.

№ 7 и 8 — легкий осадок в виде вуали (3 см), над ним почти прозрачный раствор.

№ 9, 10 и 11 — хлопьевидный сплошной осадок (1 см), над ним по всей толще жидкости молочная муть.

№ 12 — очень мало плотного осадка, жидкость слабо мутновата.

Следовательно, если судить по двум приведенным опытным сериям, нижняя граница высаливания части белков мускульной плазмы судака поваренной солью лежит между 4 и 4,5 N раствором NaCl, что в весовых процентах составляет интервал между 21 и 22—23% NaCl.

Как видно из приведенных цифр, степень совпадения результатов в обеих опытных сериях довольно хорошая, если принять во внимание, что при выполнении их использовались различные экземпляры рыб и что мы не имели возможности регулировать давление при выжимании плазмы из мускулов. Вполне возможно, что при различных давлениях ткань теряет различные фракции плазмы с различными порогами высаливания заключающихся в них белков.

К сожалению, нам не удалось при этих опытах работать со свежим судаком. Возможно, что белки его плазмы, не подвергавшейся замораживанию и, следовательно, всем вытекающим из этого последствиям, будут иметь несколько отличающийся от найденного нами порог высаливания. На это указывает сделанное нами наблюдение, что выжатая и отфильтрованная плазма меняет свой порог высаливания при последующих многократных замораживаниях.

Насколько неполно высаливание белков даже при весьма значительных концентрациях поваренной соли, показал нам опыт с коагуляцией той же плазмы соляной кислотой. При прибавлении последней образуются не отдельные весьма разрозненные хлопья, медленно оседающие на дно в виде тонкого слоя осадка, а происходит полное свертывание белков в сплошную белую массу, от которой при длительном отстаивании отделяется только небольшое колечко чистого раствора вверху пробирки.

Кроме того, имеет место очень большая разница в динамике коагуляции: поваренная соль действует весьма медленно по истечении нескольких часов после внесения ее в раствор белков, соляная кислота действует моментально.

В насыщенных растворах NaCl высаливание протекает, конечно, более полно, чем при описанных нами опытах. Если поместить в пробирку сухую поваренную соль и залить ее затем плазмой, то по истечении некоторого времени образуется пробка коагулированного белка между солью и плазмой.

SUMMARY

Of the various methods of fixing the fish fillet the treatment with solutions of pure NaCl deserve the greatest attention. Solutions of pure NaCl favourably influence the gustatory qualities of the fillet and its firmness while being kept. This favourable influence is based on two factors: 1) on the antiseptic influence of the NaCl solution, 2) on the lowering of the freezing point of the fillet. We have to consider the opinion wrong, that the principal moment of the favourable influence is the formation of the protective layer on the surface of the fillet, a layer which forms out of albumen coagulating under the influence of NaCl. Partial salting of the fillet takes place while fixing; the intensity depends upon the concentration of the solutions, upon the active surface of the fillet, upon the properties of the tissues of the fillet and, finally, upon the time of fixing. The determination of the quantity of salt, according to the magnitude of depression in the layer of the fillet, has enabled us to follow the process of diffusion in the fillet after its having been fixed. A five minute fixing of the fillet with a solution of fifteen per cent pure NaCl has given the most satisfactory results in our experiments. The lower limit for salting out the albumen lies within 4 and 4.5 *N* solutions of NaCl.

НАБУХАНИЕ МУСКУЛЬНОЙ ТКАНИ РЫБЫ В РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ФИЛЕ

В. Х. Озолинг

THE SWELLING OF THE MUSCLE TISSUE OF FISH IN A SOLUTION OF NATRIUM CHLORATUM

By V. Ch. Osoling

В результате обработки филе растворами поваренной соли вес его изменяется, причем изменения веса не одинаковы для растворов различной концентрации и для различных сроков закрепления. Целью настоящей работы было установление закономерности изменения веса филе при закреплении. Для этого мы использовали куски филе одной и той же рыбы, вырезанные в виде кубиков определенного размера. Этим мы стремились достигнуть однородности материала в отношении его геометрических размеров и качества, что является крайне необходимым для исследований подобного рода. Однородности в смысле анатомическом мы, конечно, здесь не достигали, так как в одну и ту же серию опытов нами включались кубики, состоящие из различных групп мускулов.

После промеров и взвешивания с возможной в данных условиях точностью, кубики мускульной ткани погружались в растворы NaCl. Через определенные промежутки времени они вынимались из растворов, взвешивались вместе с пленкой из поверхностно-капиллярной жидкости, на них находившейся, обсушивались между листами фильтровальной бумаги и, наконец, снова взвешивались. Все эти операции производились непосредственно после удаления кубиков из жидкости, без всяких интервалов и с возможной быстротой.

Определение степени набухания методом взвешивания было выбрано нами потому, что другие методы, по нашему мнению, в данном случае являются менее подходящими, так как определение степени набухания объемным методом, помимо трудности его применения к мускульной ткани, имело бы следствием наличие значительных ошибок вследствие незначительности изменения объема мяса при его набухании (в среднем 2—6%). Неоднородные результаты были бы получены в части набухания зелей и гелей и в том случае, если бы изучение процесса набухания производилось путем определения вязкости мускульной плазмы.

Прежде чем перейти к описанию отдельных опытов и их результатов, необходимо отметить, что при погружении кусков мускульной ткани в растворы NaCl происходит не одно только набухание; вместе с ним и параллельно ему идут и другие процессы, в большей или меньшей степени его вуализующие. Последнее является причиной того, что весовой метод не является вполне точным.

В процессе обработки мускульной ткани раствором NaCl имеет место ее просаливание, сопровождающееся при высоких концентрациях раствора и продолжительной обработке увеличением веса.

Процесс набухания подчинен своим собственным законам. Это особенно наглядно видно из рис. 1, где одновременно нанесены кривая набухания и кривая просаливания филе охлажденного судака. Как видно, набухание имеет свой максимум при 5%-ном растворе NaCl, а просаливание достигает своего максимума при 20%-ном растворе NaCl, когда уже интенсивность процесса набухания в значительной степени понижилась.

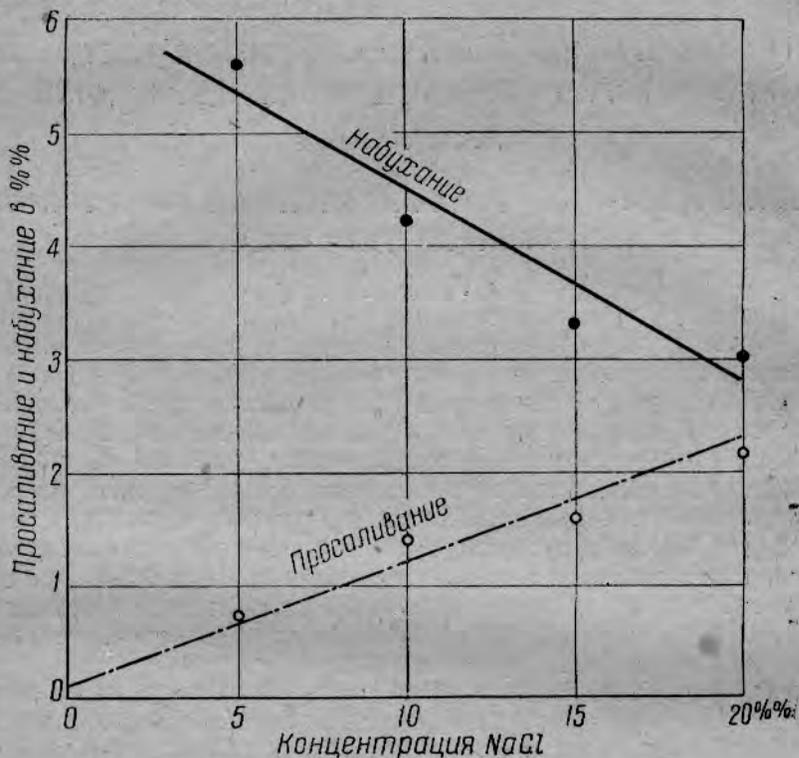


Рис. 1. Зависимость набухания и просаливания от концентрации NaCl в закрепительной жидкости.

Процессы набухания ткани мы изучали в нейтральных растворах NaCl, приготовленных из химически чистого NaCl, следовательно, pH наших растворов можно принять равным, примерно, 7. Мы не стремились достигнуть предела набухания для кубиков филе и в большинстве опытов ограничивались продолжительностью набухания в 2, 20 и 60 мин., т. е. отрезками времени, приближающимися к продолжительности закрепления филе в производственных условиях.

Во всех случаях кубики филе имели величину $2 \times 2 \times 2$ см, полная поверхность их равнялась 24 см^2 .

Для проведения опытов были взяты следующие концентрации растворов NaCl: 1,2%-ный изотонический водный раствор NaCl (в соответствии с точкой замерзания судака), 5, 10, 15 и 25%-ные растворы.

На рис. 2 дается зависимость набухания мускульной ткани от концентрации NaCl в растворе при продолжительности закрепления филе в течение 2 мин.: кривая А дает процент привеса как вследствие набухания, так и присутствия на исследуемом объекте поверхностно-капиллярной жидкости, т. е. без предварительного обсушивания кубиков филе; кривая В построена по данным взвешивания кубиков

после обсушивания их. Как видно, обе кривые имеют один и тот же характер, если не принимать во внимание наличия довольно резкого максимума набухания при 10%-ном NaCl на кривой А. Пунктирная линия A_1 показывает вероятное направление кривой А, если бы мы в данном случае имели дело только с капиллярным натяжением раствора. Чем дольше продолжается процесс набухания, тем меньше становится этот дополнительный максимум.

В качественном отношении характер изменения кривой набухания в зависимости от концентрации NaCl в растворе очень мало зависит от времени набухания; резко меняется лишь количественная сторона процесса. Набухание в течение 2 мин. дает довольно плоский максимум при содержании NaCl в 5%, после этого кривая довольно быстро падает; для 15 и 25%-ного раствора NaCl набухание имеет даже отрицательный знак; здесь, повидимому, преобладающее влияние имеют процессы потери влаги белковых и других веществ из филе. Набухание в чистой воде несколько интенсивнее, чем в изотоничном растворе NaCl; минимум более резко выражен на кривой А.

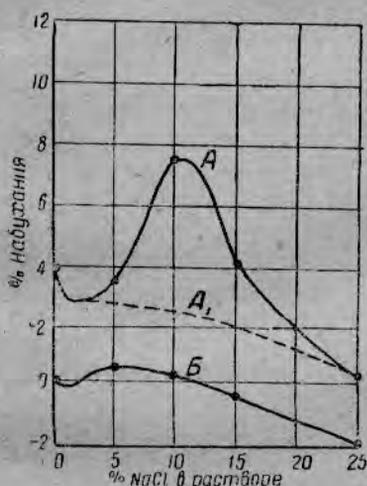


Рис. 2. Зависимость набухания мускульной ткани от концентрации раствора NaCl (продолжительность набухания 2 мин.).

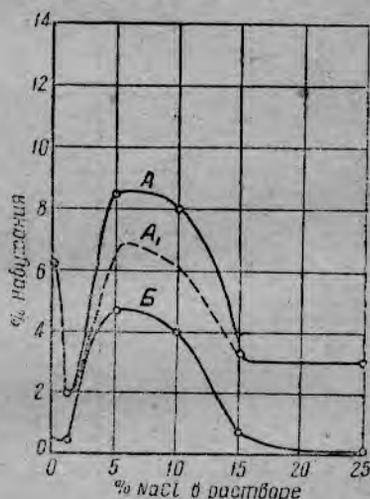


Рис. 3. Зависимость набухания мускульной ткани от концентрации раствора NaCl (продолжительность набухания 20 мин.).

Для 20-минутного набухания кубиков филе максимум также лежит при 5%-ной концентрации NaCl и расположен он значительно выше (рис. 3), чем при 2-минутном набухании. При 15 и 25%-ном NaCl набухание не приобретает отрицательного значения, а только приближается к нулю. Минимум в изотоническом растворе на кривой В выражен слабо, наоборот, на кривой А — очень резко. Это с очевидностью показывает, что в этой точке процессы набухания в значительной степени ослабевают по сравнению с набуханием в чистой воде. Вслед за минимумом для изотоничной концентрации NaCl наблюдается резкое повышение набухания вплоть до максимума при 5%. Это не исключает возможности, что истинный минимум набухания лежит при более высокой концентрации (ближе к 5%-ной NaCl), не вошедшей в шкалу испытуемых растворов, хотя такое предположение и мало вероятно.

При часовом набухании кубиков филе той же величины (рис. 4) максимум набухания при 5%-ном NaCl становится чрезвычайно рез-

ким, достигая значительной величины почти в 11%. Наряду с этим набухание при 15 и 25% попрежнему остается равным нулю. Время набухания играет большую роль только для 5%-ного раствора NaCl, при всех других концентрациях увеличение набухания во времени незначительно. Это видно из серии кривых на рис. 5 и 6, построенных на основании тех же цифровых данных, как и кривые рис. 2—4. Как и во всех предыдущих диаграммах, кривая *Б* характеризует изменение веса кубика ткани при его обсушивании, *А*—без него.

Для воды (рис. 5, верх) наблюдается слабое возрастание набухания при удлинении этого процесса с 2 до 60 мин. Совершенно другая картина наблюдается для 5%-ного раствора NaCl (рис. 5,

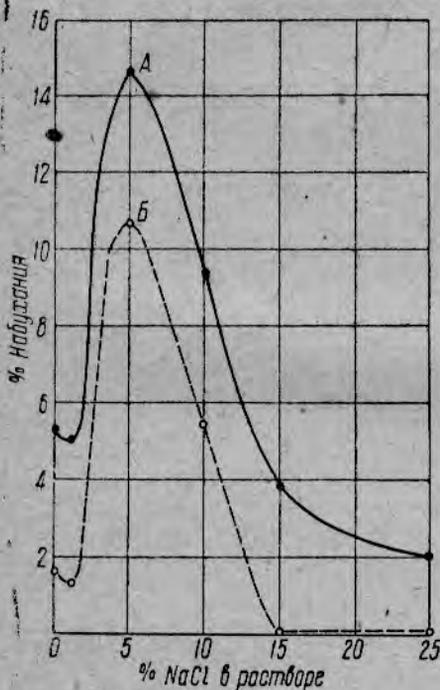


Рис 4. Зависимость набухания мускульной ткани от концентрации раствора NaCl (продолжительность набухания 60 мин.).

низ): кривая набухания в пределах от 20 до 60 мин. имеет очень резко выраженную тенденцию к подъему, причем предел набухания для 60 мин. никак нельзя считать максимумом. Весьма вероятно, что к пределу набухания кривая должна подходить более полого, как это видно для 16%-ного раствора NaCl (рис. 6), где мы имеем значительное и в то же время недостаточно ясно выраженное увеличение интенсивности. При 15% имеет даже место некоторое уменьшение интенсивности набухания при 60 мин. Для 25% привес или отсутствует, или имеет даже отрицательное значение.

Как говорилось выше, в наших опытах с набуханием мы не имели целью изучение процессов набухания во всем их объеме, а стремились изучить этот процесс только в тех пределах, которые необходимы для понимания процесса обработки филе. Поэтому максимум продолжительности набухания нами и был взят 1 час. За

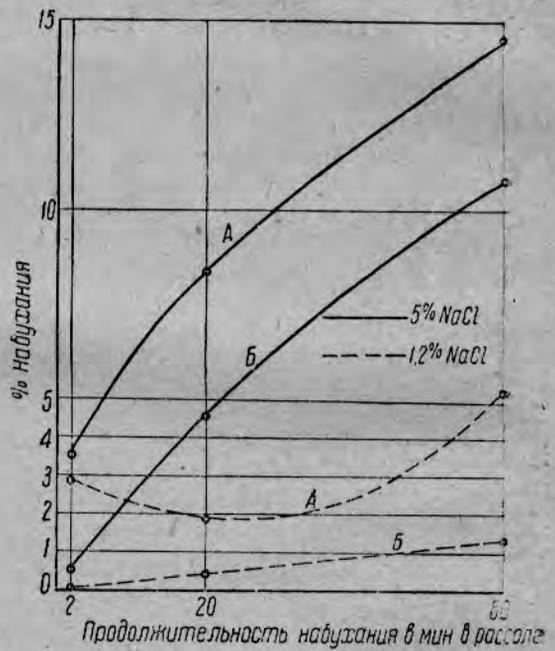


Рис 5. Зависимость набухания мускульной ткани от продолжительности обработки.

этот незначительный промежуток времени процесс набухания, конечно, не мог закончиться в таких сравнительно крупных объектах, как применяемые нами кубики филе размерами в $2 \times 2 \times 2$ см. Для достижения предела набухания (установившегося равновесия) для таких объектов потребуется, повидимому, значительно более суток; так, например, равновесие для зерен желатины в $\frac{1}{2}$ мм диаметром достигается по истечении примерно 2 час., а для пластинок шириной в 0,5 см и толщиной в 1 мм то же самое считается достигнутым после 24 час.¹⁾ Следовательно, вполне возможно, что кривая набухания ткани при установившемся состоянии будет значительно отличаться от приводимых нами кривых.

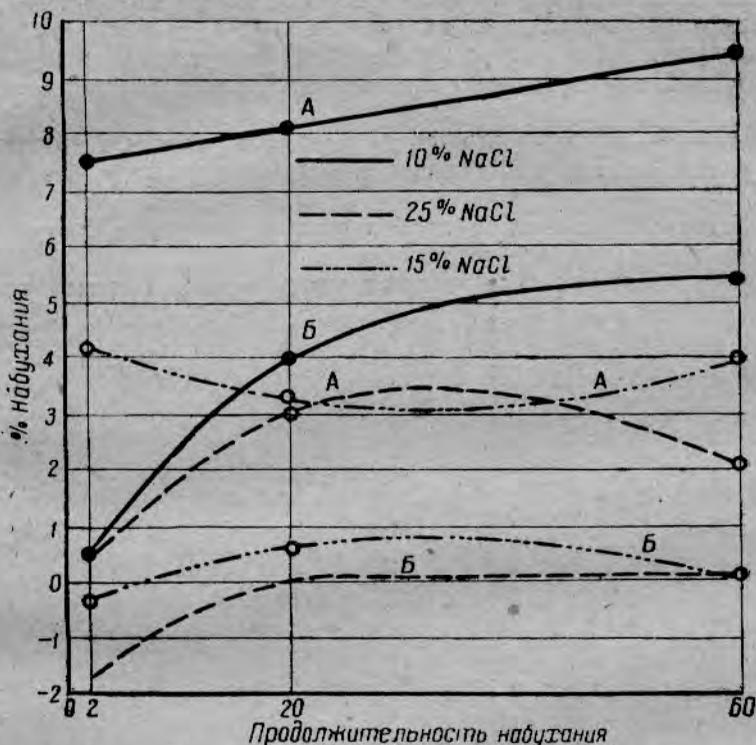


Рис. 6. Зависимость набухания мускульной ткани от продолжительности обработки.

Изучение процессов набухания ткани в соляных растворах чрезвычайно затрудняется течением параллельного процесса — растворения или пептизации белков. По данным В. В. Колчева, максимум растворимости глобулинов лежит между 8 и 15% содержания NaCl в растворе.

Следовательно, вполне возможно, что теоретический максимум набухания будет лежать при полном отсутствии явлений растворения при более высокой концентрации, чем 5%-ный NaCl. За наличие значительного по своему удельному весу процесса растворения говорит, по нашему мнению, то обстоятельство, что для 15 и 25%-ного растворов зависимость набухания от времени почти отсутствует. Трудно предположить, что при этих концентрациях процесс набухания вообще отсутствует. На первый взгляд может показаться, что громадная разность осмотических давлений в мускульной ткани и в растворе должна препятствовать набуханию, так как разность осмо-

¹⁾ В. Паули и Е. Валько, Электрохимия протеинов; Михаэлис и Рона, Практикум. Гизлегпром, Москва, 1933.

тических давлений существует уже при максимуме набухания (5%-ный NaCl). Если принять в среднем температуру замерзания судака в $-0,75^{\circ}$, то это соответствует, примерно, осмотическому давлению в 9 атм. При 5% (весовых) NaCl в растворе мы имеем уже осмотическое давление в 20,1 атм. Следовательно, существующий перепад в 11 атм не препятствует процессу набухания.

Судя по полученным нами кривым, присутствие в нейтральном растворе поваренной соли в общем благоприятствует набуханию, причем особенно в этом отношении выделяются концентрации в 5 и 10%. Значительная разница осмотических давлений не может задерживать процесса набухания, а поэтому почти полное или полное отсутствие последнего при значительных концентрациях NaCl можно объяснить одной из следующих причин.

1. Вышеуказанные концентрации NaCl могут изменить природу поверхностной ткани, отчего процесс набухания изменяет свой характер.

2. При очень высоких концентрациях соли, которые имеют место, например, при посоле рыбы, ткань всегда теряет влагу, а не набухает.

3. Побочные процессы, в особенности растворение белков, совершенно искажают картину набухания.

Как было сказано, все приведенные выше опыты с набуха-

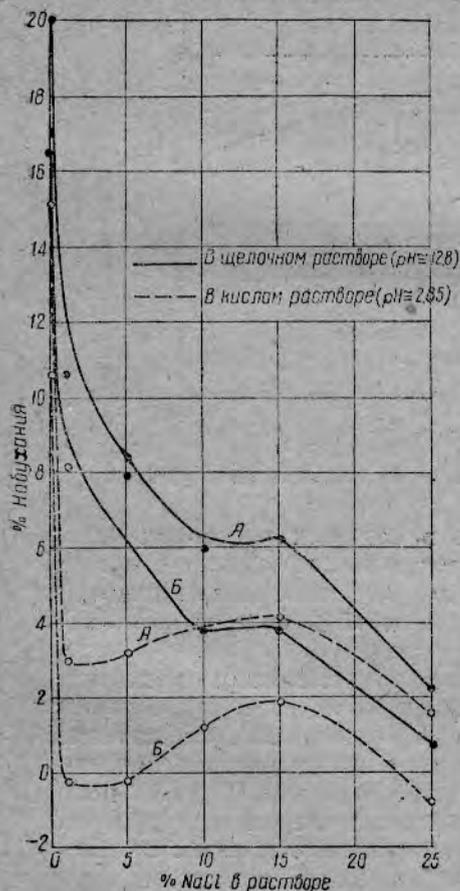


Рис. 7. Зависимость набухания мускульной ткани от концентрации NaCl.

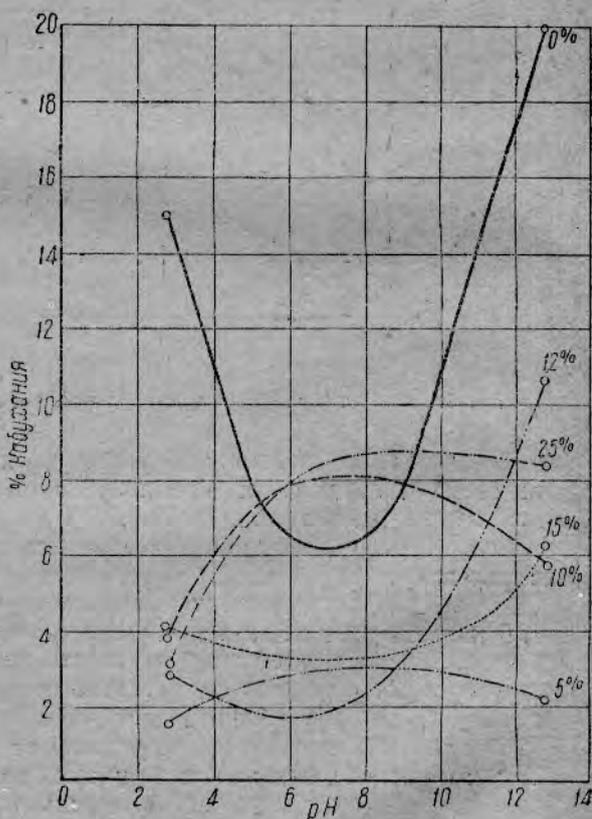


Рис. 8. Зависимость набухания от рН раствора при различной концентрации NaCl (с поверхностной влажностью).

нием были проведены в нейтральной среде. Чтобы выяснить закономерность набухания в кислой и щелочной среде, мы провели ряд специальных опытов. В первой серии опытов нами был взят $1/10$ N раствор уксусной кислоты, во второй — $1/10$ N раствор едкого натрия. Последняя серия опытов для нас была особенно интересна, так как раствор с аналогичным рН применяется Тэйлором для закрепления филе, причем для уменьшения набухания он применяет кроме едкого натрия 10%-ный раствор NaCl.

Вся методика определения набухания, а также шкала концентраций NaCl нами была оставлена та же, что и при предыдущих опытах.

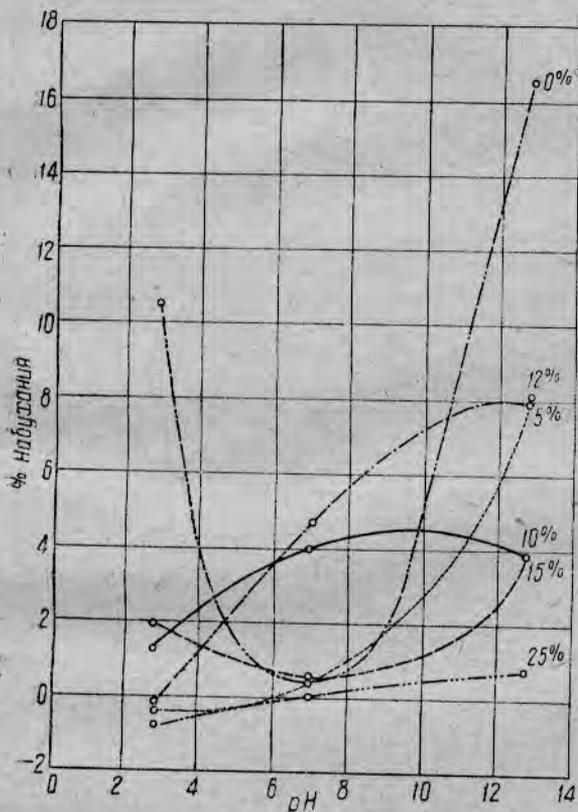
На рис. 7 даны кривые набухания кубиков ткани в кислой и щелочной среде. Сразу бросается в глаза резкое отличие этих кривых от аналогичных кривых для нейтральной среды.

Там мы имели максимум набухания при 5%-м растворе NaCl; здесь этот максимум лежит в кислом и щелочном растворах, лишенных NaCl.

В кислой среде даже добавление минимального количества соли (изотоничный раствор) приводит к падению интенсивности набухания; для обсушенного кусочка оно имеет даже отрицательное значение. При дальнейшем увеличении концентрации соли набухание опять возрастает, но незначительно, при 15% достигается пологий максимум, после которого кривая снова падает.

В щелочной среде мы не имеем такого резкого скачка от среды, не содержащей соли, к изотоничному раствору. Кривая все же падает с большим уклоном, причем между 10 и 15% NaCl наблюдается некоторый перегиб, при котором падение набухания задерживается.

Рис. 9. Зависимость набухания от рН раствора при различной концентрации NaCl (без поверхностной влаги).



Несмотря на дальнейшее падение набухания, оно даже при 25%-ном NaCl не достигает нулевого значения.

Таким методом нами было изучено набухание ткани судака (дефростированного) как в зависимости от различных концентраций поваренной соли, так и в зависимости от различных значений рН. Весь полученный при этом материал собран нами в следующие группы кривых (рис. 7, 8, 9 и 10).

На рис. 8 дано изменение веса кубиков филе из ткани судака (вместе с капиллярно поверхностной влагой) в зависимости от рН для растворов с различной концентрацией NaCl (от 0 до 25% NaCl).

На рис. 9 дана та же зависимость, но только для кусочков филе

после обсушивания, т. е. только для процесса набухания. Сразу же при этом бросается в глаза резкая разница между кривой для 0% NaCl и всеми другими кривыми. Для первой имеется некоторый минимум в нейтральной точке и резкое увеличение набухания как в кислой, так и в щелочной средах. Для всех кривых с некоторым содержанием соли минимума в нейтральной точке не имеется, но есть некоторое увеличение набухания при переходе из кислой зоны к щелочной. Некоторая вогнутость и выпуклость отдельных кривых в известной степени обуславливается ошибками отдельных опытов. Если взять для какой-либо величины концентраций NaCl среднее значение из ряда серий опытов, то получалось, например, как это видно на рис. 10 (для 0 и 15% NaCl), кривая с резким минимумом для 0% и приближающаяся к прямой для 15% NaCl.

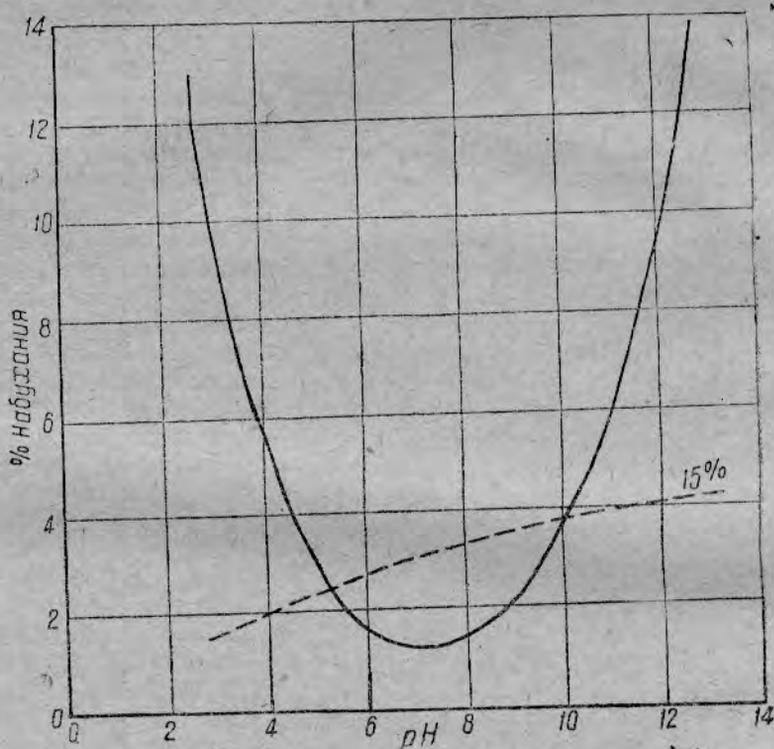


Рис. 10. Зависимость набухания от pH раствора при концентрациях NaCl 0 и 15% (без поверхностной влаги).

Влияние солей сказывается с большей резкостью в кислой и щелочной средах, чем в нейтральной; в кислой и щелочной средах они сильно тормозят набухание, в нейтральной, при известных концентрациях, значительно ему способствуют.

Кроме изучения влияния различных внешних сред на набухание филе судака, нами был также частично затронут вопрос о влиянии размеров набухающего объекта на этот процесс. Главную роль при этом играет, конечно, не масса набухающего тела, а его удельная поверхность. Точно измерить поверхность куса филе довольно затруднительно, поэтому по оси абсцисс на рис. 11 мы нанесли его вес, т. е. величину, от которой функционально зависит объем куса филе, а при одинаковой форме филе и его поверхность.

Как видно из рис. 11, некоторые куски филе довольно сильно отличались друг от друга по весу: крайние значения почти вдвое.

некоторые промежуточные очень незначительно. Числовые значения процесса набухания были нанесены на сеть координат, в результате чего получилась прямая со значительным наклоном, что говорит о том, что процесс набухания находится в большой зависимости от удельной поверхности куска филе. Из этого вытекает практический вывод: нельзя куски филе различного размера обрабатывать раствором NaCl в течение одного и того же периода времени. При этом может получиться не только неодинаковое просаливание филе, но также и его неравномерное набухание.

Из нескольких десятков цифр, полученных при изучении набухания целых кусков филе из судака, нами выведены средние значения набухания в зависимости от концентрации пова-

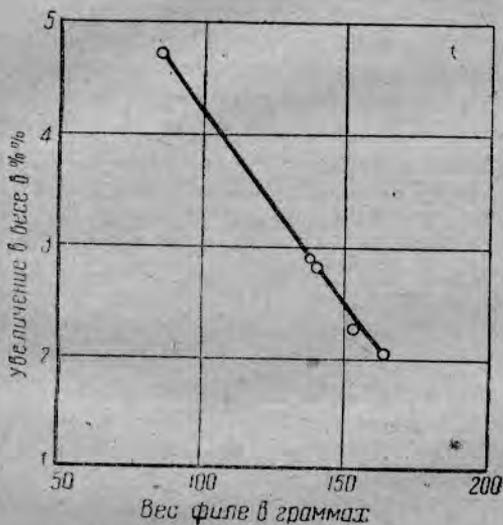


Рис. 11. Увеличение веса филе при его закреплении в зависимости от веса куска.

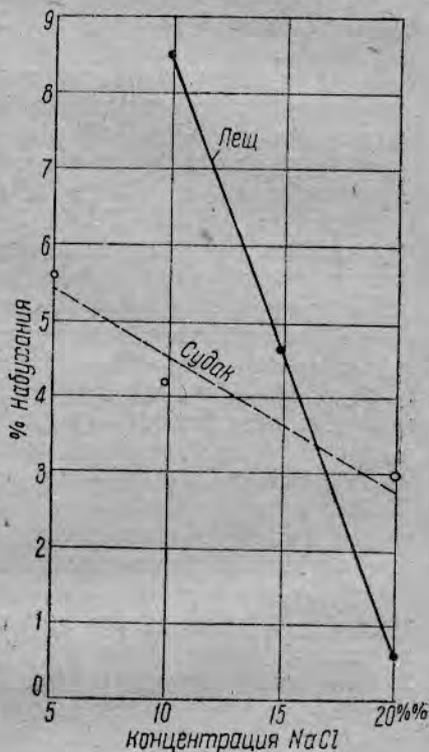


Рис. 12. Зависимость набухания филе судака и леща от концентрации NaCl в растворе.

ренной соли во внешней среде от 5 до 20%. В основном закономерность набухания та же, что и для кубиков: максимум лежит при 5%, при повышении концентрации идет падение набухания. При сравнении этой кривой (рис. 12) с кривыми набухания кубиков филе необходимо иметь в виду, что цельные куски филе не обсушивались между листами фильтровальной бумаги, и, следовательно, в привесе большую роль играет капиллярное натяжение жидкости (это ясно из сравнения с кривыми набухания кубиков без обсушивания); необходимо при этом принять во внимание, что большие куски филе имеют меньшую удельную поверхность, чем маленькие кусочки, а поэтому и влияние истинного набухания при оптимальных концентрациях NaCl (5—10%) еще не смогло сказаться в полной мере во время набухания в течение 5 мин.

Вышеуказанное подтверждается кривой набухания филе леща (рис. 12), проведенного при тех же условиях. Сразу бросается в глаза большая крутизна кривой, ясно показывающая интенсивность набухания при оптимальных концентрациях. Это различие между филе леща и судака в основном объясняется очень большой удельной поверхностью леща: филе мелких экземпляров леща очень тонко,

вместе с тем оно имеет очень развитую поверхность. Кроме того возможно, что сама ткань леща более склонна к набуханию, чем ткань судака.

Несмотря на то, что процесс набухания играет весьма значительную роль как в жизненных процессах растений и животных, так и в технике, до сих пор еще нет ни одной общепринятой теории, объясняющей этот процесс во всех деталях.

В отношении рН определенно установлено большое влияние этого фактора на набухание. Для белковых систем минимум набухания лежит обыкновенно в изоэлектрической точке так же, как это наблюдается и для стойкости этих систем, осмотического давления и пр. Максимум набухания лежит как в кислой среде, так и в щелочной при таком значении рН, когда практически все молекулы амфолита ионизированы; дальнейшее изменение рН приводит к ослаблению набухания.

Судя по данным Г. Ф. Бромлей о гистологических изменениях при посоле рыбы в зависимости от различных концентраций тузлука, максимум набухания ткани лежит, примерно, в тех же пределах концентраций, которые были найдены нами. В отличие от данных нашей работы этот максимум несколько сдвинут в сторону большей концентрации, причем вместо 5—10% указывается концентрация NaCl в 10—15%; из данных Бромлея ясно, что за короткий промежуток обработки (5 мин.) набухают только поверхностные слои ткани, что подтверждает как факт медленности набухания, так и то обстоятельство, что максимум набухания еще не достигнут.

Ряд авторов указывает в своих работах на те же трудности, которые частично вуалировали результаты наших опытов — растворение части объекта в процессе его набухания.

Для более полного освещения вопроса о набухании мускульной ткани рыб необходимо провести опыты с доведением набухания ткани до установившегося состояния, т. е. до максимума, с учетом потерь от растворения белков при различных концентрациях NaCl в растворе.

SUMMARY

The aim of this present work was to determine the laws of the swelling of the fillet during the fixing process. The investigations were made on objects (pieces of fillet), similar in size and quality. The degree of swelling was determined by the weighing method, the easiest and at the same time sufficiently exact, although somewhat obscured by some other process. As regards to quality the process of swelling depends only to a small degree upon the time, only the quantitative side of the process changes.

In a sour medium an addition of a minimum quantity of salt (isotonic solution) causes a fall in the intensiveness of the swelling; this addition of salt has even a negative character for the dried piece of fillet. In an alkali medium a sharp fall of the swelling is not observed, when passing over from a saltless medium to an isotonic solution; a somewhat slowing down of the process of swelling is noticed when using solutions of ten to fifteen per cent.

ХЛОР, КАК АНТИСЕПТИК В ПРОИЗВОДСТВЕ ФИЛЕ

В. Х. Озолинг

CHLORINE AS AN ANTISEPTIC IN THE PRODUCTION OF FILLETS

By V. Ch. Osoling

В заграничной рыбной практике хлор и его разнообразные производные (главным образом, гипохлориты натрия и кальция) находят довольно широкое применение. Как пример, можно привести Глочестерский филейный завод, где вся вода, идущая для промывки рыбы и филе, хлорируется. Рыба, поступающая с траулера на завод, промывается водой, содержащей 40 мг активного хлора на окисление органических веществ, находящихся в воде, а поэтому литр. Вода, поступающая для промывки филе, хлорируется раствором из расчета, примерно, 7 мг на литр; часть хлора расходуется в сборном напорном баке хлорированная вода имеет хлора всего около 5 мг на литр. К моменту потребления (вода содержит уже не более 1—3 мг хлора на литр. К закрепительной жидкости тоже прибавляется немного гипохлорита. По сравнению с обычной дозировкой хлора для получения питьевой воды (от 0,1 до 1 мг)¹⁾ это количество довольно значительно и приближается даже к нижней границе дозировки хлора для сточных вод (от 3 до 30 мг/л).

Хлор находит также применение для дезинфекции рыбных трюмов, очень часто являющихся одним из главных источников заражения рыбы и снижения ее сортности.

Наиболее стойким и подходящим препаратом хлора, отвечающим всем требованиям пищевой промышленности, является капорит, стойкий и весьма чистый гипохлорит кальция, на 80—90% отвечающий формуле $\text{Ca}(\text{ClO})_2$.

Он хорошо растворим в воде и при растворении почти совсем не дает нерастворимого остатка, в то время как хлорная известь не растворяется целиком и образует объемистый осадок извести, и белильный раствор, приготовленный из нее, должен перед употреблением некоторое время отстаиваться. Указанные преимущества очень важны для рыбной промышленности с ее разбросанными промыслами. Стойкость капорита по сравнению с обыкновенной хлорной известью ясно видна из рис. 1.

Первоначально предполагалось, что однократное промывание рыбы раствором капорита (или другого какого-либо препарата) может заметно улучшить качество сохраняемой рыбы; опыты, однако, показали, что таким путем можно достигнуть только временного уменьшения количества поверхностной микрофлоры на рыбе; достиг-

¹⁾ Проф. Углов. Теория и практика хлорирования воды, 1930.

нуть удлинения срока хранения рыбы при таких условиях не удалось. После этого были произведены опыты по хранению рыбы, обернутой кусками ткани, ежедневно смачиваемыми раствором капорита. Это дало положительные результаты; затем перешли к более крупным опытам с капоритовым льдом, что принципиально повторяет предыдущий опыт с тем отличием, что в последнем случае совместно действуют с положительным эффектом низкие температуры и свежий ток активной воды от таяния льда. Многочисленные опыты

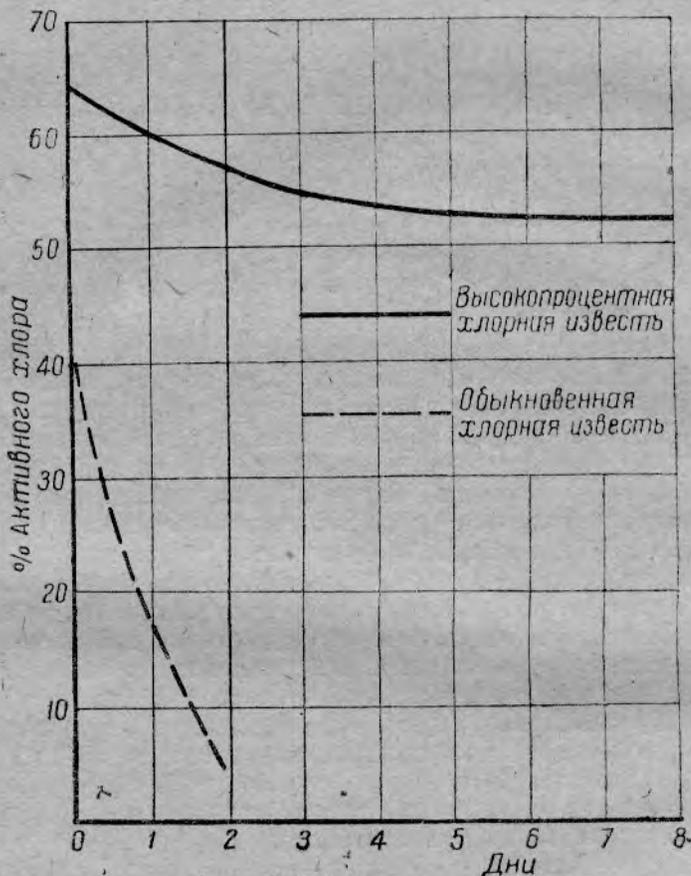


Рис. 1. Изменение активности хлорной извести под влиянием воздуха.

дали возможность найти оптимальную концентрацию капорита, которая не оказывает отрицательного влияния на органолептические свойства рыбы и вместе с тем дает тот дезинфицирующий эффект, который вполне достаточен для подавления жизнедеятельности микроорганизмов.

В целой серии опытов были испытаны различные концентрации капорита в антисептическом льду: 0,5; 0,2; 0,02, 0,01 и 0,007%. Органолептическая оценка рыбы, хранившейся при всех этих концентрациях гипохлорита кальция, дала следующую картину.

Хранение рыбы во льду с концентрациями капорита в 0,5 и 0,2% имеет следствием большее или меньшее разъедание кожи рыбы и появление заметного запаха хлора, а при концентрации в 0,5% — даже и его вкуса.

При концентрации в 0,02% разъедание кожи уже не заметно, однако запах хлора после трехдневного хранения ясно чувствуется.

При концентрации в 0,01% и ниже никаких изменений в рыбе от воздействия хлора уже не замечалось.

Мы считаем вполне возможным и правильным сделать пересчет процента капорита на процент активного хлора, исходя из литературных данных, что в капорите (германском) содержится 75% $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, хлор которого в момент разрушения гипохлорита целиком можно считать активным. Это и сделано в табл. 1.

Таблица 1

‰ капорита	‰ $\text{Ca}(\text{ClO})_2$	$\text{Ca}(\text{ClO})_2$ на 1 л (в мг)	Cl на 1 л (в мг)	П Р И М Е Ч А Н И Е
0,5	0,375	3750	1450	Разъедание кожи, запах и вкус хлора
0,2	0,15	1500	580	Разъедание кожи, запах хлора
0,02	0,015	150	58	Запах хлора после трех дней
0,01	0,0075	75	29	Никаких изменений
0,007	0,00525	52,5	20,3	" "

Из этого следует, что при тех условиях, при которых проводился опыт, верхняя граница концентрации активного хлора в гипохлорите кальция лежит между 50 и 30 мг. При других условиях, например, при более низкой температуре (а следовательно, при более медленном таянии льда) граница эта, повидимому, может лежать несколько выше, так как в этом случае в единицу времени будет поступать на поверхность рыбы значительно меньшее количество хлорированной воды. Об этом говорит с очевидностью тот факт, что при периодическом смачивании обертывающих рыбу кусков ткани раствором капорита даже концентрация последнего в 0,1%, т. е. 290 мг активного хлора, не оказывает на рыбу никакого влияния. При незначительных количествах раствора, протекающего по коже рыбы, большая часть хлора успевает улетучиться.

Примерно аналогичные концентрации (125 мг/л активного хлора) мы встречаем и в английском антисептическом льду, приготовленном на препарате «Солюнол», содержащем гипохлорит натрия.

По данным Моган'а и Риче гипохлоритный лед обладает явными антисептическими свойствами при разведении 1:2000, что примерно соответствует концентрации активного хлора в 250 мг/л.

Тунг-Пай-Чен использовал в своих опытах растворы гипохлорита натрия, начиная с концентрации в 0,6%, т. е. 6000 мг/л активного хлора, и кончая 0,02%, т. е. 200 мг/л хлора. Рыба погружалась в эти растворы на промежуток времени от 20 до 0,5 мин. Несмотря на то, что некоторые из указанных концентраций являются весьма значительными, результаты оказались очень непоказательными. Автор говорит, что все концентрации активного хлора ниже 0,2% не дают уменьшения количества бактерий в рыбе, что выдерживание рыбы в гипохлоритном растворе больше 5 мин. почти не дает эффекта, и количество бактерий как после 20-минутного выдерживания, так и 5-минутного остается почти одинаковым. Малая эффективность простого промывания рыбы в растворе с содержанием активного хлора в 6000 мг/л видна из сопоставления числа бактерий, найденных в 1 г рыбы после 7 дней хранения.

Рыба после промывки гипохлоритным раствором (6 г/л) 18 млн.

Рыба после промывки чистой водой „ 52 млн.

Рыба, промытая в растворе с содержанием хлора в 2000 мг/л, дает в среднем даже большее число бактерий, чем в холостой пробе

(от 53 до 80 млн.). Возможно, что меньшие дозы хлора даже стимулируют рост микроорганизмов, оставшихся на рыбе после обработки ее указанным раствором. Обработка указанными концентрациями активного хлора лишь в малой степени действует на органолептические свойства рыбы, страдает, главным образом, окраска кожи некоторых рыб белого цвета, например, брюшная сторона палтуса уже при концентрации в 2000 мг/л приобретает желтый цвет, мускульная ткань желтеет на глубину в 0,2 мм; вкусовые качества рыбы даже при 6000 мг/л хлора не ухудшаются, и обработанную хлором рыбу нет возможности отличить от необработанной.

Антисептический лед, приготовленный указанными авторами, был испытан ими на предприятиях. Концентрации активного хлора колебались при этом от 920 до 200 мг/л. Хранение рыбы при той и другой концентрации сопровождалось изменением белого цвета брюшка палтуса в желтый; при 200 мг/л указанное изменение произошло на 8-е сутки. Запах рыбы, хранившейся в обыкновенном льду, сделался гнилостным, в антисептическом же ухудшение было менее заметным. Число бактерий соответственно было 40 млн. 400 тыс. и 1 млн. 151 тыс. в 1 г рыбы; индола в рыбе, хранившейся в обыкновенном льду, было в 12 раз больше, чем в антисептическом.

На основании своих опытов авторы высказывают предположение, что желтая окраска кожи и подкожных слоев зависит от образования хлоропротеиновых продуктов. К сожалению, они не останавливаются на вопросе, почему у таких рыб, как, например, корюшка, не имеет места пожелтение подкожной мускулатуры даже при очень значительных концентрациях хлора.

На основании вышеуказанного можно сделать следующие выводы:

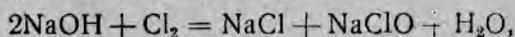
1. Концентрация хлора в воде для промывки рыбы или филе в количестве нескольких миллиграммов на литр может дать гарантию только стерильности применяемой воды.

2. Промывка рыбы даже весьма высокими концентрациями гипохлоритов (6000 мг/л) или других хлорных препаратов не дает удовлетворительных результатов, так как заметно не удлиняет сроков хранения свежей рыбы.

3. Применение антисептического льда с повышенным содержанием активного хлора может дать весьма эффективные результаты в смысле удлинения сроков хранения рыбы. Границы допустимых концентраций активного хлора характерны для каждого вида рыбы. Большое влияние имеют температурные условия хранения рыбы в антисептическом льду: чем быстрее тает лед, тем меньше, повидимому, должна быть концентрация активного хлора.

Для нахождения верхнего допустимого предела концентрации активного хлора мы поставили несколько серий опытов, причем как максимум концентрации нами были взяты дозы в 4—3 г активного хлора на литр. Эти цифры лежат, следовательно, между концентрациями в 6 и 2 г/л, применявшимися в вышеописанных опытах.

Прежде чем перейти к описанию нескольких таких типичных серий опытов, рассмотрим кратко применявшиеся нами методы работы. Хлор получался путем воздействия соляной кислотой на перманганат калия. Полученный при этом хлор после его промывания водой поступал по стеклянной трубке на дно большой бутылки, наполненной щелочным раствором. В результате реакции



а также некоторого избытка щелочи мы получали щелочный раствор гипохлорита и хлористого натрия.

В отдельных случаях вместо гипохлорита мы получали хлорную воду.

Полученный таким образом жидкий хлористый препарат с несколькими граммами активного хлора в нем мы или непосредственно употребляли в опытах, требовавших высоких концентраций хлора, или же для получения концентрации с несколькими десятками или сотыми грамма активного хлора разбавляли его водой.

Точное определение первоначальной и всех промежуточных (после разбавления) концентраций, а также концентраций активного хлора в растворе после обработки филе, делались исодометрическим методом.

Определение щелочи в растворах гипохлорита происходило путем титрования в присутствии фенолфталеина. При высоких концентрациях активного хлора наблюдались трудности в титровании, так как, по видимому, происходило разрушение фенолфталеина хлором.

Для определения предельных концентраций активного хлора был взят раствор гипохлорита с очень высоким содержанием активного хлора—4377 мг/л. В этот раствор опускались куски филе на 3 мин., после чего вновь определялось количество активного хлора в остающемся растворе. В течение опыта фиксировались все изменения, наступающие в филе вследствие обработки (цвет, консистенция, запах и т. д.), степень падения активности раствора и качественная реакция на активный хлор на поверхности филе после его хранения в течение известных отрезков времени. Кроме того, путем органолептических определений устанавливался предельный срок хранения каждого куска филе. Хранение происходило в стеклянных банках при комнатной температуре.

Филе № 1 (276 г) и филе № 2 (205 г) были погружены на указанное время в раствор с 4377 мг/л активного хлора. Поверхность филе оказалась очень сильно обожженной, нормальная окраска совершенно пропала, обнаженные части ткани (там, где подкожная или брюшная пленка отсутствуют) пожелтели. На поверхности осталось много активного хлора, имела место сильно положительная реакция с *KJ* как через час после обработки, так и по истечении 20 час. Консистенция ткани была очень жесткой, напоминающей поджаренную рыбу; отдельные филе сохраняли вертикальное положение в стеклянных банках, не сгибаясь от собственной тяжести.

Филе № 3 (263 г) и филе № 4 (212 г) опускались в раствор гипохлорита с 3714 мг/л активного хлора. Разрушительное действие хлора почти аналогично с № 1 и 2, лишь несколько ослабленное. По истечении 20 час. поверхность филе давала слабо положительную реакцию на хлор.

Филе № 5 (138 г) опускалось в раствор гипохлорита с 3109 мг/л активного хлора. Поверхность филе получалась еще сильно обожженной, давала непосредственно после обработки сильно положительную реакцию на хлор. Через 20 час. активный хлор на поверхности отсутствовал.

Филе № 6 (201 г) опускалось в раствор гипохлорита с 2900 мг/л активного хлора. Несмотря на ожог поверхности, филе приобретало более нормальный внешний вид. Реакция на хлор непосредственно после обработки попрежнему была сильно положительной. Консистенция ткани как у № 5, так и у № 6 была значительно менее жесткой; филе не в состоянии было сохранять в вертикальном положении свою форму; оно сгибалось от собственного веса.

Филе № 7 (194 г) опускалось в раствор гипохлорита с 2715 мг/л активного хлора. Оно не имело вида обожженного поджаренного куска. Подкожная пленка только в незначительной степени обес-

пвечивалась, на местах обнаженной ткани были заметны ожоги. Реакция на хлор после обработки была сильно положительной.

Филе № 8 (268 г) и филе № 9 (297 г) опускались в раствор гипохлорита с 2630 и 2470 мг/л активного хлора. Ожоги на обнаженных частях ткани были менее выражены по сравнению с обработанными вышесказанными способами кусками филе, подкожная пленка несколько поблекла. Реакция на хлор положительная, запах рыбы совершенно отсутствовал, чувствовался один запах хлора.

Филе № 10 (193 г) опускалось в раствор гипохлорита с 2240 мг/л активного хлора. Окраска филе со стороны кожи (пленка) близко подходила к нормальной, со стороны обнаженной ткани влияние хлора было весьма заметным. Консистенция филе по направлению от № 7 до № 10 все больше и больше теряет свою жесткость и по-немногу приближается к нормальной. Куски в банках гибнут под действием тяжести.

Образцы филе после обработки наряду с контрольными сохранялись в лаборатории при комнатной температуре. Несмотря на громадные концентрации активного хлора, которые не только совершенно разрушили поверхность нескольких образцов филе, но и остались в активном виде на объекте в течение 20 час. (№ 1, 2, 3 и 4), сроки хранения филе увеличились лишь в незначительной степени по сравнению с контрольными образцами; образцы № 1—7 испортились на 3-и сутки, № 9 и 10, аналогично двум контрольным образцам, испортились на 2-е сутки, № 8 занял промежуточное положение. Таким образом, только при наличии активного хлора на поверхности филе срок его хранения может увеличиться. Высокая температура хранения перечисленных образцов филе очень благоприятствовала бактериальным и энзиматическим процессам, что, конечно, затрудняло сравнение мало отличающихся друг от друга процессов.

Если для обработки филе растворами гипохлорита применяются концентрации активного хлора ниже 2000 мг/л, то воздействие последнего на поверхность филе становится значительно менее заметным, чем это было описано выше. В этом интервале концентраций более интенсивно сказывается первоначальное состояние ткани; при одной и той же концентрации активного хлора иногда может получиться различная органолептическая оценка.

Несколько образцов филе было обработано растворами гипохлорита, концентрации которых указаны в табл. 2.

Таблица 2

№ филе	До обработки активного хлора (в мг/л)	После обработки активного хлора (в мг/л)	№ филе	До обработки активного хлора (в мг/л)	После обработки активного хлора (в мг/л)
1	2150	1020	7	1480	1030
2	1020	720	8	1090	760
3	1460	900	9	760	566
4	900	670	10	566	500
5	2100	1710	11	0	0
6	1140	—	12	0	0

Все эти образцы после обработки были поджарены и продегустированы: цвет у всех образцов был нормальный; запах у большинства—так же; филе, обработанное более концентрированными растворами гипохлорита, было с оттенком постороннего запаха, заглушавшего специфический рыбный; обработанное филе потеряло (в сыром виде) свой блеск и стало бледнее необработанного; при более высоких концентрациях отдельные группы волокон ткани более резко отделялись из массы ткани, между ними находился свернувшийся

белок. Попутно с этим необходимо сказать, что при концентрациях активного хлора порядка 1000—2000 мг/л происходит очень интенсивное свертывание белков, попадающих с мускульной плазмой в раствор.

Вышесказанное подтверждается следующими данными:

Таблица 3

№ филе	Активный хлор (в мг/л)	Степень свертывания белка плазмы в растворе
1	2000	Очень много мути (хлопья)
2	1500	Мути немного меньше, чем в № 1
3	1000	Мути еще меньше
4	500	" совсем мало
5	200	" почти нет

Большие количества мускульной плазмы переходили в раствор при работе с дефростированным судаком, со свежим эти явления были менее заметны.

Для определения влияния хлора на вкусовые свойства рыбы дегустацию филе следует производить в вареном виде: в этом случае оценка филе по запаху и навару даст возможность более точно судить о качестве филе. Даем для сравнения дегустационную оценку филе в сыром виде.

А. Органолептическое определение качества филе в сыром виде

№ 1 (2040 мг/л). Внешний вид филе отклоняется от нормального благодаря матовости поверхности. Запах с заметным оттенком постороннего. Консистенция очень крепкая.

№ 2 (1500 мг/л). Внешний вид филе близок к № 1: матовая поверхность, оттенок хлора в запахе заметен, консистенция еще очень крепкая.

№ 3 (1000 мг/л). Внешний вид нормальный. В запахе легкий оттенок постороннего. Консистенция крепкая (больше нормы).

№ 4 (520 мг/л). Внешний вид и запах нормальные. Консистенция аналогична № 3.

№ 5 (200 мг/л). Внешний вид и запах совершенно нормальные. Консистенция нормальная.

№ 6 (0 мг/л). Все три признака нормальны.

Из дегустации видно, что при концентрациях активного хлора выше 1000 мг/л ожога на поверхности филе не имеется, однако филе теряет свою естественную красивую глянцевую поверхность, окраска же филе не изменяется. Даже и более слабые дозы активного хлора (больше 500 мг/л) являются причиной изменения запаха филе. Не менее чувствительной, чем запах, по отношению к хлору является консистенция филе: ее изменение заметно даже при 500 мг/л. Повидимому, это зависит исключительно от изменений в тонком слое поверхности ткани филе, создающих впечатление о жесткости консистенции. Следовательно, если судить по сырому филе, то пределом концентрации гипохлорита в растворе при промывке является 500 мг/л; для слабого филе эта цифра должна быть, конечно, ниже.

Б. Органолептическое определение качества филе в вареном виде

В вареном виде все шесть кусков как по внешнему виду, так и по запаху ничем не отличались друг от друга. Разница в консистенции сделалась меньше: куски филе по этому признаку распались на две

группы: № 1, 2, 3 с ненормальной консистенцией и № 4, 5 и 6 с консистенцией нормальной. Следовательно, здесь концентрация в 500 мг/л стоит на рубеже допустимости. В отношении вкуса наблюдается следующая картина:

№ 1 — сухое жесткое мясо с привкусом горечи, легкий посторонний привкус (вяжущий).

№ 2 и 3 — аналогично № 1, но без привкуса горечи.

№ 4 — суховатое мясо, чувствуется начало потери естественного вкуса.

№ 5 и 6 — нормальный вкус.

Судя по бульону, концентрации в 500 и 200 мг/л подходят к норме.

Филе, обработанные аналогичными концентрациями хлора, хранились в холодном шкафу при температуре от 0 до -1° . Сроки хранения до порчи были:

№ 1 и 2 — 2000 мг/л 8 дней	№ 7 и 8 — 500 мг/л 7 дней
№ 3 и 4 — 1500 " " "	№ 9 и 10 — 200 " " "
№ 5 и 6 — 1000 " " "	№ 11 и 12 — 0 " " "

Как видно, даже при низких температурах консервирующее действие хлора настолько незначительно, что оно не может заметно изменить сроки хранения филе; это видно по номерам от 7 до 10, т. е. по тем концентрациям, которые возможно практически применять по органолептическим соображениям. Даже те концентрации хлора, которые действуют в той или иной степени в сторону ухудшения филе, удлиняют срок хранения всего только на 1 день. При этом необходимо отметить, что даже это удлинение срока хранения не всегда наступает.

Исходя из этого, необходимо констатировать, что хлор не может считаться активным фактором, удлиняющим сроки хранения промытой им рыбы или филе; основная цель применения хлора заключается в стерилизации воды, являющейся на ряде промыслов основным источником заражения рыбы, и в производстве антисептического льда, дающего возможность удлинить срок хранения сырья и увеличить район сбыта охлажденного продукта.

SUMMARY

The best way of applying antiseptics during the time of storage is to pack the fish in antiseptic ice (e. g. with calcium hypochlorite). The gradual thawing of the ice during the storage of the fish guarantees a continuous action of the antiseptics upon the microbes on the surface of the stored fish and, consequently, destroys the microbes. A concentration of chlorine of 0.07 per cent is most favourable for this purpose.

К ВОПРОСУ О ПОЛУЧЕНИИ НА ФИЛЕ «КОРОЧКИ ПОДСЫХАНИЯ»

В. Х. Озолинг

ON THE QUESTION OF PRODUCING RIND ON THE SURFACE OF THE FILLETS BY DRYING

By V. Ch. Osoling

Превалирующую роль при хранении охлажденного мяса играет низкая температура, но наряду с этим большое влияние на процесс хранения имеет также подсушивание поверхности туш, или, иначе, получение так называемой «корочки подсыхания». Образование этой корочки достигается путем применения сравнительно низкой относительной влажности и повышенных скоростей воздуха в камерах охлаждения мяса. При усиленном обмене воздуха не только быстро идет процесс охлаждения, но и ускоряется процесс подсушивания.

Исключительная важность «корочки подсыхания» мяса объясняется тем, что она служит защитой глубинных слоев от проникновения в них микроорганизмов, так как при недостатке влаги на поверхности указанной корочки микроорганизмы развиваться не могут. Поэтому нет необходимости высушиванием понижать процентное содержание влаги во всей массе объекта, а необходимо лишь подсушивать поверхностный слой ткани таким образом, чтобы в результате развития микроорганизмов, жизнедеятельность которых уже и без того значительно подавлена низкой температурой, мясо не могло в течение 3-4 недель значительно ухудшиться в своем качестве. По мере высыхания давление пара на поверхности мяса уменьшается, а его способность всасывать воду, как это наблюдается у всех тел, способных набухать, увеличивается. Между уменьшением давления пара на поверхности тела, способностью набухать и увеличением всасывающей способности существует приблизительная пропорциональность, и всасывающая способность может быть определена по изменению давления набухания, а последнее при уменьшении относительной влажности на 1% возрастает приблизительно на 14 атм.

На подсушенной поверхности филе со значительно возросшим давлением набухания бактерии могут развиваться значительно хуже, чем на влажной поверхности, где они легко получают необходимую для их жизни влагу. С плесеньями, которые могут переносить гораздо большие давления набухания (например, для *Penicillium* и *Aspergillus* давление может достигать 200 атм), в опытах с филе нам не пришлось встретиться.

По аналогии с «корочкой подсыхания» на мясе теплокровных животных, которая, как мы видели, играет такую крупную роль в технике хранения этого продукта, совершенно естественно возникло

стремление перенести этот опыт и в рыбную промышленность для удлинения сроков хранения охлажденного рыбного филе. Но так как рыбное филе представляет собой все же объект другого характера, чем мясо млекопитающих, то конечно был предложен и другой метод получения «корочки подсыхания». Н. Т. Березин¹⁾ считал необходимым для этой цели обработать филе током горячего воздуха с $t = 80^\circ$ в течение 2 мин. Для установления основных закономерностей сушки и тех изменений, которые наступают в филе при различных способах обработки и сушки, и были проведены опыты.

Все наши основные серии опытов проводились главным образом для выяснения вопросов: можно ли вообще успешно подсушить поверхность рыбного филе; нужно ли перед сушкой обработать филе каким-нибудь способом (например, растворами NaCl), или корочка получается благодаря свертыванию поверхностных белков; как корочка влияет на величину усушки при хранении; каково влияние различных температур и сроков подсушивания на процент усушки и т. д.

При предварительной обработке филе нами употреблялись главным образом 25, 20 и 15%-ные растворы поваренной соли, кроме того, ряд опытов был проведен с гипохлоритом натрия, давшим в отношении образования корочки отрицательные результаты. Температура воздуха в сушилке изменялась в пределах от 40 до 90°. Продолжительность подсушивания колебалась от 0,5 до 30 мин. Скорость движения воздуха почти во всех опытах равнялась 4 м/сек; для выяснения влияния последней на процесс подсушки филе был проведен ряд опытов со скоростью измерения как температуры в толще филе (для основных вариантов), так и воздуха сушилки.

Из первых же опытов с подсушиванием филе из судака, проведенных при различных температурах воздуха и сроках подсушивания, выяснилось, что получить корочку на необработанной поверхности филе очень затруднительно. Применение высоких температур порядка 75—90° и длительная выдержка филе в сушилке (5 мин. и выше) имели следствием появление на филе признаков частичной варки его. Этот процесс, как правило, начинается с лобовой торцевой стороны куска филе, в которую с силой ударяется горячий воздух с образованием завихрений. Благодаря этому, условия теплопередачи здесь особенно благоприятствуют быстрому прогреванию филе, которое в этих частях приобретает такие температуры, что белки начинают свертываться.

Таблица 1

Влияние температуры сушки на прогревание лобовой части филе

Температура воздуха (в °С)	Время подсушивания в мин.	Температура филе (в °С)				Нагрев филе (в °С)		Усушка (в %)	Изменение вида филе
		до подсушки		после подсушки		центр	край		
		центр	край	центр	край				
80	15	16	16	36	44	20	28	8,4	Сварилось частично, корочки нет
80	10	17	7	32	42	15	25	4,8	Сварилось, корочки нет.

1) Давняя работа возникла в целях проверки предложенного Н. Т. Березиным и В. Н. Потгоржельским комбинированного способа обработки филе с целью увеличения его прочности (обработка NaCl копильной жидкостью, по сушиванию и охлаждению)

Из приведенных выше цифр (табл. 1) видно, в какой степени успевали нагреваться края (лобовая часть) и сердцевина филе при 15 и 10 мин. подсушивания воздухом с $t=80^{\circ}$.

Очевидно, что самые поверхностные слои ткани имели еще более высокую температуру. Несмотря на значительную величину усушки в обоих случаях, корочка подсыхания не образовалась, а поверхность филе оставалась влажной; такое явление происходило благодаря тому, что на поверхность филе успевали поступать под влиянием капиллярных сил и диффузии все новые и новые количества влаги, и потеря поверхностной воды тем самым компенсировалась.

Получить равномерную корочку подсыхания из свернувшихся белков оказалось совершенно невозможным: 1) как сказано выше, свертывание белков распространялось очень неравномерно по поверхности филе, 2) если свертывание белков начиналось в одном месте, то оно очень быстро захватывало глубинные слои, отчего данная часть куска оказывалась сваренной и, наконец, 3) белки после свертывания не давали плотной сухой поверхности, необходимой для подавления жизнедеятельности бактерий.

Кроме того при высоких температурах филе очень легко припеклось к металлическим сеткам сушилки, почему металлические сетки и пришлось заменить веревочными.

Трудность получения корочки подсыхания особенно велика при работе с дефростированным судаком, так как при дефростации ткань легко отдает влагу и поверхность филе всегда остается влажной.

При обработке филе растворами поваренной соли на поверхности филе образуется при известных концентрациях NaCl налет липкой слизи, повидимому, состоящей из белков, частично перешедших в раствор; эта слизь при подсушивании и может образовать плотную корочку. Мы поставили ряд опытов с обработкой филе более высокими концентрациями поваренной соли, дающими на филе указанный налет в более интенсивной форме.

Филе, обработанное 25%-ным раствором поваренной соли и подсушенное после этого воздухом с температурой 45° в течение 20 мин., дало корочку значительной прочности; при увеличении срока подсушивания до 30 мин. получалась плотная корочка, которая придавала филе красивый вид благодаря образованию глянца на его поверхности.

В процессе образования корочки подсыхания необходимо, повидимому, различать, на основании данных Г. Ф. Бромлей, два момента: с одной стороны, подсушивание поверхностного слоя ткани приводит к уплотнению нескольких слоев клеток, просветы между ними уменьшаются или даже совершенно пропадают; с другой же стороны, растворы поваренной соли, проникшие в тот же поверхностный слой клеток, вызывают растворение белков и их выщелачивание на поверхность филе, что и создает ощущение липкости последней.

При быстром высушивании поверхности филе получается не только тонкая поверхностная корочка: высыхание растворенных белков между клетками приводит, повидимому, к цементированию их и созданию настоящей корочки толщиной в $2-2\frac{1}{2}$ мм.

При длительном хранении такого филе эта корочка теряет, благодаря увлажнению, свой блеск, но сама она не пропадает. Это особенно хорошо видно при сравнении количеств вытекающего сока из подсушенного и неподсушенного филе. Последнее теряет в течение хранения очень большие количества сока; подсушенное филе остается почти всегда абсолютно сухим, даже в случае применения для его приготовления дефростированного судака. Это обстоятельство играет очень большую роль при хранении, так как вытека-

ние сока не только портит вид упакованного в пергамент филе, но и должно снижать его сроки хранения из-за громадного количества микроорганизмов, которые имеют возможность развиваться на поверхности смоченного питательным субстратом пергамент.

Изученные нами растворы поваренной соли (15, 20, 25%-ные) способствуют образованию на филе «корочки подсыхания»; необходимо, однако, отметить, что чем концентрированнее раствор, тем больше он придает поверхности филе «мазиковатую» консистенцию, тем легче происходит образование корочки, тем лучше она при равенстве всех прочих условий.

В еще большей степени образование корочки зависит от условий подсушивания и от величины усушки. Из приведенных ниже рисунков видно, что в пределах температур от 45 до 70° на филе образуется ясно заметная корочка и получается значительная усушка. При более низких температурах корочка образуется при увеличении продолжительности подсушивания свыше 30 мин., что удлиняет процесс обработки филе до его охлаждения и может иметь следствием усиленное размножение микроорганизмов и тем самым уменьшение срока хранения филе. Температуры выше 70° могут привести, как указано выше, к частичному подвариванию филе с лобовой стороны или даже к его полной варке. В полученном нами таким образом температурном интервале между 40 и 70° можно варьировать сроки подсушивания филе, чтобы выбрать парное значение для температуры и времени подсушивания, дающее лучшие результаты.

Для выяснения вопроса о том, при каких значениях температуры, продолжительности подсушивания и величины усушки получается хорошая корочка, опытный материал был разбит на основные органолептической оценки на следующие группы:

I. Отсутствие видимых признаков подсыхания поверхности. В межклеточных пространствах находится влага, при надавливании выступающая наружу.

II. Легкое подсыхание поверхности выступающих частей ткани и, несмотря на это, полное отсутствие какой бы то ни было корочки.

III. Слабая корочка по всей поверхности.

IV. Хорошая, плотная корочка, выдерживающая давление. Мускульная плазма (даже дефростированной) ткани нигде не выступает на поверхность даже при надавливании. Корочка имеет очень гладкую, глянцевую поверхность.

V. Несколько отличается от предыдущей только более красивым внешним видом и прочностью корочки. Филе может быть отнесено к группе IV.

Особняком стоит группа VI, к которой отнесены все опыты с частичной варкой филе как с одной лобовой части, так и со всех остальных сторон.

Выведенные по отдельным группам средние величины усушки очень наглядно показывают зависимость между образованием корочки и усушкой. В том случае, когда под воздействием горячего воздуха имеет место варка филе, такой зависимости, конечно, существовать не может. Но, как сказано выше, одна усушка даже при отсутствии признаков обварки еще не обуславливает образования корочки; необходимо кроме того воздействие на поверхность филе поваренной соли.

С увеличением концентрации поваренной соли усиливается и ее значение в процессе образования поверхностной корочки.

В I группе имеется семь вариантов различных методов подсушивания филе без его предварительной обработки и только один вариант

с применением обработки самого слабого из применявшихся растворов соли.

Во II группе удельное значение необработанного филе уже падает, превалируют методы подсушки с предварительной обработкой 15%-ным раствором NaCl. Количество вариантов с применением обработки 20—25%-ным раствором NaCl меньше.

В III нетипичной группе мы имеем только обработку 20%-ным раствором NaCl.

В IV группе представлены все варианты методов обработки, отсутствует только филе необработанное. Удельный вес 15%-ного раствора NaCl сильно падает по сравнению со II группой, зато более крепкие концентрации (20—25%) играют превалирующую роль.

В V группе, которая может быть также отнесена и к IV, имеются только два варианта с обработкой 25%-ными растворами NaCl. При обработке всеми другими методами хорошей корочки подсыхания не было получено.

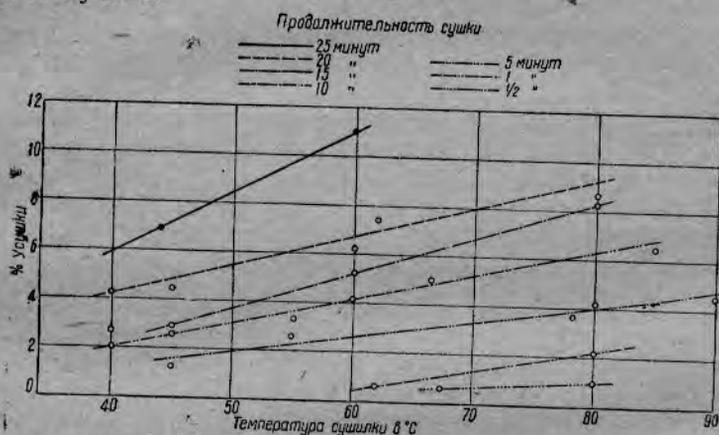


Рис. 1. Зависимость усушки филе от температуры сушилки.

Таким образом, образование корочки на поверхности обработанного рассолом филе находится в зависимости от продолжительности подсушивания, но, как сказано выше, этим методом злоупотреблять нельзя, не подвергая филе опасности ухудшения качества.

Как мы уже выяснили, основным фактором, определяющим процесс образования корочки на филе, обработанном раствором поваренной соли, является потеря воды поверхностным слоем филе во время процесса подсушивания. Нами выведены на основании полученных данных основные закономерности этого процесса.

Очень большое значение в процессе подсушивания играет температура воздуха. В исследованном нами незначительном интервале температур (от 40 до 90°) кривая возрастания величины усушки не может иметь большой кривизны, поэтому для всех наших опытов она представляется в виде прямой.

На рис. 1 нанесены величины усушки филе при температурах от 40 до 90° и продолжительности подсушивания от 0,5 до 25 мин. Эти данные не являются средними из нескольких определений, а представляют результаты отдельных опытов. На этих кривых особенно видно, какое влияние имеют эти два фактора на процесс подсушивания.

На кривых зависимости усушки от продолжительности процесса подсушивания (рис. 2) видно, насколько бурно идет этот процесс вначале, когда поверхность филе является еще сильно увлажненной,

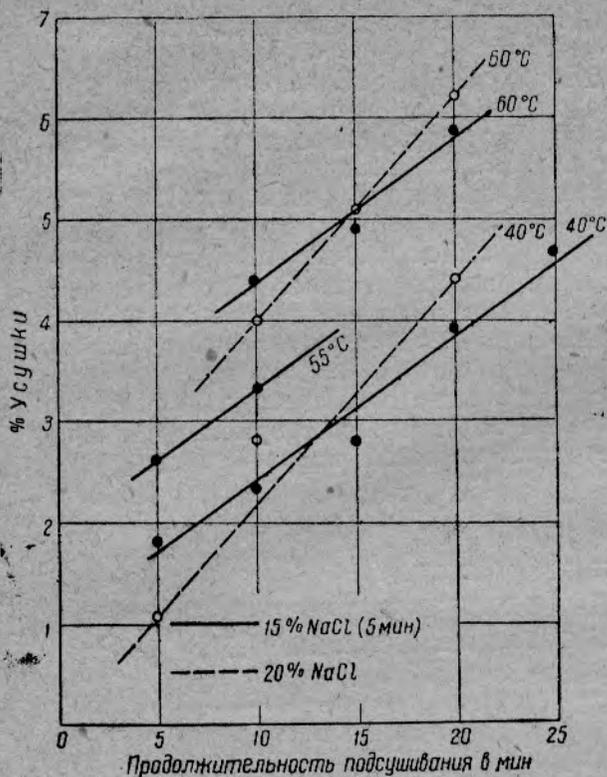


Рис. 2. Зависимость усушки филе от продолжительности подсушивания.

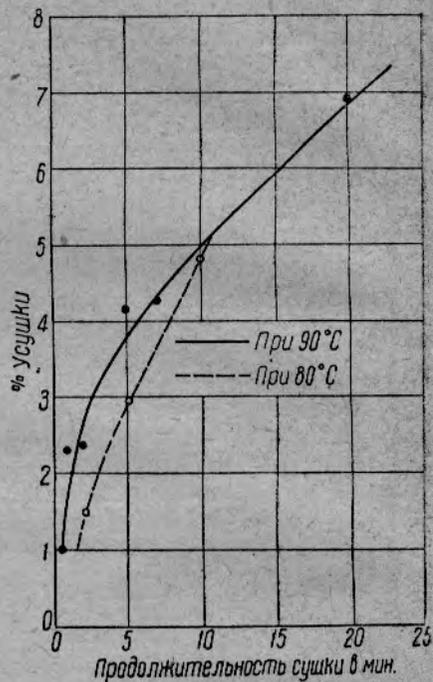


Рис. 3. Зависимость усушки необработанного филе от продолжительности подсушивания.

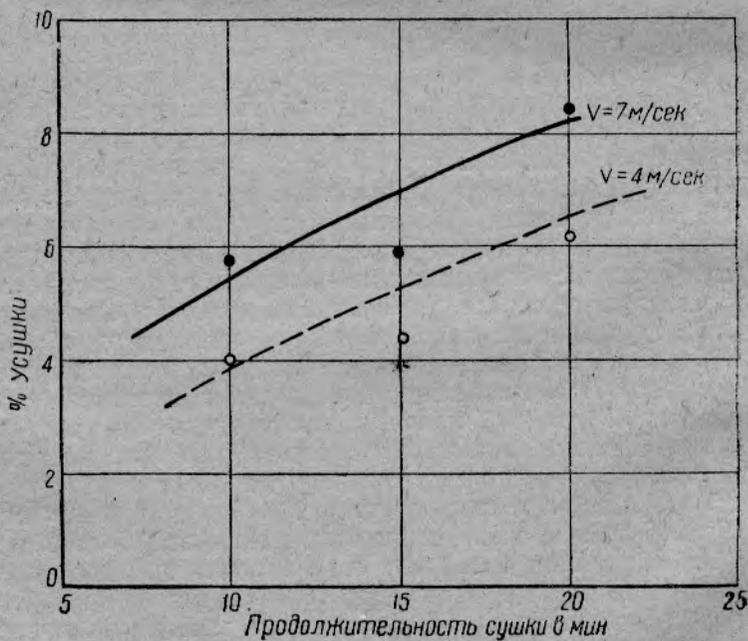


Рис. 4. Зависимость усушки филе от скорости воздуха в сушилке при 60°.

причем медленная диффузия влаги из глубинных слоев ткани не действует здесь замедляюще на процесс подсушивания. Кривые для высоких температур подсушивания имеют больший угол наклона, чем кривые для более низких температур, как это видно на рис. 3. При менее значительных перепадах температур, различие в угле наклона кривых сглаживается: существенно изменяется только расстояние от оси абсцисс.

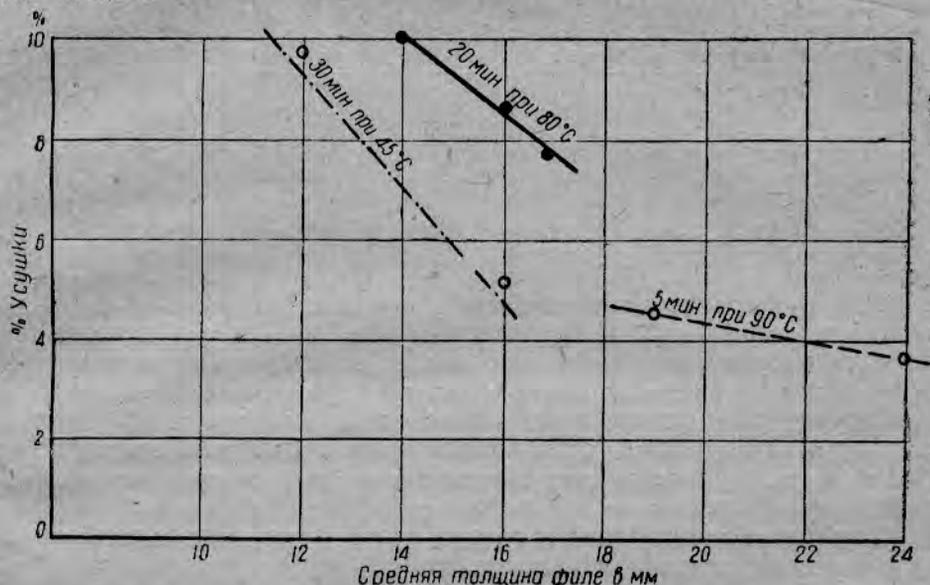


Рис. 5. Зависимость усушки филе от средней толщины.

Весьма существенную роль в подсушивании имеет скорость движения воздуха над подсушиваемым объектом. Условия, в которых производилась работа, не позволили нам испытать много вариантов скоростей воздуха; нами были применены лишь две скорости — 4 и 7 м/сек. Значительные скорости были нами выбраны в целях ускорения процесса образования корочки и тем самым уменьшения продолжительности подсушивания филе при высоких температурах, чтобы последние не могли повлиять на его качество в отрицательную сторону. Аналогичные скорости применяются при сушке сардин в Америке; для обычных сушилок такие скорости выше нормы.

На рис. 4 даны кривые усушки филе, полученные при 60°, для сроков подсушивания от 5 до 20 мин.

Толщина филе в заметной степени влияет на величину усушки филе. Тонкие куски филе обладают значительной удельной поверхностью, а потому усушка в них больше. Большой угол наклона прямых, соответствующих более длительному периоду подсушивания (рис. 5), в основном объясняется тем, что здесь сильнее сказывается подсыхание более глубоких слоев ткани; тонкие куски быстрее прогреваются и легче теряют влагу. Необходимо отметить, что определение средней толщины кусков не может быть выполнено с большей точностью, а поэтому возможны отклонения в ту и другую стороны.

Во время процесса подсушивания не только теряется из филе некоторая часть влаги, но и происходит повышение температуры как в центральных слоях, так и на поверхности филе.

Можно было бы предполагать, что абсолютное значение этого нагревания очень велико. В действительности этого нет, так как значительное количество тепла, поступающего извне, поглощается за счет интенсивного испарения влаги с поверхности филе.

Последнее в особенности становится ясным, если сравнить кривые повышения температур в центре филе при различных температурах сушки.

Несколько характерных примеров изменения температуры филе даются в табл. 2.

Таблица 2

Продолжительность подсушивания	Начальная температура (в °C)		Конечная температура (в °C)		Повышение температуры филе в процессе сушки (в °C)	Число опытов
	воздуха	филе	воздуха	филе		
15 минут	43	13	30	21	8	4
15 „	54	16	38	24	8	3
15 „	68	15	53	26	11	4
15 „	68	13	55	25	12	2
15 „	68	12	56	27	15	1
15 „	80	16	64	36	20	1
15 „	80	17	63	32	15	1

Если принять во внимание, что в пределах между 43 и 68° испаряется примерно от 2 до 3% влаги от веса филе и что скрытая теплота парообразования равна 595 кал/кг, то станет вполне понятным тормозящее действие испарения влаги на процесс охлаждения.

При изучении потерь в весе филе, предварительно обработанного раствором поваренной соли, необходимо принимать во внимание привес филе (привес за счет закрепительного раствора, который находится на филе в виде капиллярно поверхностной жидкости).

В процессе подсушивания такого куска филе сначала испаряется поверхностно капиллярная жидкость, не имеющая, собственно го-

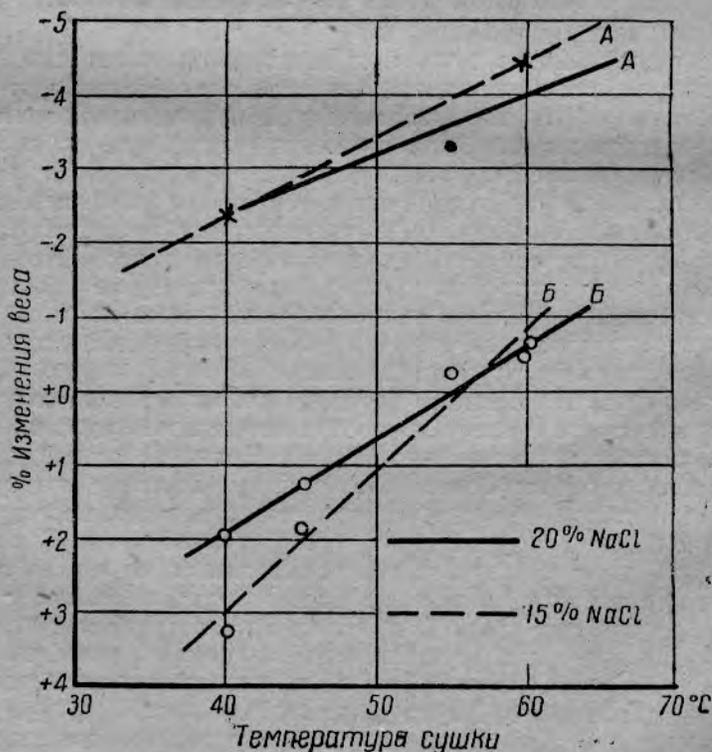


Рис. 6. Изменение веса филе, обработанного раствором NaCl при его подсушивании: А — с учетом веса набухания (т. е. по весу после обработки); Б — без учета веса набухания (т. е. по весу до обработки).

вора, никакого отношения к самой ткани. Лишь после ее исчезновения с поверхности ткани начинает испаряться уже конституционная влага. Уменьшение первоначального веса филе наступает не во всех случаях его подсушивания. Для каждого вида обработки филе раствором NaCl и последующего подсушивания можно найти такое значение для температуры и продолжительности сушки, которое сводит истинную усушку к нулю. На кривых рис. 6 это показано графически, откуда следует, что при температуре подсушивания в 55° кривая усушки, не учитывающая привес от набухания (Б), пересекает нулевую линию. Конечно, в этом случае происходит потеря той влаги (А), которая была приобретена в результате обработки филе раствором NaCl.

Следовательно при температурах подсушивания, лежащих ниже 55° , филе в результате всего цикла обработки (обработка раствором NaCl и подсушивание) прибавляет в весе; выше этой температуры оно теряет в весе.

Для характеристики процесса подсушивания в отношении влажности воздуха в сушилке необходимо сказать, что при температурах от 50 до 60° относительная влажность поступающего воздуха равнялась примерно 20%; при $40-45^{\circ}$ она равнялась 25%.

Крупным недостатком нашей самодельной и весьма примитивной сушилки являлось ее высокое бактериальное загрязнение, от которого мы не могли по ряду причин избавиться. На степень бактериального загрязнения нас натолкнули результаты бактериологического анализа подсушенного филе, которое всегда давало увеличенное количество бактерий по сравнению с контрольным образцом. Анализ воздуха в сушилке (посев в чашках Петри) тоже показал его значительное загрязнение. Из этого обстоятельства следует, что сушилки для подсушивания филе должны иметь идеально чистый воздух, так как охлажденное филе является чрезвычайно благоприятной почвой для микроорганизмов.

С точки зрения органолептических свойств подсушенное филе является вполне удовлетворительным. По оценке экспертов подсушенное филе выше качеством, чем обработанное одним раствором NaCl. Отличие подсушенного филе от последнего заключается только в наличии сухой поверхности, глубинные же слои в обоих случаях оставались совершенно идентичными.

В наших опытах нам не удалось полностью доказать большую стойкость подсушенного филе, главным образом, из-за заражения микроорганизмами его поверхности в сушилке.

Необходимо проверить, насколько хорошо сохраняется корочка на свежем филе. На дефростированном судаке она после нескольких дней хранения теряла свой блеск и первоначальную сухость: происходило, по видимому, ее увлажнение за счет глубинных слоев дефростированной ткани. Если аналогичное явление будет происходить и со свежей рыбой, то одно из преимуществ «корочки подсыхания», а именно ее стойкость по отношению к бактериям, не будет иметь места. Другое ее преимущество — задержка вытекания сока — должно в случае применения свежей рыбы только улучшить качество филе.

SUMMARY

The rind made on the surface of meat by drying protects chilled meat from the development of microbes on the surface. An analogous rind on the fish fillet should produce the same effect. It is very difficult to get the rind on the fish fillet. If we dry the fillet at a medium temperature (e. g. $+45^{\circ}$) the rind will form after the lapse of a rather long time (twenty minutes), the fillet must have a preliminary treatment with high concentrates of NaCl (25 per cent). Under the indicated conditions we get a firm rind of fine lustre. This rind keeps well even for a long time in storage, but it easily loses its lustre. A dry surface of the fillet protects the wrapping paper from moistening and, consequently, hinders the development of microbes on the fillet. We can minimize the loss of weight of the fillet during the treating process. We cannot consider the results of this work yet completed.

К ВОПРОСУ ОБ ОХЛАЖДЕНИИ РЫБНОГО ФИЛЕ

В. Х. Озолинг

ON THE QUESTION OF CHILLING FISH FILLETS

By V. Ch. Osoling

В производстве охлажденного филе на предприятиях Европы и Америки процесс охлаждения этого продукта не является отдельным технологическим процессом, а производится при перевозке или хранении филе; для этого филе упаковывается обыкновенно в жестяную или деревянную тару и засыпается льдом.

Для повышения качества филе и придания ему большей стойкости при хранении желательно возможно быстрее довести температуру филе до ее постоянного значения при хранении.

Возможные методы охлаждения филе могут быть в зависимости от вида тары разделены на две группы:

1. Быстрое охлаждение филе, упакованного в металлическую тару, в рассоле.

2. Быстрое охлаждение отдельных филейчиков (в пергаменте или без него).

В первом случае большая скорость охлаждения возможна даже при относительно значительной толщине тары с филе благодаря высокому коэффициенту теплопередачи в жидкой среде.

Во втором случае значительно худшие условия теплопередачи отчасти компенсируются меньшей толщиной охлаждаемого объекта и процессом испарения поверхностной влаги.

В нашей работе мы остановились только на втором методе.

Прежде, чем перейти к описанию основных опытов по нахождению подходящей температуры охлаждения, необходимо вкратце остановиться на влиянии испарения влаги на процесс охлаждения влажных объектов. Для практического разрешения этого вопроса нами была поставлена специальная серия опытов с небольшими кусками мускульной ткани судака кубической формы, часть которых до охлаждения подсушивалась, а другая поступала в охлаждающий аппарат с влажной поверхностью. Как и следовало ожидать, характер полученных в обоих случаях кривых довольно резко отличался друг от друга.

В условиях простой теплопередачи температура охлаждаемого тела постепенно приближается к температуре охлаждающей среды (при большой массе последней); в пределах небольших перепадов температур кривая охлаждения весьма медленно асимптотически подходит к температуре охлаждающей среды, а следовательно, практически этот процесс требует для своего завершения значительного промежутка времени.

Наши опыты по изучению быстрого охлаждения филе в воздухе мы проводили в несколько других условиях. В качестве опытного материала нами были взяты куски мускульной ткани судака кубической формы. Часть последних поступала в сушилку для предварительного подсушивания, затем уже подвергалась охлаждению; остальные охлаждались без предварительного подсушивания, с влажной поверхностью.

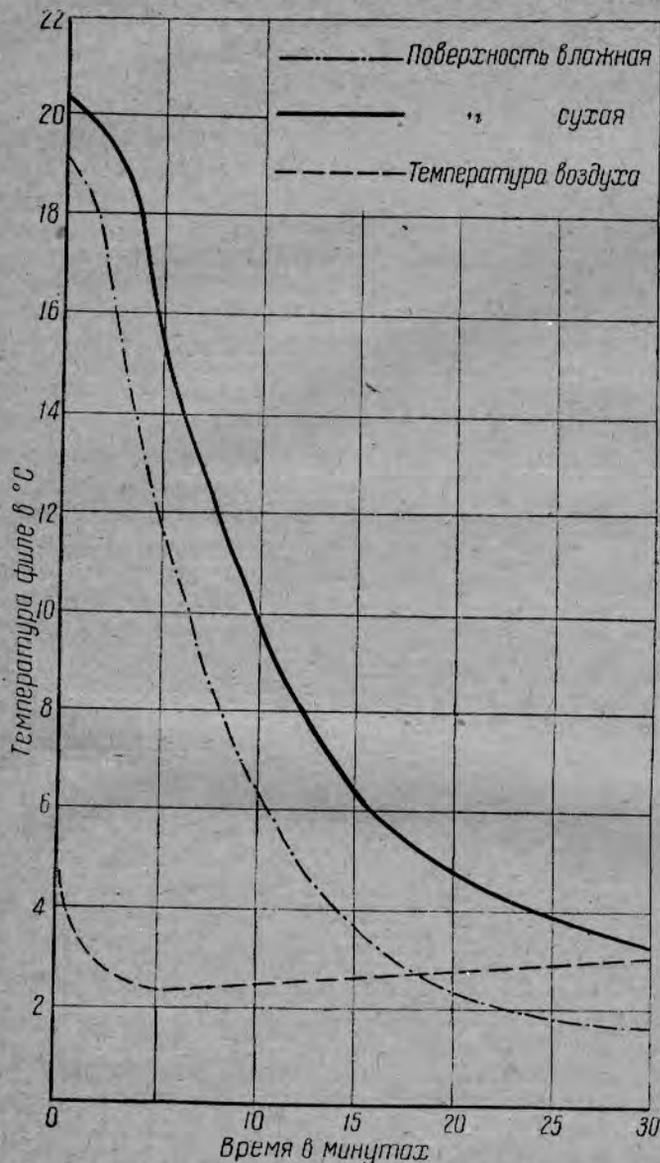


Рис. 1. Продолжительность охлаждения кубика филе в зависимости от состояния его поверхности (при скорости воздуха 6 м/сек).

Характер кривых охлаждения кубиков с влажной поверхностью (вес их в среднем равнялся 40 г) виден на рис. 1 и 2; наклон кривых по отношению к оси абсцисс меняется не очень резко; медленного асимптотического сближения не наблюдается. Вместо этого кривая охлаждения кубика с влажной поверхностью подходит под значительным углом к кривой температур воздуха и пересекает ее, спускается дальше вниз и только по достижении психометрической разности, соответствующей относительной влажности воздуха в аппарате охлаждения, переходит в кривую, параллельную кривой температуры воздуха.

Из тех же кривых отчетливо видно, насколько уменьшает-

ся интенсивность процесса охлаждения в том случае, если поверхность куска филе предварительно подсушена. Так, например, на рис. 2 обе кривые выходят из одной точки оси ординат (17°) и сначала почти совпадают; наклон кривой 1 несколько больше в тот момент, когда она достигала и пересекала кривую температуры воздуха, кривая 2 еще имеет в это время перепад в 2° по отношению к температуре последнего. Конечно, и для подсушенных кусочков процесс испарения имеет некоторое значение и также способствует более быстрому их охлаждению.

Самым существенным вопросом при выработке рационального режима охлаждения филе является подбор температур. Вначале нами применялись высокие температуры, близкие к 0° . Мы предполагали, что при применении более низких температур неизбежно наступит большее или меньшее подмораживание филе.

Когда же мы перешли к работам с сравнительно низкими температурами (-12 , -15 и даже -20°), то результат получился совершенно неожиданный: филе, необработанное предвари-

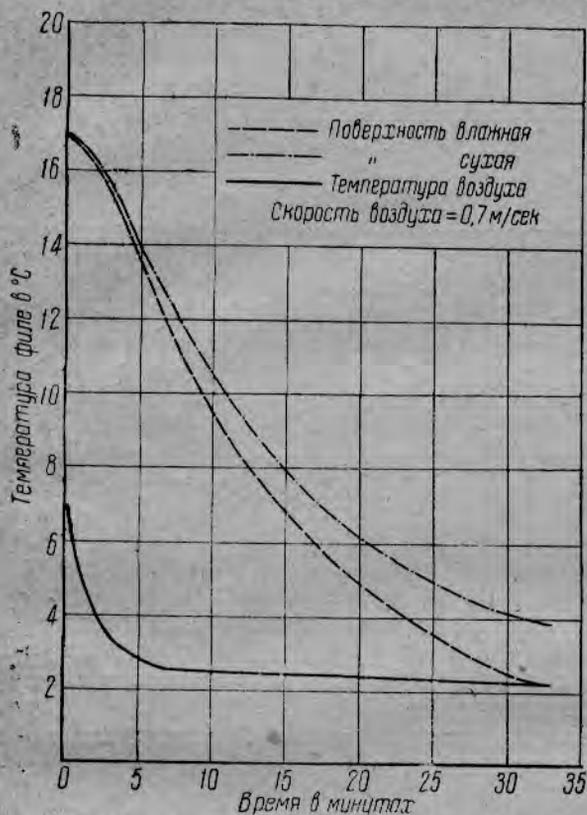


Рис. 2. Продолжительность охлаждения кубика филе в зависимости от состояния его поверхности.

(-10 , -15 и -20°) температур наши опыты проводились при двух значениях скорости воздуха: $V=0$ и $1,3 \text{ м/сек}$.

Графическое изображение результатов опытов дает кривую со значительным наклоном (рис. 3), указывающим, в какой степени процесс охлаждения зависит от перепада температур. Из сопоставления отдельных цифровых данных видно, что температуры от 0 до -15° мало пригодны для охлаждения филе в неподвижном воздухе, так как процесс охлаждения при этом чрезмерно затягивается. Скорости охлаждения при -20° являются в этом отношении более благоприятными. Охлаждение филе при $V=1,3 \text{ м/сек}$ приводится на том же рис. 3. При наличии движения воздуха процесс охлаждения резко ускоряется, причем температуры в -15 и даже в -10° обеспечивают значительное ускорение процесса охлаждения.

Чтобы выяснить более полно зависимость процесса охлаждения филе от скорости движения воздуха, нами было проведено значительное количество опытов, из которых наиболее характерные сведены в график на рис. 4.

Кривую на рис. 4 с некоторым приближением можно разбить на три интервала, характеризующих скорости движения воздуха. В

необработанное предварительно растворами NaCl , действительно подмерзало с лобовой стороны и в угловых тонких частях куска; филе, обработанное указанными растворами, совершенно не подмерзало.

Степень подмораживания даже необработанного филе при указанных минимальных температурах была все же незначительной. Следовательно, препятствий технологического порядка для применения низких температур не имеется. Из приведенного ниже цифрового материала видно, что понижать температуру воздуха ниже -10 , -15° нет необходимости: путем использования скоростей воздуха порядка $2-3 \text{ м/сек}$ и даже меньше можно достигнуть очень хороших результатов.

В пределах минусовых

интервале между 0 и 1 м/сек., а следовательно, при незначительном изменении скорости воздуха, можно достигнуть значительного ускорения процесса охлаждения. Это положение подтверждается с большей ясностью одним из наших опытов.

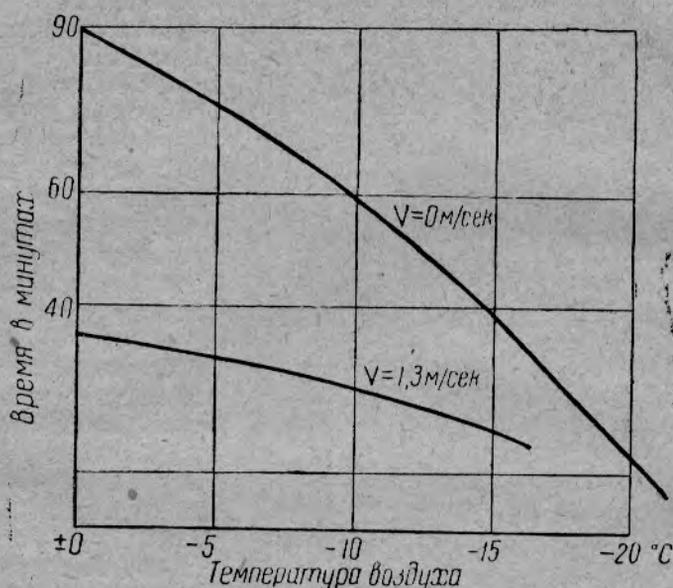


Рис. 3. Зависимость продолжительности охлаждения филе от скорости движения воздуха.

Несколько кусков филе охлаждались при 0° , причем вместо очень слабых конвекционных токов, которыми можно было практически пренебречь ($V=0$ и 1 м/сек), были созданы условия, благоприятствующие возникновению сильных конвекционных токов, скорости которых находились в интервале между 0 и 0,5 м/сек. Благодаря этому процесс охлаждения заметно ускорился, и через 60 мин. была достигнута та же температура филе, какая имела место через 90 мин. при $V=0$ м/сек.

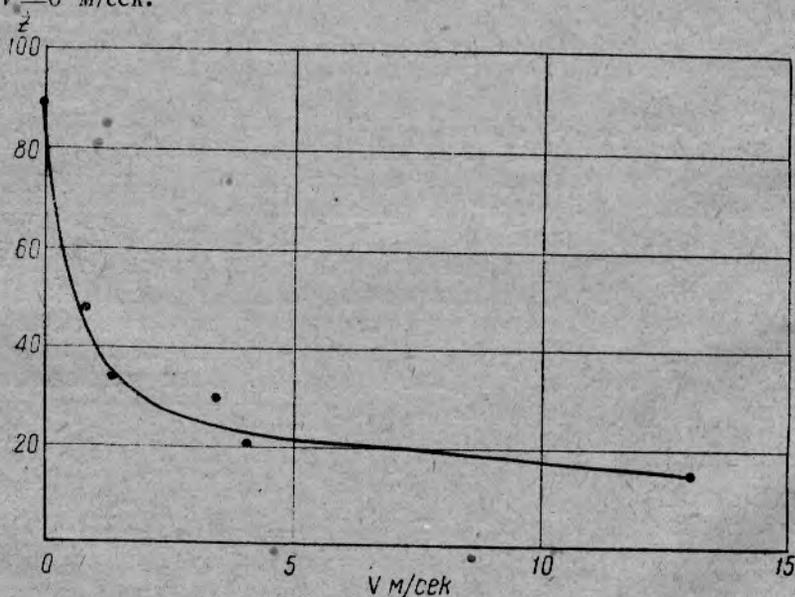


Рис. 4. Зависимость продолжительности охлаждения филе от скорости движения воздуха ($t \cong +20^\circ$)

При повышении скорости движения воздуха в интервале от 1 до 3 м/сек достигается значительно меньшая интенсификация процесса охлаждения. Наконец при повышении скоростей воздуха в интервале свыше 3 м/сек. ускорение процесса охлаждения происходит очень медленно.

Из этого следует сделать практический вывод, что при установлении режима охлаждения филе не следует повышать скорость воздуха больше 2-3 м/сек, так как это дает незначительное ускорение процесса охлаждения при значительном возрастании расхода энергии на работу вентиляторов.

В процессе охлаждения часть влаги испаряется с поверхности филе, ускоряя тем самым процесс охлаждения. Однако проникший в мускульную ткань при предварительной обработке раствор не успевает целиком испариться, как это видно из табл. 1 и 2 (вес филе в граммах).

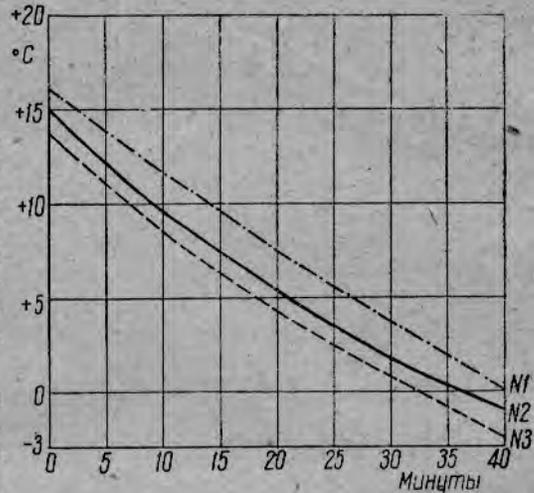


Рис. 5. Процесс охлаждения филе при температуре воздуха в -15° и $V_{\text{возд.}} = \infty 0$ м/сек.

Таблица 1

№ филе	До обработки	После обработки	Привес (в %)
1	201,5	212,7	5,57
2	219,1	228,7	4,38

Таблица 2

№ филе	До охлаждения	После охлаждения	Усушка (в %)	Суммарное изменение веса (в %)
1	212,7	208,3	-2,06	+3,51
2	228,7	224	-2,05	+2,33

Для более полного представления о процессе охлаждения приводим несколько характерных кривых охлаждения.

На рис. 5 даны три параллельные кривые для охлаждения филе при температуре в -15° и скорости воздуха, весьма близкой к нулю. Как видно, все три кривые приближаются к прямой. Это отчасти объясняется значительностью перепада температур.

Особенностью этих кривых является то, что во всех кусках, равных между собой по размерам, термометры были вставлены на различную глубину. Для филе № 1 минимальное расстояние от ртутного шарика термометра до поверхности равнялось 13 мм, для филе № 2 — 5 мм и, наконец, ртутный шарик в филе № 3 находился почти на поверхности филе. Несмотря на это, принципиального различия в полученных кривых незаметно. Этот парадоксальный на первый взгляд факт объясняется в основном двумя причинами. С одной стороны, ртутный шарик, благодаря своей большой толщине, показывает не истинную температуру в некоторой точке или тонком слое ткани, а указывает только суммарную температуру слоя, несколько превышающего диаметр шарика и состоящего от 20 до 25% общей толщины филе. С другой стороны, филе имеет настолько незначительную толщину, что значительные температурные перепады не успевают образоваться в нем в течение процесса охлаждения.

Последним объясняется и отсутствие подмораживания филе даже при низкой температуре и повышенном значении коэффициента теплоперехода α при больших скоростях воздуха.

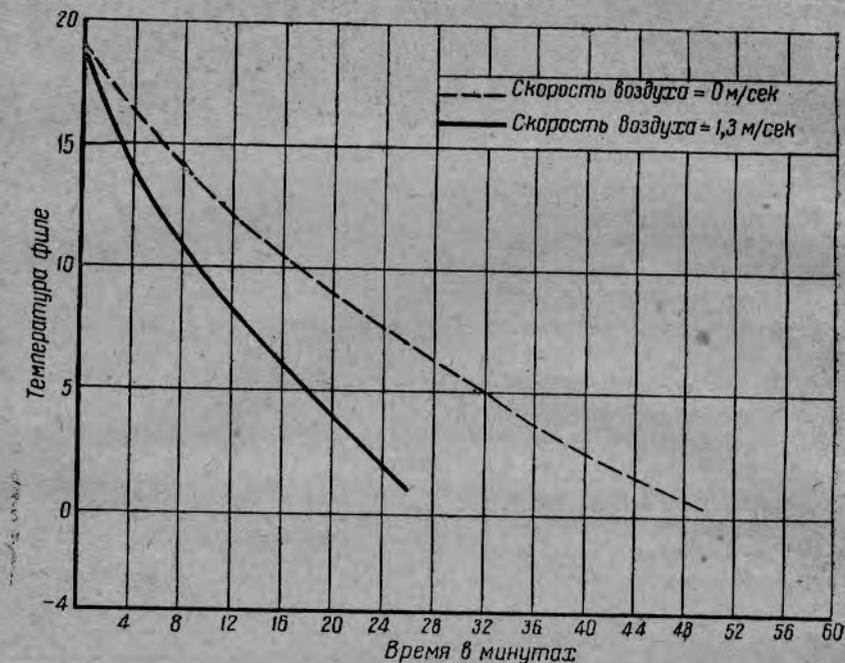


Рис. 6. Продолжительность охлаждения филе при -10° в зависимости от скорости воздуха.

Наконец, на рис. 6 даны для сравнения кривые охлаждения при -10° , полученные как при $V=1,3$ м/сек, так и при $V=0$ м/сек.

При сопоставлении всего полученного нами цифрового материала по охлаждению отдельных кусков филе в потоке воздуха получается очень любопытная серия прямых (рис. 7), наглядно показывающих зависимость между температурой воздуха, скоростью его движения и продолжительностью охлаждения. Конечно, необходимо иметь в виду, что прямые эти обладают некоторой условностью, так как не все опыты по охлаждению делались при строго одинаковых значениях толщины филе и его первоначальной температуры.

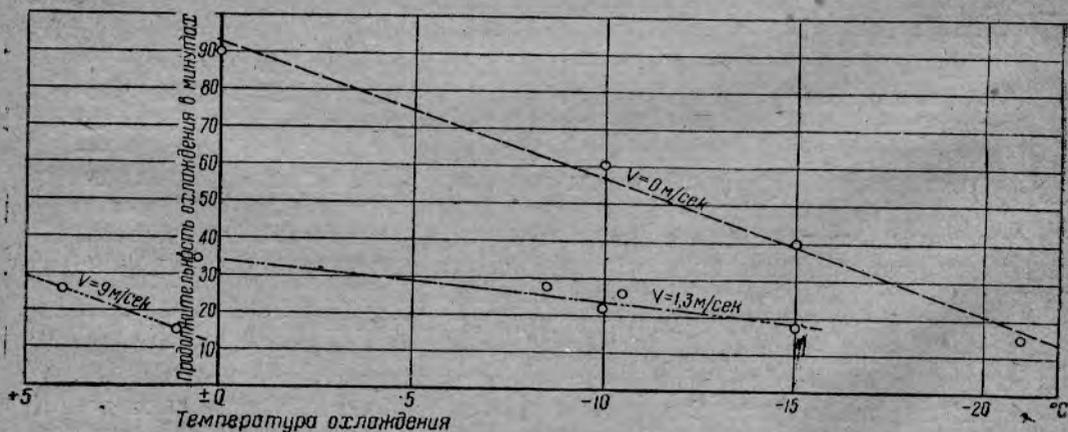


Рис. 7. Зависимость продолжительности охлаждения филе от температуры воздуха при различных его скоростях

Резюмируя, можно сказать, что:

1. Охлаждение филе возможно проводить при температурах воздуха значительно более низких, чем точка его замерзания.
 2. Скорости воздуха порядка 1-3 м/сек позволяют значительно интенсифицировать процесс охлаждения, что дает возможность применять для охлаждения филе компактные охладители с побудительной циркуляцией воздуха.
 3. Привес филе, имеющий место при его закреплении в растворе NaCl, полностью покрывает усушку филе, наступающую при охлаждении.
-

SUMMARY

Experiments for studying the chilling process of the fish fillet by using a current of frigid air have shown that temperatures lower than the freezing point of the fillet itself can be used for this purpose.

By using air with a current velocity of about two to three meters a second, the speed of chilling can be considerably increased. Consequently, an apparatus with intensive air circulation can be used for chilling.

The overweight in consequence of a preliminary treatment of the fillet in the fixing liquid compensates the decrease of weight during the chilling process.

ХРАНЕНИЕ ОХЛАЖДЕННОГО ФИЛЕ

В. Х. Озолинг

THE STORAGE OF CHILLED FILLETS

By V. Ch. Osoling

Температура играет большую роль в удлинении сроков хранения скоропортящихся продуктов. Особенно это относится к температурам, близким к 0° . Здесь даже небольшое понижение температуры (например, на 1°) может в значительной степени удлинить сроки хранения продукта. Последнее хорошо иллюстрируется очень интересной работой Хесса¹⁾, показавшей, что бактериальное разложение и скорость роста бактерий при $-1,1^{\circ}$ происходит в 2 раза медленнее, чем при $2,2^{\circ}$.

Некоторое просаливание филе, которое имеет место во время его закрепления растворами NaCl, приводит к понижению температуры замерзания мускульной ткани. Следовательно, филе, прошедшее такую обработку, может храниться при более низких температурах (в некоторых случаях ниже на 2° и больше), чем филе необработанное. Исходя из этого, для закрепленного филе можно принять температуру хранения от $-2,0$ до $-2,5^{\circ}$, что значительно удлинняет сроки хранения филе.

Во время опытного хранения мы применяли более высокие температуры в пределах от 1 до -1° , чтобы контрольные образцы с точкой замерзания от $-0,7$ до $-1,0^{\circ}$ не подмерзали.

Основной нашей задачей при хранении филе являлось выяснение предельных сроков его хранения и размеров усушки. При анализе приведенных ниже цифр нужно иметь в виду, что величина усушки нами была получена не для плотно упакованного продукта, а для кусков, хранившихся в условиях, допускающих усиленную усушку. Поэтому полученные из опытов данные о величине усушки допускают только сравнение между отдельными методами обработки филе. Абсолютные цифры усушки будут на практике значительно ниже.

После обработки филе поваренной солью, усушка филе при хранении уменьшается по сравнению с необработанным филе, хранившимся в тех же условиях.

На это нам указывает целый ряд сопоставлений как между контрольными и обработанными образцами, так и между образцами филе, обработанными различными концентрациями растворов хлористого натрия.

1) Э. Хесс, Влияние низких температур выше точки замерзания на автолитическое и бактериальное разложение мускулов пикши, 1932 (на английском языке).

Приводим несколько примеров.

Серия филе из дефростированного судака, состоявшая из четырех образцов филе, обработанных 13%-ным раствором NaCl в продолжение 5 мин., потеряла за 8 дней хранения 8,3%, в то же время контрольные образцы потеряли 10,6%. Мы видим здесь значительную абсолютную усушку и только небольшую разницу в усушке между обработанными и контрольными образцами филе.

Для свежего судака картина несколько меняется: после аналогичного 8-дневного хранения всех образцов филе, обработанных 13%-ным раствором NaCl (5 мин.), и трех контрольных среднеарифметические потери в весе достигли для первых 2,4%, вторых 5,7%.

Другая партия свежего судака, хранившаяся 11 дней, дала несколько большую усушку: для шести образцов филе, обработанных 15%-ным раствором NaCl (5 мин.), сушка была равна 2,8%, для четырех контрольных 9%.

Уменьшение усушки филе объясняется, повидимому, не только некоторым понижением упругости водяных паров около поверхности обработанного филе, но также изменением в процессе обработки физических свойств поверхности филе.

Повидимому, по тем же самым причинам уменьшается и величина усушки при повышении концентрации закрепительной жидкости. Это особенно заметно при более длительных сроках обработки растворами NaCl, дающими более значительное просаливание. Так, на 12-й день хранения трех образцов филе из дефростированного судака, обработанного NaCl, получилось:

% NaCl	Продолжительность закрепления	Усушка (в %)	% NaCl	Продолжительность закрепления	Усушка (в %)
10	20 мин.	6,5	10	10 мин.	6,6
15	20 „	5,6	15	10 „	7,3
20	20 „	4,5			

При параллельном хранении филе, обработанного раствором поваренной соли и затем подсушенного, и контрольных образцов вполне естественно нужно ожидать меньшей усушки подсушенного филе. Последнее подтверждается следующими цифрами:

Метод обработки		Режим сушки	Число дней хранения	Усушка (в %)
% NaCl	Продолжительность закрепления			
15	5 мин.	60° + 15 мин.	12	1,7
15	5 мин.	60° + 15 мин.	12	1,5
	Контрольные образцы	—	12	6,4

Сопоставление аналогичных цифр при других условиях дает следующую картину:

Метод обработки филе		Режим сушки	Число дней хранения	Средняя усушка (в %)	Число образцов
% NaCl	Продолжительность закрепления				
15	3 мин.	Темп. подсушивания 55°, продолж. 10 мин.	11	4,7	4
	Контрольные образцы		11	7,5	2

Если суммировать усушку филе при его хранении с усушкой в процессе подсушивания, то в общем получается суммарная усушка филе, обработанного горячим воздухом и раствором поваренной соли. Эта суммарная усушка в большинстве случаев равна усушке необработанного филе в течение хранения. Иллюстрируем сказанное на примере обработки и хранения филе свежего сазана в течение 12 суток.

Метод обработки филе		Усушка после подсушивания (в %)	Число дней хранения	Усушка (в %)
% NaCl 15	Продолж. закреплен. 5 мин.	6,2	12	4,0
	Темпер. подсушивания 60° продолж. 15 мин.	6,2	—	2,7
	Контрольные образцы	6,1	12	6,0
	" "	—	12	6,9
	" "	—	12	9,9
				11,0

Таким образом, средние значения потерь в весе будут соответственно равны 4,2% для обработанного и 9,3% для необработанного филе. Если прибавить к первому усушку в процессе подсушивания, то суммарная цифра — 10,3 — близко подходит к цифре усушки филе, не подвергнувшегося подсушиванию горячим воздухом.

Охлажденное филе, весьма скоропортящийся и нежный продукт, необходимо, конечно, получать из первосортного, свежевывловленного сырца с минимальным бактериальным заражением. Только при сочетании этого основного требования с безукоризненными санитарными условиями во всех точках технологического процесса можно достигнуть максимальных сроков хранения.

Большая часть опытов проводилась с сырцом, совершенно не отвечающим этим требованиям. В основном он состоял из дефростированного судака, пролежавшего в мороженом виде весьма значительный срок на холодильнике. Оба эти признака не говорят в пользу этого сырья, как исходного продукта для филе. Почти все партии охлажденной рыбы, имевшейся в нашем распоряжении, находились в пути с мест лова 10 и более суток. Несмотря на столь мало подходящий исходный продукт, нам в ряде случаев удалось достигнуть значительных сроков хранения. Вполне понятно, что предельные сроки хранения филе благодаря этому испытывали значительные колебания.

Для филе, приготовленного из достаточно хорошего сырца (в большинстве случаев это были дефростированные судаки), предельным сроком хранения в наших опытах было 15 суток, причем такое филе вследствие значительной усушки, конечно, нельзя было назвать первосортным. Пищевые свои качества филе окончательно теряло на 18-19-е сутки хранения.

В отдельных сериях опытов при помощи органолептических определений оказалось возможным получить данные о том, каким образом действуют различные концентрации соли.

Схематически это действие можно представить следующим образом: 5 и 10%-ные растворы NaCl при средних продолжительностях обработки (закрепления) лишь в малой степени удлиняют срок хранения, причем соленость в них меньше нормы (на вкус). Обработка 15%-ным раствором NaCl (5 мин.) действует уже более эффективно; сроки хранения удлиняются; после хранения соленость не

превышает нормы при варке и нормальная или несколько выше ее — при жарении. Соль, однако, придает при длительных сроках хранения некоторую сухость ткани (совместный эффект усушки и просаливания).

20 и 25%-ные растворы NaCl являются уже с органолептической точки зрения менее подходящими: при более продолжительных сроках закрепления заметны сухость и излишек соли.

Исходя из совокупности всех опытов, мы пришли к заключению, что оптимумом предварительной обработки является 5-минутное закрепление филе в 15%-ном растворе NaCl. Такое филе почти не отличается по внешним признакам от необработанного; действие поваренной соли сказывается на подавлении жизнедеятельности бактерий и на понижении точки замерзания мускульной ткани.

Приведем два примера совместного хранения образцов обработанного и необработанного филе.

Бакинская охлажденная севрюга, пребывавшая в пути 12 суток, была нами разделана на филе и обработана 15%-ным раствором NaCl в течение 5 мин. После 6 дней хранения при температуре от 1 до 2° оказалось, что филе, обработанное NaCl, совершенно не изменилось; напротив контрольные образцы дали заметное понижение качества. Между 9 и 10 днями хранения температура в холодильном шкафу из-за порчи холодильной установки поднялась до 8°. Это, конечно, чрезвычайно ускорило процесс порчи; при этом с особенной ясностью выяснилось преимущество филе, обработанного NaCl: необработанное филе совсем испортилось, а обработанное NaCl понизилось в сортности, но сохранило свои пищевые качества.

Астраханский судак был разделан на филе и закреплен 25 и 15%-ными растворами NaCl; были положены на хранение и контрольные образцы. На 8-й день хранения оказалось, что филе, обработанное 25%-ным NaCl, было еще совершенно хорошим, филе, обработанное 15%-ным NaCl, имело уже не совсем свежий запах, контрольный образец испортился.

Не останавливаясь дальше на сроках хранения филе, считаем необходимым сказать, что обработка филе растворами поваренной соли может удлинить срок хранения филе на 2-3 дня; влияние такой обработки особенно сказывается при неблагоприятных колебаниях температуры хранения. В случае непродолжительного повышения температуры хранения обработанное филе может более успешно противостоять воздействию микроорганизмов.

Расширенные опыты с хорошим сырцом должны уточнить абсолютные цифры сроков хранения охлажденного филе и показать, в какой степени охлажденное рыбное филе может заменить мороженое.

SUMMARY

The fixing of fish fillets with solutions of NaCl allows them to be stored at a temperature below the freezing point (e. g. from -2.0° to -2.5° C). By this, the time for the storage of fillets increases.

Shrinkage owing to the fixing diminishes during the time of storage.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ЛЕДОСОЛЯНЫХ СМЕСЯХ¹⁾

Инж. Д. Г. Рютов

INVESTIGATION OF PHYSICAL PROCESSES IN ICE-SALT MIXTURES

By D. G. Rjutov

1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ЛЕДОСОЛЯНЫХ СМЕСЯХ

С точки зрения физической химии ледосоляная смесь представляет собой двухкомпонентную систему (вода + хлористый натрий), в которой находятся одновременно четыре фазы: 1) твердый лед, 2) твердая соль, 3) жидкий раствор хлористого натрия и 4) водяной пар.

По правилу фаз такая система инвариантна, т. е. может существовать в состоянии равновесия только при строго определенных температуре и концентрации соли в растворе (а именно $t = -21,2^\circ$, $p = 22,4\%$).

При всякой другой температуре и концентрации равновесия не существует, система неустойчива и самопроизвольно стремится к равновесному состоянию.

По этой причине при смешении кристаллов льда и соли в точках соприкосновения почти мгновенно устанавливается состояние равновесия: лед и соль переходят в раствор, который за счет теплоты плавления льда и теплоты растворения соли охлаждается до $-21,2^\circ$, причем одновременно охлаждаются также твердые лед и соль, и, таким образом, система в целом приближается к состоянию равновесия.

При полной тепловой изоляции системы от внешней среды процесс происходит адиабатически.

При бесконечно тонком размельчении и совершенном смешении компонентов процесс достижения равновесия происходит мгновенно.

Если смесь готовится из достаточно больших кусков льда и соли, процесс занимает некоторое время, определяемое величиной кусков льда и соли и их температуропроводностью, а также условиями теплообмена с внешней средой.

В наших опытах процесс самоохлаждения смеси любой концентрации (от 3 до 23%) продолжался около 10 мин., причем перед смешением температура льда равнялась 0° , соли 15° , и смесь тщательно перемешивалась.

Для курсов льда весом 5 г (поперечник $\approx 2,2$ см) теоретический подсчет дает время охлаждения с 0° до температуры окружающей

¹⁾ Работа выполнена в 1932-33 гг. В проведении экспериментальной части работы принимали участие гг. Лыцев С. К. и Соколов В. В.

среды в $1\frac{1}{4}$ мин. (температуропроводность льда принимается равной $a=0,00463$).

Таким образом, охлаждение такой смеси требует очень малого времени и при достаточно тщательном перемешивании можно считать в условиях адиабатических, что по всей массе смеси температура после смешения одинакова. Таким образом, объяснение того факта, что температура смеси опускается до эвтектической лишь по прошествии 10 мин., следует искать в механизме взаимодействия кристаллов льда и соли.

В первый же момент реакции между льдом и солью образуется жидкая фаза — рассол, который обволакивает куски льда и соли в виде жидкой пленки. В дальнейшем взаимодействие льда и соли происходит не непосредственно, а через пленку раствора. Концентрация и температура этого рассола определяются относительной скоростью растворения в нем льда и соли. Опыт показывает, что в первые 10 мин. из смеси вытекает рассол концентрации меньшей, чем эвтектическая, но быстро приближающейся к ней. Этим также подтверждается наличие в смеси в первые минуты температур более высоких, чем эвтектическая.

Таким образом, поверхность кусков льда вначале имеет температуру не $-21,2^\circ$, а более высокую температуру пленки рассола.

Эта температура близка к криоскопической, так как растворение льда в пленке рассола понижает температуру до предела очень быстро.

По мере диффузии более концентрированного рассола от кристаллов соли к кристаллам льда температура рассола все продолжает понижаться. Естественно, что с понижением температуры выравниваются концентрации (понижается также коэффициент диффузии), а поэтому процесс самоохлаждения смеси в конце замедляется. Это замедление ясно видно на каждом графике наших опытов. Процессы между льдом, солью и рассолом в смеси управляются двумя законами.

1. Закон диффузии Фика:

$$\frac{dn}{dt} = -D \cdot q \cdot \frac{dc}{dx},$$

где: n — число молей продиффундировавшего вещества;

D — коэффициент диффузии;

q — поверхность диффузии;

$\frac{dc}{dx}$ — падение концентрации (градиент) в направлении диффузии.

2. Закон растворения кристаллов:

$$\frac{dc}{dt} = Dq \cdot \frac{C_0 - C_x}{\delta},$$

где: C_x — концентрация раствора;

C_0 — концентрация насыщения;

δ — толщина пленки раствора на кристалле;

t — время.

Количественный подсчет времени охлаждения, исходя из описанного механизма его, не может быть выполнен ввиду неопределенности величин q и $\frac{dc}{dx}$ в смеси, но все же законы Фика и скорости растворения дают указания на характер течения процесса.

По достижении $t = -21,2^\circ$ система приходит в состояние равновесия. В ней находятся:

1. Твердый лед; $t = -21,2^\circ$.
2. Твердая соль; $t = -21,2^\circ$.
3. Рассол $p = 22,3\%$; $t = -21,2^\circ$.

4. Насыщенный водяной пар упругостью 0,6 мм рт. ст.

Из состояния равновесия система может быть выведена только притоком внешнего тепла, что вызывает таяние смеси при $t = -21,2^\circ$. Температура эта сохраняется до тех пор, пока в системе имеются обе твердые фазы — и лед и соль. Этот процесс таяния и используется для целей охлаждения.

Необходимо различать два рода таяния ледосоляных смесей:

- 1) таяние с удалением образующегося рассола из смеси;
- 2) таяние с сохранением образующегося рассола в смеси.

Оба вида таяния и применяются практически, однако механизм таяния в них различен. Ниже следует краткое описание механизма таяния, причем предполагается, что отдельные фазы равномерно распределены в смеси и что таяние происходит достаточно медленно, чтобы по всей толще смеси успевала установиться постоянная температура.

1. Таяние с удалением рассола (теоретический случай)

Предполагается, что рассол по мере образования немедленно и полностью удаляется из системы.

При всяких концентрациях соли ниже эвтектической процесс таяния смеси можно разбить на четыре стадии.

а) Самоохлаждение смеси от начальной температуры смешиваемых льда и соли до эвтектической температуры. При этом обращается в эвтектический рассол некоторое количество льда и эквивалентное количество соли. Рассол немедленно отводится из смеси.

б) Таяние смеси при $t = -21,2^\circ$ за счет притока внешнего тепла. Отдача холода смесью при $-21,2^\circ$ происходит до тех пор, пока не исчерпается запас кристаллической соли в смеси.

Во время таяния от смеси отводится эвтектический рассол температуры $-21,2^\circ$ и $p = 22,4\%$.

в) Как только растворятся последние кристаллы соли, таяние при $-21,2^\circ$ прекращается. Остается чистый лед, который за счет притока внешнего тепла отепляется до 0° .

г) Таяние чистого льда при 0° .

Практически этот случай не встречается, так как рассол стекает из смеси не полностью и остается в ней в значительных количествах (см. ниже).

2. Таяние с сохранением рассола

Предполагается, что образующийся при таянии рассол целиком остается равномерно распределенным в смеси.

Таяние происходит в три стадии.

а) Самоохлаждение смеси до $-21,2^\circ$ за счет таяния части льда и соли.

б) Таяние смеси при $t = -21,2^\circ$ за счет притока внешнего тепла. Образующийся эвтектический раствор остается в смеси. В тепловом отношении первые две стадии («а», «б») таяния не отличаются от первого случая таяния.

в) По исчерпанию запасов кристаллической соли в смеси остаются чистый лед и эвтектический рассол, которые при $t = -21,2^\circ$ находятся в равновесии.

После исчезновения одной из фаз система приобретает одну степень свободы и может находиться в равновесии и при температурах

выше эвтектической, но при условии соответствующего изменения концентрации рассола. Связь между температурой (t) и концентрацией (p) задается кривой замерзания на диаграмме $p-t$ (температура должна быть в действительности несколько выше, чем на диаграмме, чтобы происходил процесс таяния).

При наличии притока тепла температура системы повышается, и часть льда растворяется в рассоле с поглощением некоторого количества тепла.

Благодаря таянию льда рассол постепенно разбавляется.

Таким образом, таяние избыточного (против эвтектического соотношения) льда в смеси происходит при постепенно повышающейся температуре, пока не растает весь лед.

Практически таяние с сохранением рассола (например, в танках с верхним сифоном) происходит по точно такой же схеме.

3. Таяние с неполным удалением рассола

Такой случай таяния мы имеем, например, в решетчатых карманах. Он представляет нечто среднее между первыми двумя случаями.

а) Самоохлаждение смеси до $t = -21,2^\circ$.

б) Таяние при $t = -21,2^\circ$ с частичным стеканием рассола. Значительная часть рассола остается в смеси между кусками льда и кристаллами соли, удерживаемая капиллярными силами.

Наши опыты показали, что это абсорбируемое льдом количество рассола весьма значительно. Оно возрастает с концентрацией соли и медленно уменьшается по мере хода таяния смеси. При концентрации в смеси 3% соли количество абсорбированного рассола составляет к весу льда около 10%, при 6% соли — около 20—25%, при 9% соли — около 40% в начале таяния с понижением до 20% по мере хода таяния.

В табл. 1 приведены результаты опытного определения количества абсорбированного рассола через различное время от начала¹⁾ таяния (в кг рассола на 100 кг чистого льда в смеси).

Таблица 1

% соли в смеси	Время от начала опыта (в часах)					
	2	3	4	5	6	7
22,7	—	—	—	31	—	—
23,2	—	—	—	29	—	—
16,7	—	—	—	49	—	—
16,7	—	—	—	46	—	—
2,98	14,6	—	11,9	—	11,9	—
2,9	10,7	—	9,6	9,0	—	—
6,5	28,8	26,4	23,1	23,6	—	—
5,6	21,6	20,4	—	17,0	—	—
9,1	—	—	—	27,2	27,0	—
9,4	—	34,0	—	30,4	—	—
9,3	—	—	4ч. 45м. 38,8	5ч. 30м. 33,0	6ч. 30м. 28,8	8ч. 20м. 23,4
2,92	9,6	—		9,4	—	9,2
2,8	11,3	—	9,9	8,5	—	8,3
9,3	39,6	37,7	30,6	27,0	23,2	7ч. 30м. 16,3

в) После полного растворения соли смесь представляет собой лед, пропитанный рассолом. При начальной концентрации соли в 16—17%

¹⁾ Опыты производились в небольшом изолированном баке емкостью 5 л. Абсолютные значения коэффициента абсорбции могут быть несколько иными в танках и карманах промышленных размеров.

на каждый килограмм чистого льда в смеси приходится около 0,5 кг эвтектического рассола. Поэтому при притоке тепла извне происходит постепенное таяние (растворение) льда в поглощенном рассоле и из смеси вытекает все более разжижающийся рассол.

Что касается смесей с эвтектической начальной концентрацией соли (22,4%), такие смеси совершенно аналогичны замороженным эвтектикам и во всех случаях ведут себя одинаково (при условии, что равномерное пространственное распределение фаз сохраняется до конца таяния, чего на самом деле не наблюдается).

После самоохладения смеси до температуры $-21,2^{\circ}$ таяние ее происходит при этой температуре до полного и одновременного исчерпания льда и соли. При этом теоретически не имеет значения ни для хода таяния, ни для количества отдаваемого смесью холода, удаляется ли рассол из смеси или остается в ней. (Практически наличие рассола в смеси сказывается на ходе таяния, так как не сохраняется равномерность распределения фаз — соль смывается в нижние слои смеси.)

Разбор случая практического таяния в кармане будет дан после рассмотрения тепловых процессов, происходящих в ледосоляных смесях. Тогда же будет приведена характеристика разобранных видов таяния смесей с точки зрения использования их запасов холода.

II. ТЕПЛОВЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЛЕДОСОЛЯНЫХ СМЕСЯХ

Тепловой эффект всякого процесса, происходящего в ледосоляной смеси, можно представить как разность теплосодержаний смеси в начальном и конечном ее состоянии, например, холодопроизводительность смеси можно найти как разность теплосодержаний льда и соли до смешения их и рассола, полученного после таяния, т. е.

$$Q = J_a + J_c - J_p$$

Поэтому прежде всего необходимо вычислить теплосодержание системы $H_2O + NaCl$ во всех возможных ее состояниях.

Теплосодержание системы зависит от температуры ее, концентрации соли, агрегатного состояния компонентов.

Поскольку нам придется оперировать только с разностями теплосодержаний, а не с их абсолютными величинами, положение условного нуля теплосодержания не имеет никакого значения и определяется только соображениями удобства работы. Для нашего случая следует принять:

для льда $i = 0$ при 0° ,

для соли $i = 0$ при 20° ,

так как таковы обычно температуры компонентов перед их смешиванием при приготовлении ледосоляной смеси.

При этом положении нуля значения теплосодержания системы в ее конечном состоянии будут равны тепловому эффекту — холодопроизводительности смеси при таянии.

Вычисления значительно облегчаются при пользовании диаграммой $i - \xi$ (теплосодержание — концентрация).

Для системы $H_2O + NaCl$ диаграмма имеет такой вид¹⁾ (рис. 1).

На диаграмме по оси абсцисс отложены концентрации соли ξ в смеси $H_2O + NaCl$, по левой оси ординат — теплосодержания i льда и воды, по правой — теплосодержания i соли в равном масштабе.

Точка F на левой оси ординат представляет теплосодержание i чистого льда при 0° , точка A — i чистой воды при 0° . Отрезок AF , следовательно, равен в масштабе скрытой теплоте плавления

¹⁾ См. Bosnjacovic, Z. f. d. ges. Kälte-Industrie, Okt., 1932.

льда. Промежуточные точки на отрезке AF соответствуют смесям льда с водой, причем расстояние от точки F пропорционально содержанию воды в смеси.

По кривой AB расположены i растворов различных концентраций ξ , имеющих соответствующую i кривоскопическую температуру. Выше кривой AB расположены i жидких растворов, ниже AB — i смесей растворов с чистым льдом. Таким образом, кривая AB является пограничной кривой.

По кривой BC расположены i растворов, находящихся в состоянии насыщения при различных ξ .

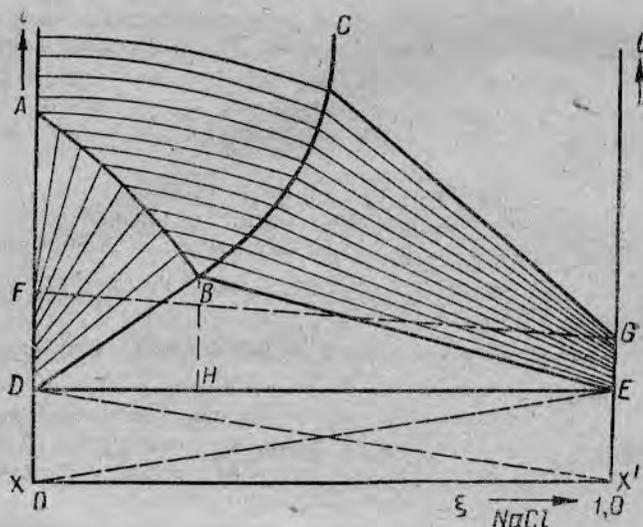


Рис. 1

Кривая BC также является пограничной: она отделяет область чистых растворов от области смесей растворов с солью.

Точка B дает теплосодержание эвтектического раствора в момент начала замерзания. При замерзании эвтектического раствора i его уменьшается, так как выделяется скрытая теплота его замерзания. В момент окончания замерзания i раствора характеризуется точкой H . Отрезок BH равен в масштабе скрытой теплоты замерзания (или плавления) эвтектика. Расстояние промежуточных точек на отрезке BH от точки H пропорционально количеству жидкого эвтектика в смеси (аналогично отрезку AF).

Кривые, обращенные выпуклостью вверх в области жидкого раствора ABC , — это изотермы, т. е. линии, характеризующие изменение i рассола с изменением ξ при какой-либо постоянной температуре. Изотермы пересекаются с пограничными линиями в некоторых точках.

Если на левой оси ординат откладывать вниз температуры, соответствующие i льда, то на пограничной кривой AB окажутся точки с такими же температурами, как и на оси i . Точки на кривой AB и на оси i соединены изотермами, проходящими в области ABD . Легко доказать, что эти изотермы должны быть прямыми линиями.

Линия AF — это нулевая изотерма, линия BD — изотерма, соответствующая эвтектической температуре. Точно также, если на правой оси ординат отложить температуры, соответствующие различным i чистой соли, и соединить полученные точки с точками, имеющими равные температуры на пограничной кривой BC , то получим сетку изотерм в области CBE , также являющихся прямыми.

Линия BE — изотерма эвтектической температуры.

Ниже некоторой линии, соединяющей точки D и E , лежит область твердого замороженного рассола, представляющего собой (по микроскопическим и калориметрическим исследованиям) простую механическую смесь кристаллов льда и соли.

Докажем, что эта линия DE является прямой.

Диаграмма $i-\xi$ (рис. 2) отнесена к 1 кг смеси веществ, т. е. на левой оси ординат отложены теплосодержания 1 кг чистого льда, на правой — 1 кг чистой соли.

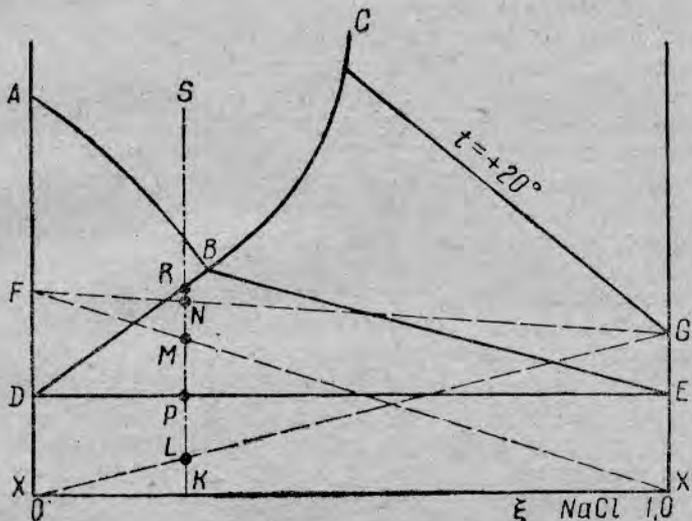


Рис. 2.

По оси абсцисс слева направо отложены доли килограмма соли в 1 кг смеси. Общее теплосодержание i соли в смеси будет, очевидно, пропорционально количеству соли в смеси, следовательно¹⁾, графически оно представится прямой, соединяющей точки X и E . Точно так же общее i льда в смеси будет пропорционально количеству льда в смеси и графически выразится²⁾ прямой, соединяющей точки X и D ; i всей смеси равно $i_l + i_c$; графически оно изображается в виде прямой, соединяющей точки D и E и являющейся эвтектической изотермой. Таким образом, на диаграмме мы имеем область, ограниченную тремя прямыми линиями DB , BE и ED , являющимися изотермами эвтектической температуры. Во всех точках треугольника DBE имеется эвтектическая температура (так как здесь находятся в равновесии лед, соль и рассол, что возможно только при эвтектической температуре).

Допустим, что готовится ледосоляная смесь из ξ кг соли, имеющей температуру в 20° и $(1-\xi)$ кг льда, имеющего температуру 0° .

Теплосодержание 1 кг льда выразится отрезком FX , теплосодержание $(1-\xi)$ кг льда — отрезком KM ; i — 1 кг соли — отрезком $X'G$, i — ξ кг соли — отрезком KL . Теплосодержание 1 кг ледосоляной смеси до смешения будет равно сумме $i_l + i_c$, т. е. отрезку $KN = KM + LK = KM + NM$, причем точка N лежит на прямой, соединяющей точки начальных i льда и соли, т. е. точки F и G .

Предположим теперь, что лед и соль смешиваются в адиабатических условиях, т. е. без всякого теплообмена с окружающей средой. Поскольку тепло к смеси не подводится и от нее не отводится, общее теплосодержание ее остается тем же, что и до смешения, т. е. выражается отрезком KN .

¹⁾ При эвтектической температуре.

²⁾ При температуре льда, равной эвтектической температуре.

Как описано выше, после смешивания льда и соли в смеси возникает самопроизвольный процесс, стремящийся привести ее в состояние равновесия. Процесс этот сопровождается понижением температуры и частичным переходом твердых фаз — льда и соли — в жидкую (рассол).

Диаграмма $i-\xi$ позволяет определить физическое состояние смеси после того, как в ней закончится процесс самоохлаждения и она придет в равновесное состояние (не надо забывать, что диаграмма $i-\xi$ относится только к равновесным состояниям).

Физическое состояние смеси есть функция точки на диаграмме $i-\xi$ в нашем случае точки N . По диаграмме мы видим, что точка N лежит в эвтектическом треугольнике. Следовательно, температура смеси после адиабатического самоохлаждения будет $-21,2^\circ$, и в смеси должны находиться все три фазы: лед, соль и эвтектический раствор концентрацией 22,4%; если теперь вводить в смесь внешнее тепло, то теплосодержание ее будет повышаться, и точка, характеризующая состояние смеси, будет передвигаться вверх по прямой KN .

Если нам известно конечное физическое состояние смеси, например, определяемое точкой S (смесь перешла полностью в рассол), то количество поглощенного тепла, иначе говоря, холодопроизводительность смеси, выразится разностью отрезков:

$$SK - NK = SN.$$

Точно так же при любой другой концентрации соли в смеси для определения теплового эффекта процесса из конечного i смеси необходимо будет вычесть i , определяемое точкой, лежащей на прямой FG . Поэтому, чтобы упростить расчеты и сделать диаграмму более наглядной, именно в применении ее для ледосоляных смесей, нами принято условно, что линия FG является нулевой линией, т. е. теплосодержания льда и соли при указанных выше их температурах равны нулю. Тогда тепловой эффект процесса таяния ледосоляной смеси совпадает по численному значению с теплосодержанием, указанным в диаграмме для конечного состояния системы.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕПЛОСОДЕРЖАНИЯ СИСТЕМЫ $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

Рассмотрение диаграммы $i-\xi$, приведенное выше, значительно облегчает вычисление i смесей. Оказывается достаточным вычислить i для области рассола ABC , так как в областях ABD и CBE изотермы легко построить графически, соединяя прямой линией точки с равной температурой на пограничной кривой AB и на оси ординат XA (или соответственно CB и $X'G$).

Выведем общее выражение для теплового эффекта превращения 1 кг ледосоляной смеси в рассол, имеющий температуру t_p и концентрацию p .

Введем обозначения:

t_n — начальная температура льда;

t_c — " " " соли;

t_s — температура, для которой известен тепловой эффект растворения соли в воде;

S — тепловой эффект растворения p кг соли в $(1-p)$ кг воды при температуре t_s , в калориях на 1 кг рассола;

R — скрытая теплота плавления льда при 0° в кал/кг;

C_λ — теплоемкость льда в кал/кг $^\circ\text{C}$;

C_v — " воды "

C_c — " соли "

C — " рассола "

Как известно, тепловой эффект не зависит от пути процесса, а определяется лишь начальным и конечным состоянием изменяющейся системы.

Поэтому реально происходящий процесс—таяние ледосоляной смеси—нагревание образовавшегося рассола до t_p — мы можем заменить следующим обходным процессом, приводящим систему в то же конечное состояние и поэтому дающим такой же суммарный тепловой эффект, как и первый реальный процесс:

1. Нагревание льда от t_a до 0° .
2. Плавление льда при 0° .
3. Нагревание талой воды до t_3 .
4. Приведение соли от t_c к t_3 .
5. Растворение соли в воде при t_3 .
6. Приведение полученного рассола от t_3 к t_p .

Вычислим тепловые эффекты каждой стадии процесса.

1. Нагревание льда от t_a до 0° :

$$q_1 = + (1-p) \cdot \int_{t_a}^{0} C_a dt.$$

2. Плавление льда при 0° :

$$q_2 = + (1-p) R.$$

3. Нагревание талой воды от 0° до t_3 :

$$q_3 = + (1-p) \cdot \int_0^{t_3} C_w dt.$$

4. Приведение соли от t_c к t_3 :

$$q_4 = + p \int_{t_c}^{t_3} C_c dt.$$

5. Растворение соли в воде при t_3

$$q_5 = + S$$

6. Приведение полученного рассола от t_3 к t_p :

$$q_6 = - \int_{t_p}^{t_3} C_p dt$$

Знак + поставлен в процессах, сопровождающихся поглощением тепла из внешней среды, знак — в процессах с отдачей тепла во внешнюю среду.

Суммарный тепловой эффект всех процессов равен:

$$Q = q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5 + q_6, \text{ т. е.}$$

$$Q = i = (1-p) \left\{ \int_{t_a}^0 C_a dt + R + \int_0^{t_3} C_w dt \right\} + p \int_{t_c}^{t_3} C_c dt + S - \int_{t_p}^{t_3} C_p dt.$$

Если принять i льда при t_a и i соли при t_c равными 0, то эта формула прямо дает значения теплосодержания 1 кг рассола с температурой t_p .

Как пример пользования этой формулой, приведем вычисления: 1) теплоты плавления замороженного эвтектика NaCl и 2) холодопроизводительности 1 кг ледосоляной смеси эвтектической концентрации.

Теплота плавления эвтектика NaCl

Так как значения теплоемкостей C_w , C_c , C_a , C_p мало меняются с изменением температуры, будем брать их средние значения в интервале пределов интеграций.

Для взятого примера: $p = 0,224$; $t_{\lambda} = -21,2^{\circ}$;

$$\begin{aligned} t_c &= -21,2^{\circ}; & C_{\lambda} &= 0,479 \text{ между } -21,2 \text{ и } 0^{\circ}; \\ t_p &= -21,2^{\circ}; & C_{\beta} &= 1,003 \text{ между } 0 \text{ и } 18^{\circ}; \\ t_s &= 18^{\circ}; & C_c &= 0,204 \text{ между } -21,2 \text{ и } 18^{\circ}; \\ S &= 2,39 \text{ кал/кг рассола}; & C_p &= 0,7975 \text{ между } -21,2 \text{ и } 18^{\circ}; \\ R &= 79,7 \text{ кал/кг льда}; \\ Q &= 0,776 (0,479 \times 21,2 + 79,7 + 1,003 \times 18) + 0,224 \times 0,204 \times 39,2 + 2,39 - \\ &\quad - 0,798 \times 39,2 = 56,62 \text{ кал/кг}. \end{aligned}$$

Gröber, в 1908 г. экспериментально определил теплоту плавления эвтектика NaCl и нашел ее равной 56,4 кал/кг. Таким образом, мы видим, что совпадение опытного и теоретически вычисленного значения теплоты плавления весьма удовлетворительно. Во всяком случае для практического пользования принятый метод расчета дает вполне надежные величины.

2. Холодопроизводительность ледосоляной смеси с концентрацией соли в 22,4%

Принимаем, что для смеси берется лед с $t = 0^{\circ}$ и соль с $t = 20^{\circ}$. Предполагаем, что вытекающий из смеси рассол с $t = -21,2^{\circ}$ дальше не используется.

В этом случае:

$$\begin{aligned} p &= 0,224; & S &= 2,39 \text{ кал/кг}; \\ t_{\lambda} &= 0^{\circ}; & R &= 79,7 \text{ кал/кг}; \\ t_c &= 20^{\circ}; & C_{\beta} &= 1,003 \text{ между } 0 \text{ и } 18^{\circ}; \\ t_p &= -21,2^{\circ}; & C_c &= 0,208 \text{ между } 20 \text{ и } 18^{\circ}; \\ t_s &= 18^{\circ}; & C_p &= 0,7975 \text{ между } -21,2 \text{ и } 18^{\circ}. \end{aligned}$$

$$Q = 0,776 (79,7 + 1,003 \cdot 18) - 0,224 \cdot 0,208 \cdot 2 + 2,39 - 0,798 \cdot 39,2 = 46,87 \text{ кал/кг смеси}.$$

В том случае, когда холод вытекающего из смеси рассола используется при отеплении его, например, до -10° , общая холодопроизводительность смеси увеличивается на величину $C_p (21,2 - 10)$ и доходит до 55,76 кал/кг.

Как можно легко заметить, формула для вычисления холодопроизводительности эвтектической ледосоляной смеси отличается от формулы для определения теплоты плавления эвтектика лишь недостатком члена:

$$(1-p) \cdot \int_{-21,2}^{0} C_{\lambda} dt + p \int_{-21,2}^{t_s} C_c dt = 9,75 \text{ кал/кг},$$

который математически представляет собой количество холода, потребное для охлаждения составных частей смеси от их начальных температур до $-21,2^{\circ}$ — эвтектической температуры таяния. Этот холод должен быть генерирован, понятно, самой ледосоляной смесью.

Всего, таким образом, смесь генерирует:

$$46,87 + 9,75 = 56,62 \text{ кал/кг},$$

т. е. столько же, сколько дает при плавлении эвтектик NaCl.

Итак, можно сделать следующий вывод.

Эвтектическая ледосоляная смесь при любых начальных температурах льда и соли всегда генерирует 56,62 кал/кг холода, из которых часть расходуется на самоохлаждение смеси до $-21,2^{\circ}$, а остальная часть представляет полезно используемый при $-21,2^{\circ}$ холод.

Таким образом, практически всегда следует стремиться к возможно более низкой температуре льда и соли перед их смешением, охлаждая их хотя бы отходящим от смеси рассолом.

Каждая калория, отнятая от льда и соли при высоких температурах, прибавляется к холодопроизводительности смеси при $-21,2^\circ$. Достижимый предел повышения холодопроизводительности смеси при $-21,2^\circ$ — это $56,62 \text{ кал/кг}$, что возможно при предварительном охлаждении льда и соли до $-21,2^\circ$.

Отходящий от смеси рассол при отеплении до 0° отдает $16,86 \text{ кал/кг}$, для охлаждения же льда и соли требуется всего $9,75 \text{ кал/кг}$, т. е. 57% всего рассола. Остальные 43% холодного рассола могут быть использованы для других целей.

Как указывалось выше, нами за нуль принято i льда и соли при следующих вероятных практических условиях:

начальная температура льда — 0°

начальная температура соли $+20^\circ$.

Общую формулу для Q можно значительно упростить, подставив в нее эти значения температур.

Формула приобретает вид:

$$Q = i = (1 - p) \cdot (79,7 + 1,003 \times 18) - p \times 0,208 \times 2 + \\ + S - \int_{t_p}^{t_s} C_p dt = 97,72(1 - p) + S - 0,42p - C_{p \text{ сред.}} \cdot (18 - t_p).$$

Здесь принято: $t_s = 18^\circ$, так как только для этой температуры известны теплоты растворения соли; $C_{p \text{ сред.}}$ — теплоемкость рассола концентрации p в интервале от $+18^\circ$ до t_p .

По этой формуле и произведен расчет в табл. 2 теплосодержаний, на основании которой вычерчена диаграмма $i - p$.

Тепловой эффект при таянии ледосоляной смеси может быть подсчитан и иным способом, исходя из теплот происходящих при этом процессов. Для примера приведем расчет скрытой теплоты таяния твердого эвтектика NaCl (по существу представляющего собой ледосоляную смесь, но очень тонко перемешанную и предварительно охлажденную до $-21,2^\circ$).

Таяние эвтектика NaCl можно представить, как два последовательных процесса, тепловые эффекты которых в сумме и дают теплоту таяния: 1) плавление заключающегося в эвтектике льда при $-21,2^\circ$ и 2) растворение заключающейся в эвтектике соли при $-21,2^\circ$.

Теплота плавления льда при $-21,2^\circ$ вычисляется следующим образом.

Имеется вода при 0° , требуется получить лед при $-21,2^\circ$; этот процесс можно провести двумя путями:

1) Замерзание воды при 0° и охлаждение льда до $-21,2^\circ$; тепловой эффект:

$$q_1 = R_0 + 21,2 \cdot C_{\text{л}}.$$

2) Переохлаждение воды до $-21,2^\circ$ и замерзание ее при $-21,2^\circ$. Тепловой эффект:

$$q_2 = R_{21,2} + 21,2 \cdot C_{\text{в}}.$$

Здесь $C_{\text{л}}$ и $C_{\text{в}}$ обозначают соответственно средние теплоемкости льда и переохлажденной воды в интервале от 0° до $-21,2^\circ$.

По известному закону физической химии $q_1 = q_2$, т. е.

$$R_0 + 21,2 \cdot C_{\text{л}} = R_{21,2} + 21,2 \cdot C_{\text{в}}.$$

откуда:

$$R_{-21,2} = R_0 - 21,2(C_{\text{в}} - C_{\text{л}}).$$

Теплосодержание растворов хлористого натрия
(холодопроизводительность ледосоляных смесей в кал/кг)
(принято: $i=0$ кал/кг для льда при 0°C и соли при 20° .)

γ	1,00	1,02	1,04	1,06	1,08	1,10	1,12	1,14	1,16	1,17	1,18	1,20
$p\%$	0,0	2,9	5,6	8,3	11,0	13,6	16,2	18,8	21,2	22,4	23,7	26,1
t_c	0,00	-1,70	-3,60	-5,50	-7,80	-10,40	-13,20	-16,20	-19,40	-21,20	-17,30	-2,70
t_p												
+20	99,72	97,41	95,17	92,84	90,42	88,04	85,62	83,17	80,88	79,74	78,48	76,14
+19	98,72	96,44	94,23	91,93	89,53	87,17	84,77	82,35	80,07	78,93	77,69	75,36
+18	97,72	95,48	93,29	91,02	88,65	86,31	83,93	81,52	79,26	78,13	76,89	74,58
+17	96,72	94,52	92,36	90,11	87,77	85,45	83,09	80,69	78,45	77,33	76,10	73,80
+16	95,71	93,56	91,43	89,21	86,88	84,59	82,24	79,87	77,64	76,53	75,30	73,02
+15	94,71	92,59	90,50	88,30	86,00	83,72	81,40	79,05	76,83	75,73	74,51	72,24
+14	93,71	91,63	89,57	87,40	85,12	82,86	80,56	78,22	76,02	74,93	73,71	71,46
+13	92,71	90,67	88,63	86,49	84,24	82,00	79,72	77,40	75,22	74,13	72,92	70,68
+12	91,71	89,71	87,70	85,59	83,36	81,14	78,88	76,57	74,41	73,33	72,12	69,80
+11	90,70	88,75	86,77	84,69	82,48	80,28	78,04	75,74	73,60	72,53	71,33	69,02
+10	89,70	87,79	85,84	83,78	81,60	79,42	77,19	74,92	72,79	71,73	70,54	68,33
+9	88,70	86,83	84,91	82,88	80,71	78,56	76,35	74,10	71,98	70,93	69,74	67,55
+8	87,70	85,87	83,98	81,98	79,83	77,70	75,51	73,28	71,17	70,13	68,95	66,77
+7	86,70	84,91	83,06	81,08	78,95	76,84	74,67	72,46	70,36	69,33	68,16	65,99
+6	85,70	83,95	82,13	80,17	78,08	75,98	73,83	71,63	69,55	68,53	67,37	65,21
+5	84,69	82,99	81,20	79,27	77,20	75,13	72,99	70,81	68,74	67,73	66,58	64,43
+4	83,69	82,03	80,27	78,37	76,32	74,27	72,15	69,98	67,94	66,93	65,79	63,65
+3	82,69	81,07	79,47	77,47	75,44	73,41	71,31	69,16	67,13	66,13	65,00	62,88
+2	81,68	80,11	78,41	76,57	74,56	72,55	70,47	68,34	66,33	65,33	64,21	62,11
+1	80,68	79,15	77,48	75,67	73,69	71,69	69,63	67,52	65,52	64,53	63,42	61,33
0	79,67	78,20	76,55	74,77	72,81	70,84	68,79	66,70	64,71	63,73	62,63	60,55
-1	-0,49	77,25	75,63	73,87	71,93	69,99	67,95	65,88	63,91	62,93	61,84	59,77
-2	-0,97	76,58	74,70	72,97	71,05	69,13	67,11	65,06	63,10	62,13	61,04	59,00
-3	-1,46	44,28	73,78	72,07	70,18	68,27	66,27	64,24	62,30	61,33	60,25	58,45
-4	-1,94	32,86	73,22	71,17	69,31	67,41	65,44	63,42	61,49	60,54	59,45	
-5	-2,42	25,66	65,26	70,27	68,43	66,56	64,61	62,60	60,69	59,74	58,66	
-6	-2,90	20,51	69,82	67,56	65,70	63,77	61,78	59,88	58,94	57,87		
-7	-3,39	17,00	64,10	54,99	66,68	64,85	62,93	60,96	59,08	58,15	57,08	
-8	-3,87	14,13	65,98	47,65	64,41	64,00	62,09	60,14	58,28	57,35	56,29	
-9	-4,35	11,93	64,41	42,23	57,37	63,14	61,25	59,32	57,47	56,56	55,50	
-10	-4,83	9,97	61,95	37,54	51,32	62,29	60,42	58,51	56,67	55,76	54,71	
-11	-5,31	8,29	58,48	33,60	46,28	59,58	57,69	55,86	54,97	53,92		
-12	-5,78	6,77	55,98	30,13	41,82	53,06	51,06	49,25	47,47	46,56	45,50	
-13	-6,26	5,36	53,48	26,99	37,80	48,22	46,22	44,42	42,67	41,76	40,66	
-14	-6,74	4,09	50,98	24,26	34,34	44,04	42,04	40,25	38,55	37,64	36,48	
-15	-7,22	2,94	48,48	21,85	31,30	40,40	38,40	36,61	34,91	34,00	32,79	
-16	-7,69	1,89	45,98	19,72	28,64	37,22	35,22	33,43	31,73	30,82	29,57	
-17	-8,17	+0,88	43,48	17,73	26,14	34,25	32,25	30,46	28,76	27,85	26,50	
-18	-8,64	-0,08	40,98	15,86	23,83	31,49	29,49	27,70	26,00	25,09	23,74	
-19	-9,11	-0,96	38,48	14,22	21,81	29,12	27,12	25,33	23,63	22,72	21,37	
-20	-9,58	-1,81	35,98	12,69	19,92	26,91	24,91	23,12	21,42	20,51	19,16	
-21,2	-10,15	-2,77	33,48	10,98	17,85	24,47	22,47	20,68	18,98	18,07	16,72	
-21,2	-10,15	-10,10	-10,05	-10,00	-9,96	-9,91	-9,87	-9,82	-9,78	-9,76	-9,74	-9,69

Примечание к табл. 2. В таблице обозначено:

- γ — удельный вес раствора NaCl при 15°,
- p — содержание соли в растворе в %,
- t_k — криоскопическая температура раствора,
- t_p — температура раствора.

Там, где имеются двойные цифры, разделенные дробной чертой, верхняя цифра представляет теплосодержание при криоскопической температуре, указанной сверху каждой колонки, а нижняя цифра является теплосодержанием при температуре, указанной в начале каждой строки. В нижней строке таблицы приведено теплосодержание полностью замороженных растворов при $-21,2^\circ$.

Для теплоемкости переохлажденной воды до $-21,2^\circ$ данных не имеется, поэтому приближенно принимаем $C_v = 1$ кал/кг °С (в этом заключается погрешность последней формулы):

$$C_n = 0,479 \text{ кал/кг}^\circ\text{С.}$$

$$R_{-21,2} = R_0 - 21,2 \times 0,521 = 68,6 \text{ кал/кг.}$$

Аналогичным методом вычислена теплота плавления льда и при других температурах ниже 0° .

Данные R_t приведены в табл. 3.

Таблица 3

Теплота плавления льда при различных температурах плавления (кал/кг)

$t_{пл}^\circ\text{С}$	R_t кал/кг	$t_{п}^\circ\text{С}$	R_t кал/кг
0	79,7	-12	73,45
-2	78,7	-14	72,4
-4	77,65	-16	71,35
-6	76,6	-18	70,3
-8	75,55	-20	69,2
-10	74,5	-21,2	68,6

Теплота растворения соли при $-21,2^\circ$ вычисляется таким же способом. При 18° она составляет 2,39 кал на 1 кг рассола эвтектической концентрации¹⁾.

$$S_{-21,2} = S_{+18} + 39,2(0,776 \times C_v + 0,224 \times C_c - C_p) \text{ кал/кг,}$$

$$S_{-21,2} = 3,37 \text{ кал/кг рассола.}$$

Теплота плавления эвтектика NaCl будет равна:

$$R_{-21,2} = 0,776 \times 68,6 + 3,37 = 56,57 \text{ кал/кг.}$$

т. е. величина, очень близкая к вычисленной по другой формуле.

ТЕПЛОВАЯ ДИАГРАММА $t-p$ ДЛЯ СМЕСИ ЛЬДА И СОЛИ

Диаграмма (рис. 3) является средством, позволяющим наглядно и просто решать самые разнообразные вопросы, связанные с процессами в ледосоляных смесях.

Пределы диаграммы взяты следующие:

по температурам $-21,2^\circ$ и 20° ,

по концентрациям соли—0 и 30%.

т. е. она покрывает все практически встречающиеся случаи.

За нуль, как было сказано, принято теплосодержание льда при 0° и соли при 20° . В левой части диаграммы расположен эвтектический треугольник, обрезанный сверху кромкой диаграммы. Слева треугольник ограничен изотермой $-21,2^\circ$, идущей, примерно

¹⁾ Вычислено по данным «Справочника физико-химических и технических величин», т. III.

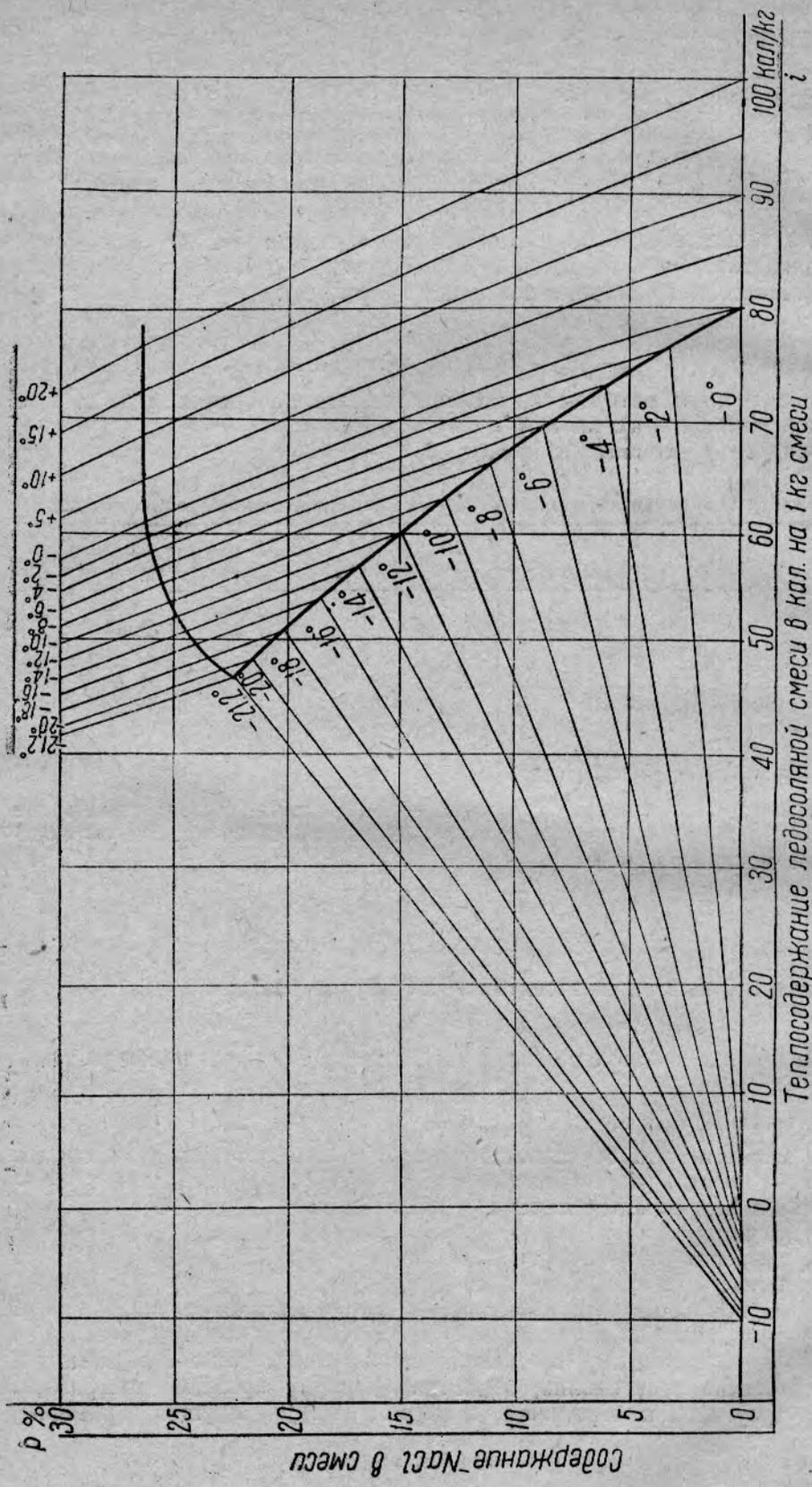


Рис. 3. Тепловая диаграмма i — p для ледосоляной смеси.

по линии $i = -10$, справа наклонной ломаной изотермой, идущей от точки $i = -10$, $p = 0$ к точке $i = 46,85$, $p = 22,4\%$ и затем вверх и налево.

В этом треугольнике расположена область собственно ледосоляных смесей, в которых одновременно находятся при температуре $-21,2^\circ$ в равновесии и лед, и соль, и эвтектический рассол. Здесь еще раз необходимо подчеркнуть, что диаграмма отражает только равновесные состояния ледосоляных смесей, т. е. такие, которые смесь, будучи изолирована от внешней среды, сохраняет без всякого изменения любое время. Это следует постоянно иметь в виду при практическом пользовании диаграммой.

В середине диаграммы расположена область, ограниченная наклонной изотермой $-21,2^\circ$, осью абсцисс и пограничной криоскопической кривой (справа). Это — область смесей льда с рассолом без наличия кристаллической соли. В ней проходят изотермы от $-21,2^\circ$ до 0 .

В правой части диаграммы расположена область жидкого рассола с изотермами от $-21,2^\circ$ до 20° , в верхней части — небольшая область смесей рассола с кристаллической солью.

Рассмотрим несколько вопросов, связанных с применением этой диаграммы.

1. Самоохлаждение ледосоляных смесей

На линии $i = 0$ размещаются начальные состояния ледосоляных смесей непосредственно после смешения льда с солью. Как можно видеть, при концентрациях соли выше 4% смесь попадает в эвтектический треугольник, т. е. принимает температуру $-21,2^\circ$. Практически это достижимо только при тщательном перемешивании смеси и отсутствии теплообмена с внешней средой. В наших опытах смесь приготавлилась в небольших железных баках емкостью около 5 кг, изолированных пробкой, и, так как холод расходовался и на охлаждение бака, эвтектическую температуру смеси после перемешивания удавалось получить только при концентрации соли в $5-6\%$. При начальных концентрациях соли, меньших 4% , эвтектическая температура недостижима и теоретически (при начальных температурах льда 0° и соли 20°).

В табл. 4 приводятся предельные температуры ледосоляных смесей после смешения в зависимости от начальной концентрации соли при условии отсутствия теплообмена смеси с внешней средой.

Таблица 4

t в $^\circ\text{C}$	p (% соли)						
0	0,00	-6	0,36	-11	1,13	-17	2,63
-1	0,02	-7	0,48	-12	1,34	-18	2,93
-2	0,04	-8	0,62	-13	1,56	-19	3,24
-3	0,09	-9	0,77	-14	1,80	-20	3,57
-4	0,16	-10	0,94	-15	2,06	-21,2	4,00
-5	0,25			-16	2,33		

(Вычислено интерполяцией данных таблицы теплосодержаний растворов NaCl).

Как легко можно подсчитать и как это ясно видно из таблицы и диаграммы $i-p$, на самоохлаждение смеси расходуется при любых концентрациях соли около 10 кал/кг (при $p = 0\%$ $10,15$ кал/кг, при $p = 22,4\%$ $9,76$ кал/кг).

2. Таяние с полным удалением образующегося рассола из смеси (таяние при эвтектической температуре)

Приготовим ледосоляную смесь с концентрацией соли выше 4% и после достижения установившегося состояния начнем подводить к ней извне тепло. Образующийся при самоохлаждении и таянии смеси рассол будем немедленно и полностью отводить из смеси. При таких условиях таяние смеси, происходящее при $-21,2^\circ$, с образованием рассола с концентрацией соли $p=22,4\%$, закончится немедленно по исчерпанию запаса соли в смеси. Оставшийся чистый лед начнет отепляться и по достижении $t=0^\circ$ будет таять при этой температуре.

Какое количество холода смесь может отдать при таких условиях таяния? На диаграмме $i-p$ таяние будет отражаться движением точки, изображающей состояние смеси, от нулевой линии вправо до встречи с наклонной изотермой $-21,2^\circ$, после чего таяние прекращается. Холодопроизводительность смеси выразится абсциссой точки на изотерме $-21,2^\circ$, соответствующей концентрации соли в смеси. Так как эта изотерма является прямой линией, холодопроизводительность смеси при эвтектическом таянии будет пропорциональна содержанию соли в смеси.

Имея две точки прямой:

$$i = 0; p = 4\%;$$

$$i = 46,85; p = 22,4\%,$$

легко можем получить простое уравнение $q_s = 2,55(p - 4)$ кал/кг, где q_s — холодопроизводительность при эвтектическом таянии ($-21,2^\circ$) в калориях на килограмм начального веса смеси;

p — концентрация соли (в%).

Следует помнить, что эта формула применима только к смесям с начальной концентрацией соли не больше 22,4%. При более высоких концентрациях соли изотерма $-21,2^\circ$ претерпевает перелом, и холодопроизводительность смеси начинает уменьшаться. Например, если мы от 1 кг смеси с содержанием соли в 22,4% получаем 46,87 кал (при $-21,2^\circ$), то при содержании соли в 30% получим всего лишь 41,5 кал. Таким образом можно заключить, что максимальную холодопроизводительность при $-21,2^\circ$, а именно 46,87 кал/кг, ледосоляная смесь дает при концентрации соли 22,4%. Как при меньших, так и при больших концентрациях соли холодопроизводительность при $-21,2^\circ$ уменьшается (табл. 5).

Таблица 5

Холодопроизводительность ледосоляных смесей различных концентраций при эвтектическом таянии ($-21,2^\circ$) в кал/кг

p (%соли)	q кал/кг	p (%соли)	q кал/кг	p (%соли)	q кал/кг	p (%соли)	q кал/кг
4	0	12	20,4	20	40,8	28	42,9
6	5,1	14	25,5	22,4	46,87	30	41,5
8	10,2	16	30,6	24	45,7	32	40,1
10	15,3	18	35,7	26	44,3		

3. Таяние с сохранением образующегося рассола в смеси

Процесс эвтектического таяния в тепловом отношении протекает здесь в основном так же, как и в предыдущем случае. Пока в смеси имеется кристаллическая соль, холод генерируется при $-21,2^\circ$, причем количество отданного смесью во внешнюю среду холода определяется тем же уравнением:

$$q_3 = 2,55(p - 4) \text{ кал/кг.}$$

Но физически наличие рассола в смеси изменяет процесс таяния. Рассол обволакивает сплошной пленкой кристаллы льда и соли, и взаимодействие их происходит через рассол. При интенсивном притоке тепла (например при продувании воздуха через смесь), если к тому же лед и соль распределены неравномерно (крупные куски льда), средняя температура кусков льда, а следовательно, и всей смеси в целом, может оказаться на много выше эвтектической, даже в присутствии кристаллической соли в смеси. Температура каждого куска льда определится тепловым балансом его, т. е. равенством подводимого к нему и отводимого от него тепла.

Здесь мы рассматриваем только случай совершенно равномерного распределения фаз в смеси, какое имеется, например, в замороженном эвтектике.

Что будет происходить в смеси при подводе тепла к ней после окончания эвтектического таяния, когда в смеси остаются только лед и эвтектический рассол ($t = -21,2^\circ$, $p = 22,4\%$)?

Система лед—рассол имеет одну степень свободы, т. е. мы можем изменять температуру системы в известных пределах как угодно, причем, однако, концентрация рассола должна приобретать вполне определенные значения при каждой температуре, чтобы система продолжала оставаться в равновесии (связь t и p дается криоскопической кривой на диаграмме $i-p$).

По этой причине при повышении температуры системы введением внешнего тепла рассол уменьшает свою концентрацию, разбавляясь за счет таяния льда. Назовем этот вид таяния льда криоскопическим, так как фазы находятся здесь в криоскопическом равновесии.

Рассмотрим, какое количество холода смесь отдает при растворении льда в рассоле. По диаграмме $i-p$ видно, что при сообщении смеси внешнего тепла (повышении ее теплосодержания) точка, изображающая состояние смеси, движется вправо через область смесей льда с рассолом, пересекая изотермы.

Таким образом, в отличие от эвтектического таяния, при криоскопическом таянии отдача холода смесью происходит при постепенно повышающейся температуре. Какое именно количество холода отдает смесь определенной концентрации при отеплении до определенной температуры, можно видеть из диаграммы $i-p$.

Холодопроизводительность при криоскопическом таянии уменьшается с возрастанием концентрации соли. Она равна нулю при $p = 22,4\%$ и доходит до $79,7 \text{ кал/кг}$ при $p = 0\%$ (таяние чистого льда) (табл. 6).

Запас холода, который выделяется ледосоляной смесью при криоскопическом таянии, распределен по температурам крайне неравномерно: чем ниже температура таяния, тем меньше количества холода выделяет смесь при отеплении на 1° , причем это явление делается более выраженным с уменьшением концентрации соли в смеси.

Поскольку при определенной концентрации смеси определенному изменению ее температуры отвечает вполне определенное изменение теплосодержания, можно говорить об истинной теплоемкости смеси, подразумевая под этим выражение $\frac{di}{dt}$.

Приведем аналитическое вычисление теплоемкости ледосоляных смесей в криоскопических точках (в самом конце таяния с сохранением рассола).

Охладим на dt криоскопический рассол, имеющий концентрацию

Таблица 6

Холодопроизводительность 1 кг ледосоляной смеси при таянии с сохранением рассола в смеси

% соли в смеси	Эвтектическое таяние		Криоскопическое таяние		Общая холодопро- изводительность (кал/кг)
	Температура таяния (в °С)	Холодопро- изводитель- ность (кал/кг)	Температура таяния (в °С)	Холодопро- изводитель- ность (кал/кг)	
0	—	—	0	79,7	79,7
2	—	—	— 14,8 до — 1,2	77,6	77,6
4	—	—	— 21,2 до — 2,5	75,3	75,3
6	— 21,2	5,1	— 21,2 до — 3,9	67,6	72,7
8	— 21,2	10,2	— 21,2 до — 5,3	59,9	70,1
10	— 21,2	15,3	— 21,2 до — 7,0	52,0	67,3
12	— 21,2	20,4	— 21,2 до — 8,8	44,0	64,4
14	— 21,2	25,5	— 21,2 до — 10,8	35,8	61,3
16	— 21,2	30,6	— 21,2 до — 13,0	27,5	58,1
18	— 21,2	35,7	— 21,2 до — 15,3	19,1	54,8
20	— 21,2	40,8	— 21,2 до — 17,8	10,5	51,3
22,4	— 21,2	46,87	—	0	46,87

p и температуру t . При охлаждении в рассоле выделится dg кг льда. Теплосодержание системы уменьшится на:

$$di = r_i dg + C_p dt,$$

где: r_i — скрытая теплота плавления льда при температуре t ;
 C_p — теплоемкость рассола при t .

После охлаждения концентрация рассола будет равна:

$$\frac{p}{1 - dg};$$

изменение концентрации составит

$$dp = \frac{p}{1 - dg} - p,$$

откуда:

$$dg = \frac{dp}{p}.$$

Подставив это выражение в уравнение di , получим:

$$di = \frac{r_i}{p} dp + C_p dt,$$

откуда:

$$C = \frac{di}{dt} = \frac{r_i}{p} \cdot \frac{dp}{dt} + C_p,$$

где $\frac{dp}{dt}$ представляет собой тангенс угла наклона касательной к

криоскопической кривой в точке (p, t) .

Например, при $p = 1,5\%$

$$\frac{dp}{dt} = 1,635\% \text{ на } ^\circ\text{C} \text{ (определено графически);}$$

$$r_i = 79,3 \text{ кал/кг;}$$

$$C_p = 0,98 \text{ кал/кг } ^\circ\text{C}$$

$$C = \frac{79,3}{1,5} \times 1,635 + 0,98 = 87,4 \text{ кал/кг } ^\circ\text{C.}$$

Поскольку ледосоляная смесь любой концентрации соли при криоскопическом таянии меняет свою температуру в очень широких пределах, нет никакого смысла говорить о какой-либо определенной температуре таяния, характерной для смеси данной концентрации. Все ледосоляные смеси, тающие с сохранением рассола, проходят через период эвтектического таяния, когда температура смеси равна $-21,2^\circ$, и затем период криоскопического таяния с переменной температурой (от $-21,2^\circ$ до криоскопической температуры).

Увеличение концентрации соли в смеси сказывается лишь на уменьшении общей ее холодопроизводительности и смещении запаса холода смеси в область более низких температур. Понятие определенной температуры таяния имеет некоторый физический смысл лишь для смесей концентрацией не выше 5%. Так для смеси концентрацией 4% половина всего отдаваемого ею холода генерируется в сравнительно узком температурном интервале от $-4,8$ до $-2,4^\circ$; вторая половина холода смеси генерируется в интервале от $-21,2$ до $-4,8^\circ$.

Практически неравномерное распределение соли в смеси (в частности смывание ее вниз при таянии) ведет к отклонениям от этих теоретических закономерностей. Реальный процесс в аппаратах промышленного охлаждения нуждается в дальнейшем изучении.

4. Таяние с неполным удалением рассола из смеси

Как указано в разделе 1, при таянии ледосоляной смеси с удалением рассола (например в решетчатых карманах) часть образовавшегося при таянии рассола задерживается в ледосоляной смеси. Количество поглощенного смесью рассола очень сильно зависит от концентрации соли в смеси и постепенно уменьшается по мере хода таяния.

В данном случае таяния, как и в предыдущих, имеют место процессы самоохлаждения смеси и эвтектического таяния, тепловые эффекты которых такие же, как и в предыдущих случаях. Но после растворения всей соли в смеси (в случае, если ее начальная концентрация была меньше 22,4%) начинается период криоскопического таяния льда в поглощенном им рассоле. Так как большая часть рассола все же вытекает из смеси, то запас холода при криоскопическом таянии будет значительно сдвинут в сторону высоких температур.

Холодопроизводительность смеси за определенный период таяния можно вычислить следующим образом: опытными наблюдениями устанавливается режим таяния — определяются количество, плотность и температура отходящего рассола. Количество холода, которое смесь выделила с начала таяния до некоторого момента, будет равно суммарному теплосодержанию оставшейся части ледосоляной смеси и вытекшего рассола (по разработанной нами диаграмме $i - p$).

Допустим, что к некоторому моменту времени из смеси вытекло n порций рассола общим весом g_p . Каждая из них

весом $g_1, g_2, g_3 \dots g_n$ кг,
 концентрацией $p_1, p_2, p_3 \dots p_n$ %,
 температурой $t_1, t_2, t_3 \dots t_n$ °С.

Для каждой из порций по таблице или диаграмме можно определить теплосодержание:

$$i_1, i_2, i_3 \dots i_n \text{ кал/кг.}$$

Общее теплосодержание всех порций рассола будет:

$$g_1 i_1 + g_2 i_2 + g_3 i_3 + \dots + g_n i_n = \Sigma g_k i_k.$$

В этот момент времени в смеси, кроме того, находится g_a кг поглощенного рассола концентрации p_a и температуры t_a . Теплосодержание этого рассола находим по диаграмме $i-p$.

Затем в смеси находится g_l кг льда и g_c кг соли с температурой t_a . Находим в диаграмме или просто рассчитываем их теплосодержание при этой температуре:

$$g_l i_l + g_c i_c.$$

Теплосодержание льда и соли будет, конечно, отрицательно. Считая, что $g_p + g_a + g_l + g_c = 1$ кг, количество холода, отданного смесью, будет составлять:

$$q = \Sigma i = \Sigma g_k i_k + g_a i_a + g_l i_l + g_c i_c \text{ кал/кг.}$$

Этот метод расчета холодопроизводительности является общим и применим ко всем практическим случаям таяния. Небольшая погрешность может возникнуть только вследствие того, что для подсчета теплосодержания вытекшего из смеси рассола применено суммирование, а не интегрирование. Чтобы свести к минимуму эту погрешность, порции рассола следует брать возможно меньшими.

Трудность может возникнуть вследствие неизвестности величины g_a . Данные, которые получены нами в лабораторных условиях, могут отличаться от того, что имеет место в промышленных охлаждающих ледосоляных приборах.

Поэтому необходимо поставить опыты по установлению:

- 1) величины поглощения рассола смесью в различных охлаждающих приборах для смесей различных концентраций;
- 2) закона изменения количества, температуры и концентрации отходящего талого рассола по мере хода таяния в охлаждающих приборах различных типов.

РЕЗЮМЕ

Подвергнуты рассмотрению с точки зрения физической химии три случая таяния охлаждающих ледосоляных смесей: 1) таяние с удалением рассола из смеси, 2) таяние с сохранением рассола в смеси, 3) таяние с неполным удалением рассола из смеси. Приведены данные опытов по определению количества рассола, удерживаемого льдом в процессе таяния за счет капиллярных сил.

Рассмотрена тепловая диаграмма двухкомпонентных систем и указан способ применения ее к охлаждающей смеси льда и хлористого натрия. Представлен метод вычисления теплового эффекта процесса таяния смесей льда и соли. Вычислены холодопроизводительности эвтектика $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ и ледосоляной смеси эвтектической концентрации, совпавшие с опытными данными других исследований.

Вычислена и построена тепловая диаграмма для смеси льда и

соли и указан способ применения ее для установления холодопроизводительности ледосоляных смесей с различными концентрациями соли и при различных условиях таяния. Даются таблицы холодопроизводительности ледосоляной смеси при различных концентрациях соли.

Разработан метод определения холодопроизводительности ледосоляной смеси при таянии в решетчатом кармане, применимый при испытаниях промышленных установок ледосоляного охлаждения.

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

к сборнику работ по холодильной технологии рыбных продуктов

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
66	16 снизу	перемешивании	перезвешивании
110	26 сверху	со скоростью измерения	со скоростью движения воздуха в 7 м/сек. Во время опытов производились измерения
116		на процесс охлаждения	на процесс нагревания
122		(V = 0 и 1 м/сек.)	(V = 0)
137		точки X и D	точки X ₁ и D
140		$\int_{-21,2}^{t_0}$	$\int_{-21,2}^{+20}$
141		0,42 р	0,42 р

СОДЕРЖАНИЕ.

Предисловие	3
<i>П. П. Лобзин</i> —Физические свойства рыбы	5
<i>А. Ф. Хитров</i> —К вопросу об изменениях в рыбе во время хранения во льду	51
<i>А. Ф. Швецов</i> —Хранение рыбы в антисептическом льду	55
<i>В. Х. Озолинг</i> —Влияние подмораживания на свойства рыбы	63
<i>В. Х. Озолинг</i> —Растворы хлористого натрия как закрепительная жидкость в филейном производстве	71
<i>В. Х. Озолинг</i> —Набухание мускульной ткани рыбы в растворах хлористого натрия при производстве филе	91
<i>В. Х. Озолинг</i> —Хлор как антисептик в производстве филе	101
<i>В. Х. Озолинг</i> —К вопросу о получении на филе корочки подсыхания	109
<i>В. Х. Озолинг</i> —К вопросу об охлаждении рыбного филе	119
<i>В. Х. Озолинг</i> —Хранение охлажденного филе	127
<i>Д. Г. Рютов</i> —Исследование физических процессов в ледосоляных смесях	131

CONTENTS

<i>P. P. Lobsin</i> — Physical Properties of Fish	5
<i>A. F. Khitrov</i> — On the Question of the Changes in the Fish during the Storage	51
<i>A. F. Shvetsov</i> — The Storing of the Fish in Antiseptic Ice	55
<i>V. Ch. Osoling</i> — The Influence of Freezing on the Properties of Fish	63
<i>V. Ch. Osoling</i> — Sodium Chloride Brine as a Fixing Liquid in the Production of Fillets	71
<i>V. Ch. Osoling</i> — The Swelling of the Muscle Tissue of Fish in a Solution of Sodium Chloride	91
<i>V. Ch. Osoling</i> — Chlorine as an Antiseptic in the Production of Fillets	101
<i>V. Ch. Osoling</i> — On the Question of Producing Rind on the Surface of the Fillets by Drying	109
<i>V. Ch. Osoling</i> — On the Question of Chilling Fish Fillets	119
<i>V. Ch. Osoling</i> — The Storage of Chilled Fillets	127
<i>D. G. Rjutov</i> — Investigation of physical Processes in Ice-Salt Mixtures	131