

УДК 664.047

М.В. Шуманова, Ю.А. Фатыхов, В.А. Шуманов

Применение метода фотонной корреляционной спектроскопии для определения коэффициентов диффузии в тузлуке и толще мяса (фарша) сельди

M. V. Shumanova, Yu. A. Fatykhov, V. A. Shumanov

The use of photon correlation spectroscopy method for determining diffusion coefficient in brine and herring flesh

Аннотация. Исследован процесс посола рыбы с помощью метода фотонной корреляционной спектроскопии; установлено распределение концентраций поваренной соли в растворе и мясе сельди с кожей, получены коэффициенты диффузии и концентрации соли, используемые для создания математической модели технологии посола; рассмотрена возможность определения с помощью данного метода коэффициента динамической вязкости растворов и различных сред (фаршей, мяса и т.д.).

Abstract. The process fish salting has been studied by the method of photon correlation spectroscopy; the distribution of salt concentration in the solution and herring flesh with skin has been found, diffusion coefficients and salt concentrations used for creating a mathematical model of the salting technology have been worked out; the possibility of determination by this method the coefficient of dynamic viscosity of solutions and different media (minced meat etc.) has been considered.

Ключевые слова: метод фотокорреляционной спектроскопии, коэффициенты диффузии, концентрация, вязкость, математическая модель

Key words: method of photocorrelation spectroscopy, diffusion coefficients, concentration, viscosity, mathematical model

1. Введение

Изучение процесса посола рыбы является актуальной проблемой, требующей применения новых методов исследования.

Особенности просаливания рыбы в солевом растворе (тузлуке) обусловлены характером переноса влаги и соли в системе "рыба – тузлук". Так, И.П. Леванидов (*Леванидов и др.*, 1987) считал, что основное влияние на выход воды из рыбы оказывает разность осмотических давлений; Л.П. Миндер (1970) связывал данный процесс с силами молекулярной диффузии. По мнению Н.Н. Рулева, А.М. Ершова (*Артохова и др.*, 2010; *Рулев*, 1962), и осмос и диффузия имеют место при перемещении влаги из рыбы в процессе просаливания.

Скорость перемещения влаги из рыбы значительно выше скорости перемещения соли в рыбу (*Шендерюк, Поротиков*, 1976). В мышечной ткани рыбы имеются молекулы воды, удерживаемые заряженными группами органических веществ менее значительными силами электростатического притяжения по сравнению с электростатическими силами между ионами Na^+ , Cl^- и молекулами воды в окружающем растворе соли. В результате перемещения воды и соли происходит электростатическое выравнивание системы "рыба – тузлук".

Особый практический интерес обретает проблема определения коэффициента диффузии. Также нет единого подхода к определению его значений (*Уитон, Лосон*, 1989; *Crean*, 1961; *Del Valle, Gonzales-Ynigo*, 1968; *Семенов*, 1961). Существуют различные взгляды на причины изменения коэффициента диффузии по мере просаливания.

Мышечная ткань рыбы, погруженной в тузлук низкой концентрации, впитывает влагу; и наоборот, при погружении в тузлук с более высокой концентрацией соли мышечная ткань теряет влагу, т.е. происходит высаливание белков (*Crean*, 1961). Величина критической концентрации соли равна 8 %. При более низких концентрациях происходит впитывание влаги и набухание, а при более высоких – влага теряется. Это утверждение не противоречит выводам *Н.Н. Рулева* (1962).

В данной статье проведено исследование процесса посола рыбы с использованием инновационного метода – фотокорреляционной спектроскопии.

2. Экспериментальная установка и методика измерения

Коррелятор *Photocor-FC* предназначен для измерения в режиме реального времени автокорреляционной функции. Исследования флуктуаций интенсивности света, рассеянного на

дисперсных частицах, осуществлялись с помощью установки, собранной на базе оптического гониометра ЛОМО (рис. 1).

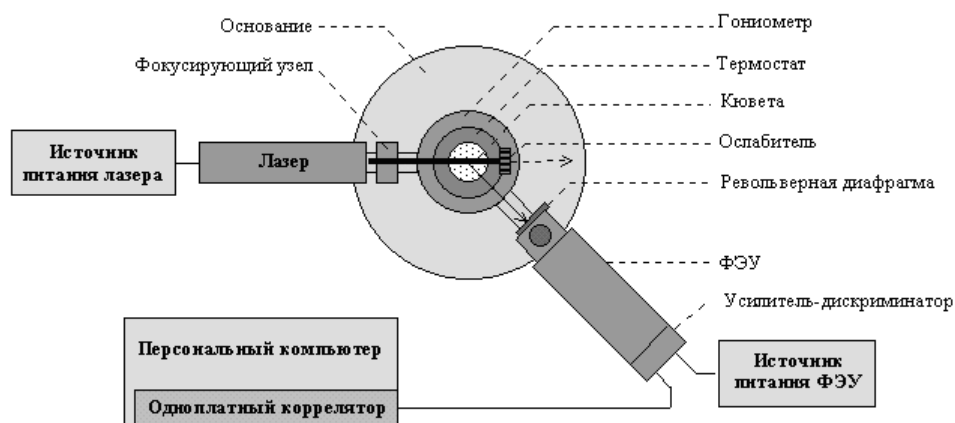


Рис. 1. Схема установки

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

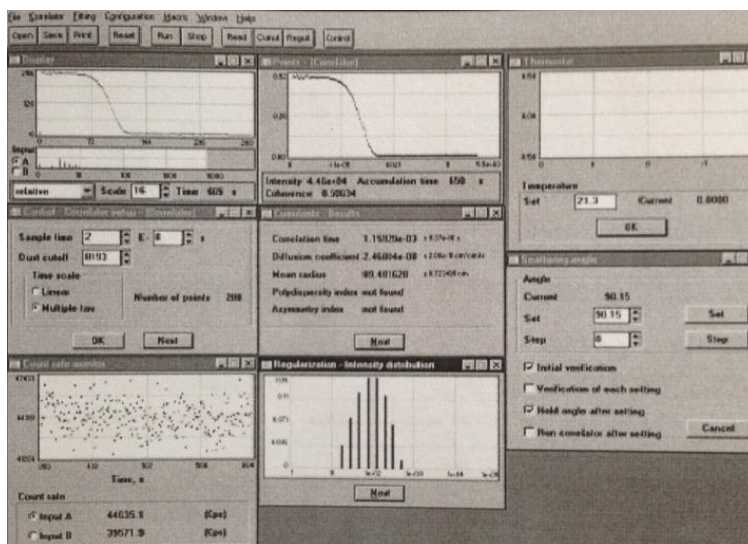


Рис. 2. Интерфейс программы *Photocor-2000*

В качестве объектов исследования были выбраны срезы мяса из средней части сельди, которые помещались и заливались раствором NaCl. Кюветы помещались в термостат; точность стабилизации температуры составляла 0,1 °С. Схема расположения объекта исследования представлена на рис. 3.

По высоте кюветы (через 1 мм) были измерены интенсивность рассеянного света, коэффициент диффузии, размеры диффундирующих частиц в растворе (тузлуке) и толще мяса сельди; фиксировались также температуры тузлука и мяса сельди.

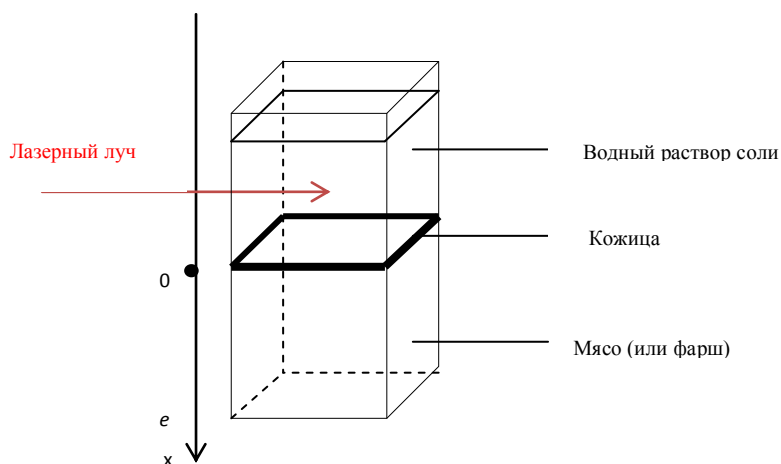


Рис. 3. Схема заполнения кюветы

3. Результат исследования и обсуждение

График зависимости интенсивности рассеянного света J от массовой концентрации раствора поваренной соли C , %, представлен на рис. 4. Интенсивность рассеянного света линейно зависит от концентрации раствора до 8 %, что не противоречит Рэлеевскому рассеянию (Ландау, Лифшиц, 1982; Фатыхов и др., 2013а; 2013б; Шуманова, 2014).

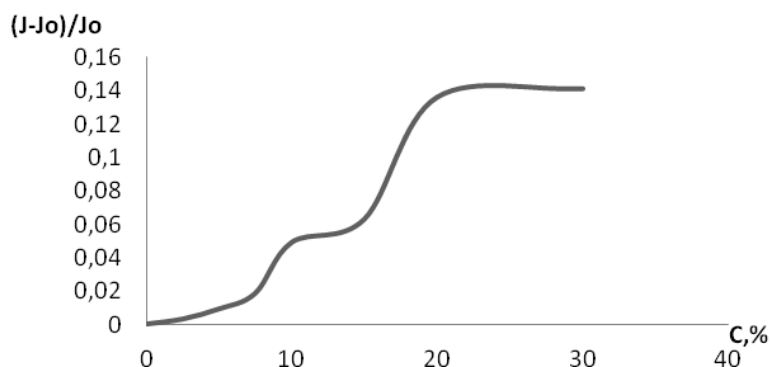


Рис. 4. Зависимость интенсивности рассеянного света от концентрации раствора поваренной соли ($t = 21$ °С; J_0 – интенсивность при $C = 0$ %)

При концентрации от 20 % и до насыщенного раствора интенсивность практически постоянна, следовательно, происходит структурирование раствора: молекулы NaCl связывают электростатическими силами разное количество молекул воды, т.е. образуют кластеры. Кластеры (единицы диффундирующих частиц) имеют разные размеры: при концентрации до 8 % – от 200 до 300 нм; при концентрации 20 % и выше – 1 000 нм и выше, что, видимо, обусловлено процессом диффузии соли.

Результаты экспериментов по исследованию изменения коэффициента диффузии латексных частиц в воде вблизи зеркальной и пористой поверхностей различны. Вблизи зеркальной поверхности коэффициент диффузии имеет постоянную величину и не изменяется при переходе в свободный раствор на расстоянии 3-5 мм. Однако вблизи пористой поверхности на расстоянии до 3 мм происходят изменения коэффициента диффузии.

В ходе нашего эксперимента установлено, что коэффициент диффузии в растворе соли имеет такой же вид, как вблизи пористой поверхности (рис. 5). Таким образом, у поверхности сельди раствор приобретает фрактальную структуру (Брюханов и др., 2006; Иванов, 2007).

Размеры фрактальных структур (кластеров) должны соответствовать неоднородностям поверхности (Иванов, 2007), по-видимому, шероховатостям кожи и чешуи различных видов рыбы. В нашем случае толщина пограничного слоя раствора (начиная от кожи сельди) соответствует 3 мм, что не противоречит исследованиям технологии посола других видов рыбы.

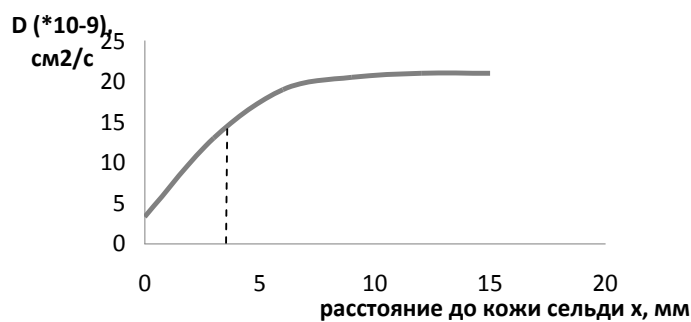


Рис. 5. Изменение коэффициента диффузии в растворе поваренной соли вблизи кожи сельди ($t = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$)

С помощью установки проведены эксперименты по определению коэффициента диффузии соли в толще мяса сельди (рис. 6).

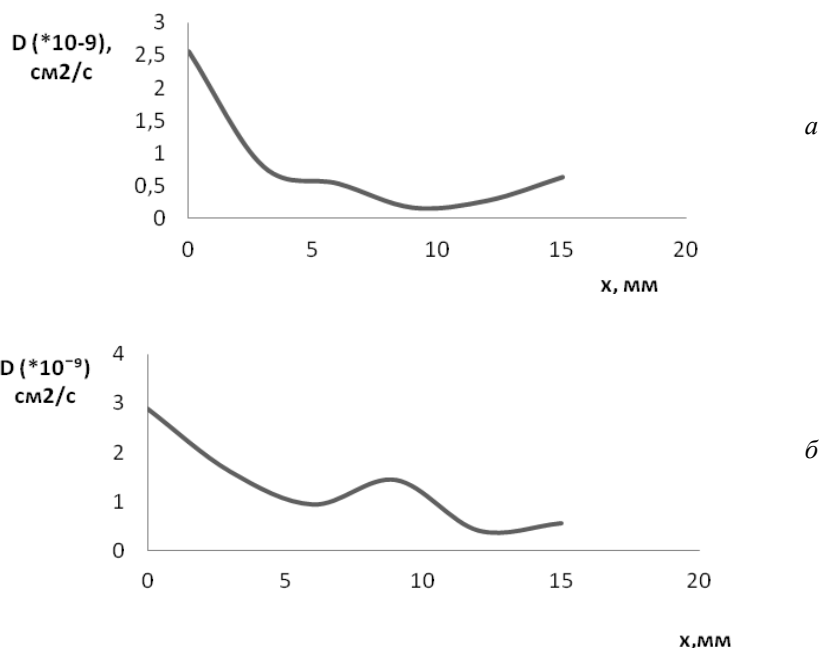


Рис. 6. Изменение коэффициента диффузии соли ($t = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$) в толще мяса сельди (начиная от кожи) в разные моменты времени: *а* – через 60 мин; *б* – через 240 мин

Установка предоставляет возможность определить зависимость коэффициента диффузии от концентрации раствора поваренной соли (рис. 7).

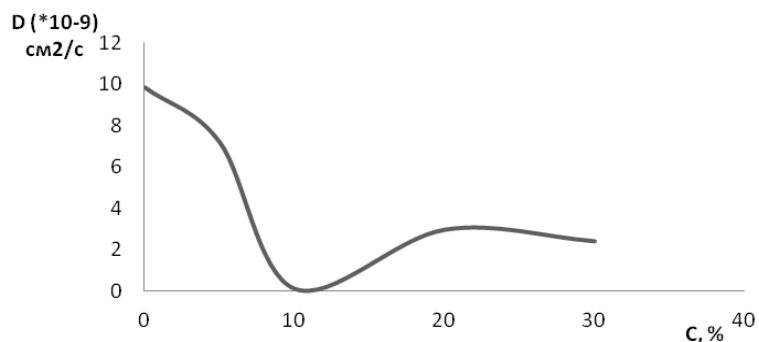


Рис. 7. Зависимость коэффициента диффузии от концентрации раствора ($t = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Исходя из данного тарировочного графика, было установлено распределение концентрации соли в толще мяса сельди (рис. 8).

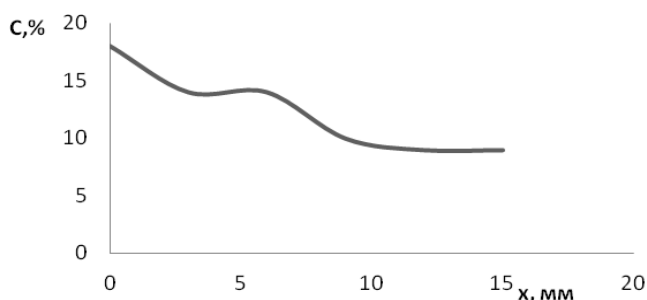


Рис. 8. Распределение концентрации соли в толще мяса сельди (начиная от кожи) (время посола 60 мин, $t = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Исследованы зависимости коэффициента диффузии от времени посола, что позволяет, пользуясь тарировочным графиком (рис. 7), определить зависимость концентрации соли от времени (рис. 9).

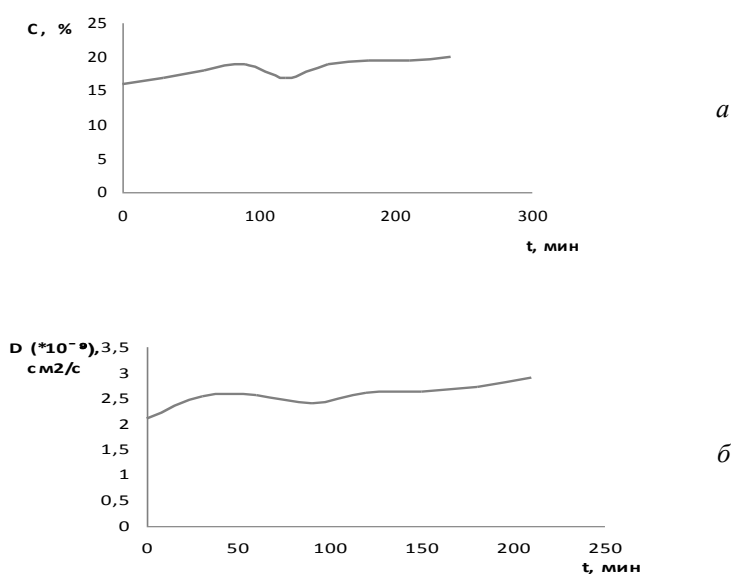


Рис. 9. Изменение концентрации соли (а) и коэффициента диффузии (б) у поверхности сельди (на коже) в зависимости от времени посола ($t = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$)

На основе полученных в ходе экспериментов данных определена концентрация раствора у поверхности (кожи) сельди:

$$C_0 = \alpha C_p,$$

где C_p – концентрация раствора соли (тузлука); α – безразмерный коэффициент согласования; для сельди он равен 0,67, что соответствует расчетным и экспериментальным данным, полученным в процессе исследования технологии посола (Гроховский, 2012).

На основе зависимостей распределения концентрации соли в мясе рыбы можно рассчитать значение коэффициента диффузии в мясе рыбы из уравнения диффузии $dC/dt = (d/dx)(D(dC/dx))$ с учетом переменности коэффициента диффузии от x .

Следует отметить, что коэффициент диффузии D в соответствии с исследованиями И.П. Леванидова (Леванидов и др., 1987) определяется по следующему выражению:

$$D = (RT/N_A)(1/6\pi\eta^r),$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; N_A – число Авогадро; η – вязкость среды; r – радиус диффундирующих частиц растворенного вещества.

Таким образом, возможности нашей установки позволяют измерить коэффициент диффузии, радиус диффундирующих частиц, а также при определенной температуре и вязкость среды.

Характер изменения коэффициентов диффузии, установленной в ходе экспериментов, подтверждает "фронтальную" теорию, изложенную в работе (Crean, 1961). Коэффициенты диффузии минимальны при критической концентрации 7-10 %.

Экспериментально определенные коэффициенты диффузии и распределение концентрации соли в мясе рыбы с учетом влияния процессов, происходящих у ее поверхности (кожи), позволяют разработать математическую модель оптимальной технологии посола.

4. Заключение

В результате исследований характеристик посола рыбы с применением метода фотокорреляционной спектроскопии показана фрактальная структура пограничного слоя раствора соли у поверхности рыбы; определены коэффициенты диффузии в толще мяса рыбы; на основе тарировочного графика вычислены массовые концентрации соли в толще мяса рыбы; рассмотрена возможность определения коэффициента вязкости неживой ткани.

Литература

- Crean P.B. The light pickle salting of cod. J. Fish. Res. Board Can. 1961. N 18 (5). P. 833-844.
- Del Valle F.R., Gonzales-Ynigo J.L. A quick-salting process for fish – Behavior of different species of fish with respect to the process. Food Technol. 1968. N 22. P. 85-88.
- Артюхова С.А., Гроховский В.А. и др. Технология рыбы и рыбных продуктов: учебник для вузов. М., Колос, 2010. 1063 с.
- Брюханов В.В., Иванов А.М., Самусев И.Г. Самоорганизация в жидкости: аномальная диффузия наночастиц вблизи пористой поверхности и в водно-спиртовых растворах // Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент. Мат. 5-й междунауч. конф. 15-17 июня 2006 г.; Астана, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева. 2006. Ч. 2. С. 69-73.
- Гроховский В.А. Научное обоснование и создание инновационных технологий изготовления продуктов из гидробионтов Арктического региона. Дис. ... д-ра техн. наук. Мурманск, 2012. Т. 1. 362 с.
- Иванов А.М. Фрактальная кинетика люминисценции органолюминофоров на поверхности твердых тел и аномальная диффузия молекул и наночастиц на границе с жидкостью. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Калининград, 2007. 138 с.
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Рэлеевское рассеяние в газах и жидкостях // Теоретическая физика. Электродинамика сплошных сред. М., Наука, 1982. Т. VIII. С. 582-583.
- Леванидов И.П., Ионас Г.П., Слуцкая Т.Н. Технология соленых, копченых и вяленых рыбных продуктов. М., Агрономиздат, 1987. 159 с.
- Миндер Л.П. Некоторые вопросы теории посола рыбы // Тр. ПИНРО. Мурманск, 1970. Вып. 30. С. 143-158.
- Рулев Н.Н. Кинетика бочкового посола атлантической сельди // Тр. БалтНИРО. Калининград, 1962. Вып. 8. С. 190-216.
- Семенов Н.А. О скорости просаливания рыбы // Науч.-техн. библ. ВНИРО. 1961. № 9-10. С. 41-47.
- Уитон Ф.У., Лосон Т.Б. Производство продуктов питания из океанических ресурсов. В 2 т. М., Агропромиздат, 1989.
- Фатыхов Ю.А., Шуманова М.В., Шуманов В.А. Применение нанотехнологических методов для исследования процесса посола сельди // Тр. XI междунауч. конф. Калининград, КГТУ. 2013а. Ч. 1. С. 261-263.
- Фатыхов Ю.А., Шуманова М.В., Шуманов В.А., Иванов А.М., Капелевич М.С. Применение оптических методов для определения концентрации соли (NaCl) в растворах. Вестник РАЕН. Калининград, 2013б. С. 136-140.
- Шендерюк В.Н., Поротиков А.Г. Кинетика перемещения воды в процессе просаливания и хранения рыбы // Тр. АтлантНИРО. Калининград, 1976. Вып. 64. С. 94-101.
- Шуманова М.В. О возможности применения нанотехнологических методов для исследования процесса посола сельди // Высокие технологии, фундаментальные исследования, инновации: сборник статей XVII междунауч. науч.-практ. конф. "Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности и экономике". СПб., Изд-во СПбГПУ, 2014. С. 181-187.

References

- Crean P.B. The light pickle salting of cod. J. Fish. Res. Board Can. 1961. N 18 (5). P. 833-844.
- Del Valle F.R., Gonzales-Ynigo J.L. A quick-salting process for fish – Behavior of different species of fish with respect to the process. Food Technol. 1968. N 22. P. 85-88.
- Artyukhova S.A., Grokhovsky V.A. i dr. Tehnologiya ryby i rybnyh produktov: uchebnyk dlya vuzov [Technology of fish and fish products: A textbook for high schools]. M., Kolos, 2010. 1063 p.

- Bryukhanov V.V., Ivanov A.M., Samusev I.G.** Samoorganizatsiya v zhidkosti: anomalnaya diffuziya nanochastits vblizi poristoy poverhnosti i v vodno-spirovyykh rastvorah [Self-organization in liquid: Anomalous diffusion of nanoparticles near the porous surface and in water-alcohol solutions] // Haos i struktury v nelineynykh sistemah. Teoriya i eksperiment. Mat. 5-y mezhd. nauch. konf. 15-17 iyunya 2006 g.; Astana, Evraziyskiy natsionalnyi universitet im. L.N. Gumileva. 2006. Ch. 2. P. 69-73.
- Grokhovsky V.A.** Nauchnoe obosnovanie i sozдание innovatsionnykh tehnologiy izgotovleniya produktov iz gidrobiontov Arkticheskogo regiona [Scientific substantiation and development of innovative technology for products manufacture of the Arctic region hydrobionts]. Dis. ... d-ra tekhn. nauk. Murmansk, 2012. T. 1. 362 p.
- Ivanov A.M.** Fraktalnaya kinetika lyuministsentsii organolyuminoforov na poverhnosti tverdykh tel i anomalnaya diffuziya molekul i nanochastits na granitse s zhidkostyu [The fractal kinetics of the organolyuminophores fluorescence on solid surfaces and anomalous diffusion of molecules and nanoparticles on the border with liquid]. Dis. ... kand. fiz.-mat. nauk. Kaliningrad. 2007. 138 p.
- Landau L.D., Lifshits E.M.** Releevskoe rasseyaniye v gazah i zhidkostyakh [Rayleigh scattering in gases and liquids] // Teoreticheskaya fizika. Elektrodinamika sploshnykh sred. M., Nauka, 1982. T. VIII. P. 582-583.
- Levanidov I.P., Ionas G.P., Slutskaya T.N.** Tehnologiya solenykh, kopchenykh i vyalenykh rybnykh produktov [Technology of salted, smoked and dried fish products]. M., Agronomizdat, 1987. 159 p.
- Minder L.P.** Nekotorye voprosy teorii posola ryby [Some problems in the theory of fish salting] // Tr. PINRO. Murmansk, 1970. Vyp. 30. P. 143-158.
- Rulev N.N.** Kinetika bochkovogo posola atlanticheskoy seldi [Kinetics of herring tierce salting] // Tr. BaltNIRO. Kaliningrad, 1962. Vyp. 8. P. 190-216.
- Semenov N.A.** O skorosti prosalivaniya ryby [The rate of fish salting] // Nauch.-tehn. bibl. VNIRO. 1961. N 9-10. P. 41-47.
- Uiton F.U., Loson T.B.** Proizvodstvo produktov pitaniya iz okeanicheskikh resursov [Food production from the ocean resources]. V 2 t. M., Agropromizdat, 1989.
- Fatykhov Yu.A., Shumanova M.V., Shumanov V.A.** Primeneniye nanotekhnologicheskikh metodov dlya issledovaniya protsessa posola seldi [The use of nanotechnology techniques for studying the process of herring salting] // Tr. HI mezhd. nauch.-tehn. konf. Kaliningrad, KGTU. 2013a. Ch. 1. P. 261-263.
- Fatykhov Yu.A., Shumanova M.V., Shumanov V.A., Ivanov A.M., Kapelevich M.S.** Primeneniye opticheskikh metodov dlya opredeleniya kontsentratsii soli (NaCl) v rastvorah [Application of optical methods for determining the concentration of salt (NaCl) in solutions]. Vestnik RAEN. Kaliningrad. 2013b. P. 136-140.
- Shenderyuk V.N., Porotikov A.G.** Kinetika peremescheniya vody v protsesse prosalivaniya i hraneniya ryby [Kinetics of water movement in the process of fish salting and storing] // Tr. AtlantNIRO. Kaliningrad, 1976. Vyp. 64. P. 94-101.
- Shumanova M.V.** O vozmozhnosti primeneniya nanotekhnologicheskikh metodov dlya issledovaniya protsessa posola seldi [On possibility of using nanotechnology techniques for studying the process of herring salting] // Vysokie tehnologii, fundamentalnye issledovaniya, innovatsii: sbornik statey XVII mezhdunar. nauch.-prakt. konf. "Fundamentalnye i prikladnye issledovaniya, razrabotka i primeneniye vysokikh tehnologiy v promyshlennosti i ekonomike". SPb., SPbGPU, 2014. P. 181-187.

Информация об авторах

Шуманова Мария Вячеславовна – Калининградский государственный технический университет, кафедра пищевых и холодильных машин, аспирант, e-mail: shumanovamaria@mail.ru

Shumanova M.V. – Kaliningrad State Technical University, Department of Food and Refrigeration Machines, Ph.D. Student, e-mail: shumanovamaria@mail.ru

Фатыхов Юрий Адгамович – Калининградский государственный технический университет, кафедра пищевых и холодильных машин, д-р техн. наук, профессор, e-mail: elina@klgtu.ru

Fatykhov Yu.A. – Kaliningrad State Technical University, Department of Food and Refrigeration Machines, Dr of Tech. Sci., Professor, e-mail: elina@klgtu.ru

Шуманов Вячеслав Анатольевич – Калининградский государственный технический университет, кафедра физики, канд. физ.-мат. наук, доцент, e-mail: shumanovamaria@mail.ru

Shumanov V.A. – Kaliningrad State Technical University, Department of Physics, Cand. of Phys.-Math. Sci., Associate Professor, e-mail: shumanovamaria@mail.ru