

## Model matematyczny zmiany barwy papryki podczas procesu sublimacyjnego suszenia

### Streszczenie

W pracy zbadano wpływ warunków sublimacyjnego suszenia i wysycania papryki kwasem cytrynowym na przebieg zmian współrzędnych chromatycznych barwy ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ). Badania przeprowadzono w zakresie temperatury 10-60°C. Na podstawie uzyskanych danych eksperymentalnych opracowano model matematyczny oparty na założeniu, że zmiany jaskrawości, odcienia i nasycenia barwy jako funkcji czasu sublimacyjnego suszenia przebiegają zgodnie z reakcją pierwszego rzędu. Głównym czynnikiem determinującym zmiany jaskrawości, odcienia i nasycenia barwy jest temperatura płyt liofilizatora. Najmniejszą całkowitą zmianą barwy charakteryzował się susz uzyskany w najniższej temperaturze (10°C), natomiast największą susz uzyskany w temperaturze 60°C.

**Słowa kluczowe:** chromatyczne współrzędne barwy ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ), papryka, suszenie sublimacyjne, kwas cytrynowy.

### Wykaz symboli:

$L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ - współrzędne chromatyczne barwy

$L_0^*$ ,  $a_0^*$ ,  $b_0^*$ - współrzędne chromatyczne barwy surowca świeżego

t- czas [min]

$k_0$ - współczynnik proporcjonalności [1/min]

$E_a$ - energia aktywacji [kJ/(mol)]

(MR)- uniwersalna stała gazowa [kJ/(mol K)]

T- temperatura [K]

### Wstęp

Uzyskanie suszu o pożądanej przez konsumentów barwie wymaga stosowania takich parametrów suszenia i sposobu przygotowania surowca, które pozwolą zminimalizować wiele niekorzystnych reakcji (np. rozpad chlorofilu, karotenoidów, nieenzymatyczne brązowienie, utleniania kwasu L- askorbinowego) przyczyniających się do pogarszania tej cechy jakościowej. Nowe możliwości w tym zakresie daje suszenie sublimacyjne, które poprzez usuwanie wilgoci z zamrożonego materiału w próżni pozwala na uzyskanie suszu o barwie zbliżonej do barwy surowca.

## Cel i zakres pracy

Celem pracy było zbadanie wpływu temperatury sublimacyjnego suszenia i wstępnego wysycania papryki kwasem cytrynowym na przebieg zmian chromatycznych współrzędnych barwy ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) jako funkcji czasu sublimacyjnego suszenia. Za cel przyjęto także opracowanie modelu matematycznego zmian wartości tych współrzędnych jako funkcji czasu suszenia. Temperaturę płyt liofilizatora zmieniano w zakresie od 10°C do 60°C.

## Materiał i metody

Do badań użyto papryki odmiany Kier, surowiec rozdrobiono na sześcianny o boku około 5 mm i podzielono na dwie partie. Jedną partię poddano wysycaniu w 2% kwasie cytrynowym, a następnie całość materiału zamrożono do temperatury  $-25^{\circ}\text{C}$ . Proces suszenia przeprowadzono w suszarce sublimacyjnej typu Alpha 1-4, a temperaturę płyt grzejnych zmieniano w zakresie 10 - 60°C, ciśnienie w komorze suszenia utrzymywane było na stałym poziomie 63 Pa. Do oceny barwy surowca, otrzymanego suszu, a także jej przebiegu w procesie suszenia wykorzystano kolorymetr typu Supercolor firmy Braive Instruments. Pomiar barwy wykonano w systemie CIELAB, w układzie współrzędnych barwy  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ . Składowa  $L^*$  oznacza jaskrawość, opisuje ilość światła odbitego od materiału badanego i zawarta jest w granicach: 100- kolor biały, 0-kolor czarny. Współrzędna  $a^*$  oddaje zmiany barwy od zielonej, czyli od -60 do czerwonej +60. Składowa  $b^*$  oddaje zmiany barwy na osi niebieska od -60, żółta do +60.

## Wyniki i dyskusja

Na podstawie uzyskanych danych eksperymentalnych opracowano model matematyczny zmian współrzędnych chromatycznych jako funkcji czasu sublimacyjnego suszenia. W modelu założono, że zmiany współrzędnych chromatycznych przebiegają zgodnie z reakcją pierwszego rzędu.

$$L^* = e^{-k \cdot t} \cdot L_0^*,$$

(1)

$$a^* = e^{-k_a t} \cdot a_0^*,$$

(2)

$$b^* = e^{-k_b t} \cdot b_0^*$$

(3)

Stała szybkości reakcji (k) dla wszystkich współrzędnych chromatycznych została wyznaczona na podstawie równania Arrheniusa:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{(MR) \cdot T}\right)$$

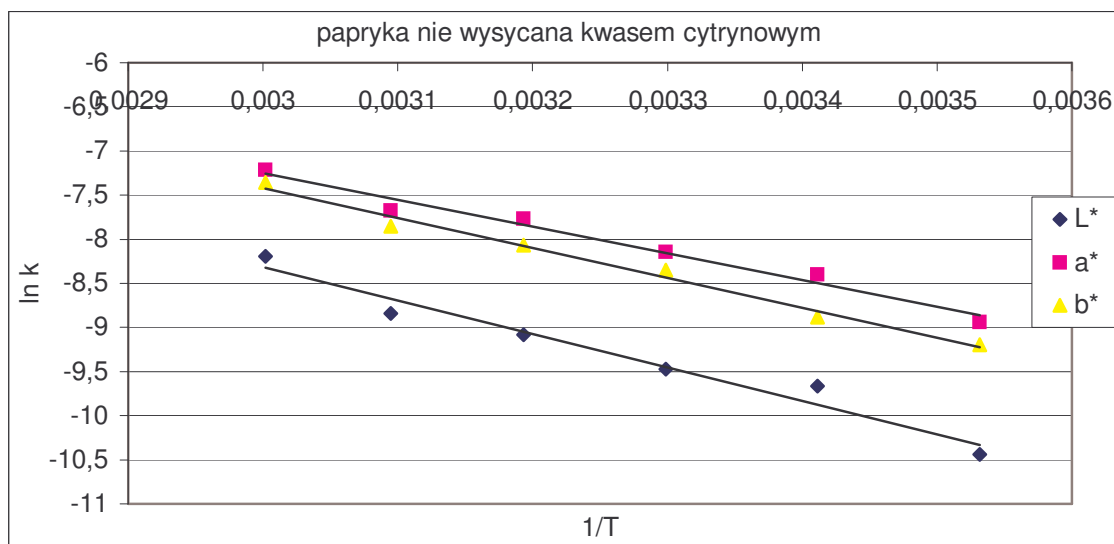
(4)

Stałe  $k_0$  i  $E_a$  zostały wyznaczone za pomocą liniowych równań regresji przedstawionych na rysunkach 1 i 2 wielkości te, dla całego zakresu pomiarowego, zostały zebrane w tabeli 1.

*Tabela 1. Wartości współczynników  $k_0$  i  $E_a$  wyznaczonych na podstawie równania Arrheniusa*

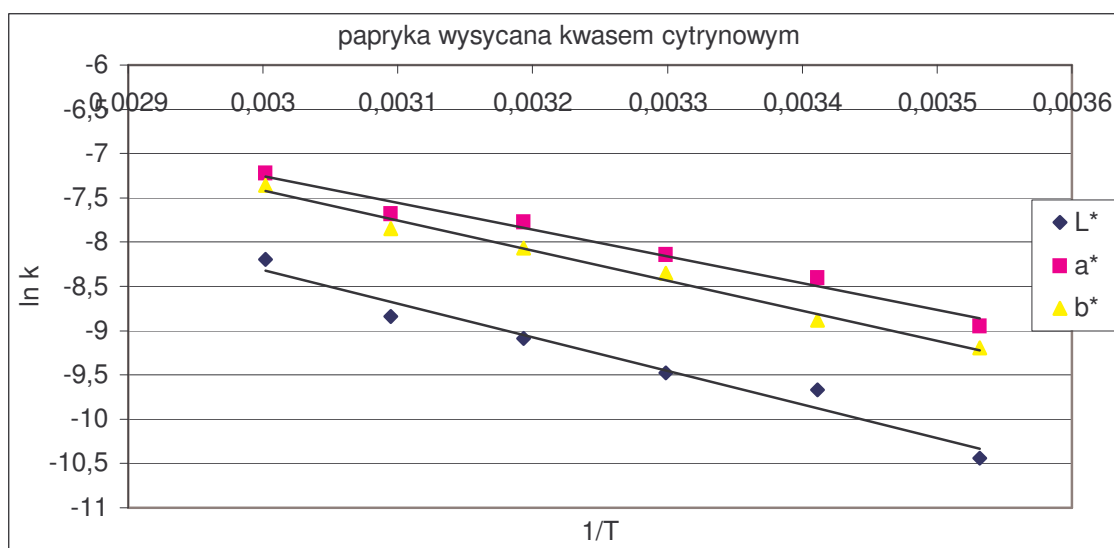
*Tab. 1. Values of  $k_0$  i  $E_a$  coefficients determined on the base of Arrhenius equation.*

| Współrzędne chromatyczne barwy          | $k_0$<br>[1/min] | $E_a$<br>kJ/(mol K) | $R^2$ |
|---|------------------|---------------------|-------|
| L* papryka nie wysycania kw. cytrynowym | 21,73            | 31,56               | 0,966 |
| a* papryka nie wysycania kw. cytrynowym | 6,23             | 25,17               | 0,978 |
| b* papryka nie wysycania kw. cytrynowym | 15,57            | 28,17               | 0,987 |
| L* papryka wysycana kw. cytrynowym      | 263,35           | 36,75               | 0,998 |
| a* papryka wysycana kw. cytrynowym      | 635,30           | 37,67               | 0,992 |
| b* papryka wysycana kw. cytrynowym      | 407,36           | 36,51               | 0,992 |



Rys. 1. Równania regresji służące do wyznaczenia stałych  $k_0$  i  $E_a$  w równaniu Arrheniusa dla papryki nie poddanej obróbce wstępnej

Fig. 1. Regression equation for determination of  $k_0$  and  $E_a$  constants in Arrhenius equation for paprika, not subjected to the pre-treatment.

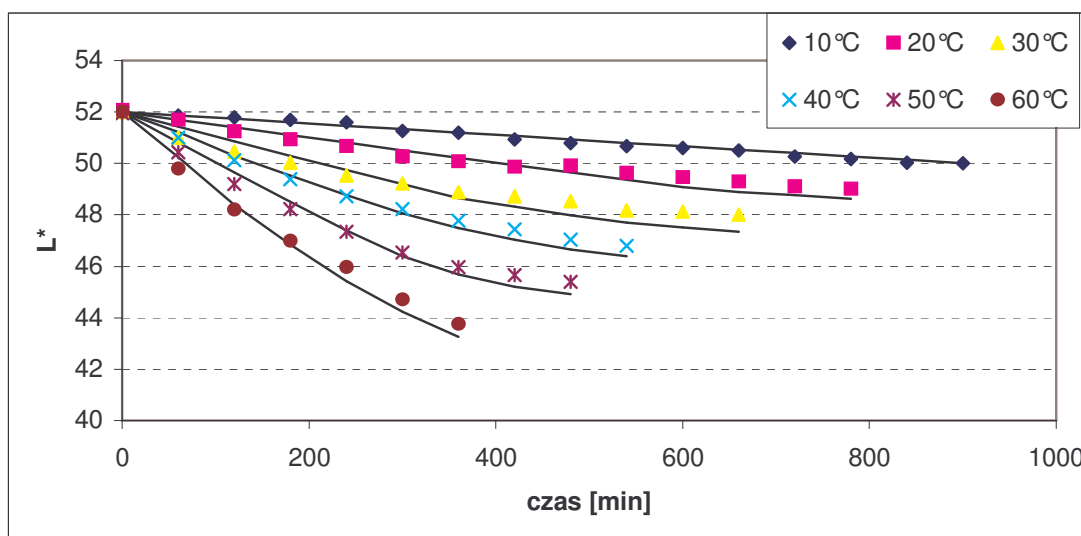


Rys. 2. Równania regresji służące do wyznaczenia stałych  $k_0$  i  $E_a$  w równaniu Arrheniusa dla papryki wysycanej kwasem cytrynowym

Fig. 2. Regression equation for determination of  $k_0$  and  $E_a$  constants in Arrhenius equation for paprika saturated with citric acid.

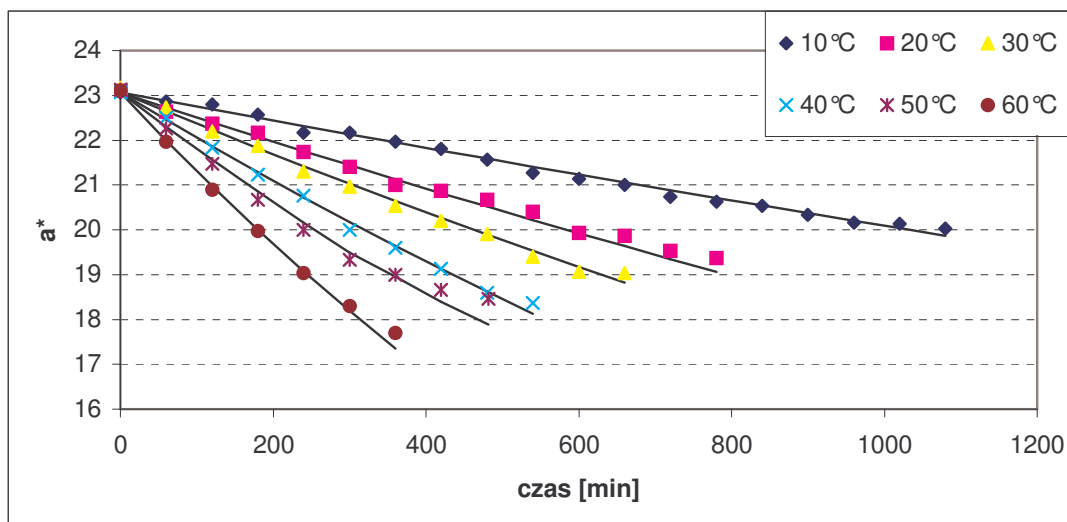
Świeża papryka charakteryzowała się następującymi wartościami współrzędnych chromatycznych:  $L^*=54,2$ ,  $a^*=27,1$  i  $b^*=25,9$ . Wysycanie papryki kwasem cytrynowym powoduje pogorszenie barwy, w

porównaniu z barwą świeżej papryki, o czym świadczy zmniejszenie jaskrawości surowca i wzrost odcienia barwy. Zmiany te (wyrażone w wartościach bezwzględnych) wynoszą odpowiednio:  $\Delta L^*=4,9$ ,  $\Delta a^*=5,8$  i  $\Delta b^*=1,8$ . Zamrażanie surowca spowodowało wzrost jaskrawości barwy ( $L^*$ ) o około 5%, zmniejszenie współczynnika odcienia barwy ( $a^*$ ) o około 14% oraz wzrost współrzędnej nasycenia barwy ( $b^*$ ) o 4%. Stąd wniosek, że po zamrożeniu materiał stał się jaśniejszy od surowca, jego barwa przesunęła się w stronę koloru zielonego (zmniejszenie  $a^*$ ), surowiec stał się bardziej żółty (o czym świadczy wzrost współrzędnej  $b^*$ ).



Rys. 3. Weryfikacja modelu zmian współrzędnej chromatycznej  $L^*$  jako funkcji czasu sublimacyjnego suszenia (papryka wysycana kwasem cytrynowym).

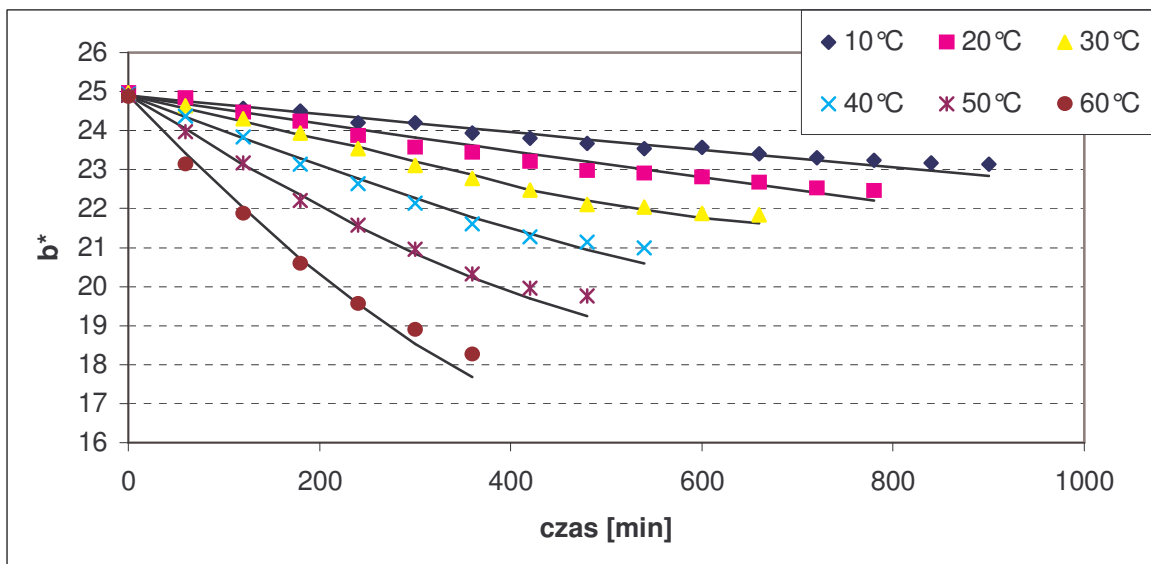
Fig. 3. Model verification of  $L^*$  chromatic coordinate changes in function of freeze drying time (paprika saturated with citric acid).



Rys. 4. Weryfikacja modelu zmian współrzędnej chromatycznej  $a^*$  jako funkcji czasu sublimacyjnego suszenia (papryka nie poddana wysycaniu kwasem cytrynowym).

Fig. 4. Model verification of  $a^*$  chromatic coordinate changes in function of freeze drying time (paprika not subjected to citric acid saturation).

Rysunki 3-5 przedstawiają przykładowe weryfikacje modelu matematycznego i zmian współrzędnych chromatycznych uzyskanych eksperymentalnie podczas sublimacyjnego suszenia papryki. W zakresie temperatury 10-20°C krzywe modelujące zmiany jaskrawości barwy-  $L^*$  (rys. 3) zbliżone są kształtem do linii prostych, natomiast w zakresie temperatury (30-60°C) największe zmiany tej współrzędnej chromatycznej zachodzą na początku trwania procesu sublimacyjnego suszenia i ulegają stopniowemu zahamowaniu, gdy wilgotność materiału osiąga wartość niższą niż 30%.



Rys. 5. Weryfikacja modelu zmian współrzędnej chromatycznej  $b^*$  jako funkcji czasu sublimacyjnego suszenia (papryka wysycana kwasem cytrynowym).

Fig. 5. Model verification of  $b^*$  chromatic coordinate changes in function of freeze drying time (paprika saturated with citric acid).

W całym zakresie pomiarowym krzywe modelujące zmiany współrzędnych  $a^*$  i  $b^*$  (rys. 4 i 5) są zbliżone do linii prostych. Największe błędy modelu, w odniesieniu do danych doświadczalnych, dla wszystkich współrzędnych chromatycznych występują w końcowej fazie suszenia sublimacyjnego, błędy te nie przekraczają jednak 5%.

W celu określenia istotności wpływu temperatury płyt liofilizatora i sposobu przygotowania surowca na końcową wartość współrzędnych chromatycznych przeprowadzono dwuczynnikową analizę wariancji, której wyniki zostały zestawione w tabeli 2.

*Tabela 2 Wyniki analizy istotności wpływu temperatury i sposobu przygotowania surowca na zmianę chromatycznych współrzędnych barwy ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) w suszu z papryki*

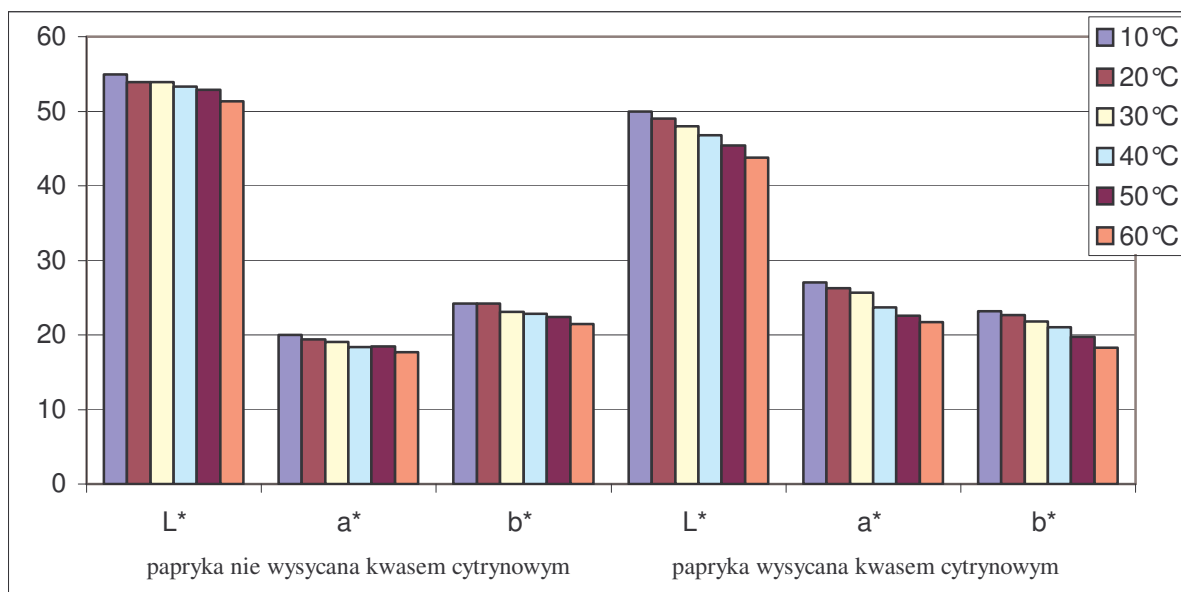
*Tab. 2. Significance of the temperature and raw material saturation mode influence on colour chromatic coordinates changes ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) in dried paprika. Analysis results.*

| Źródło wariancji        | SS      | df | MS      | F       | Wartość- p | Test F<br>$\alpha=0,05$ |
|-------------------------|---------|----|---------|---------|------------|-------------------------|
| <b><math>L^*</math></b> |         |    |         |         |            |                         |
| Temperatura             | 92,7222 | 5  | 18,5444 | 3034,55 | 0          | 2,62065                 |
| Wysycanie               | 345,96  | 1  | 345,96  | 56611,6 | 0          | 4,25968                 |
| Interakcja              | 10,3167 | 5  | 2,06333 | 337,636 | 0          | 2,62065                 |
| <b><math>a^*</math></b> |         |    |         |         |            |                         |
| Temperatura             | 64,3567 | 5  | 12,8713 | 1930,7  | 0          | 2,62065                 |
| Wysycanie               | 290,134 | 1  | 290,134 | 43520,2 | 0          | 4,25968                 |
| Interakcja              | 13,9889 | 5  | 2,79778 | 419,667 | 0          | 2,62065                 |
| <b><math>b^*</math></b> |         |    |         |         |            |                         |
| Temperatura             | 62,5347 | 5  | 12,5069 | 1801    | 0          | 2,62065                 |
| Wysycanie               | 33,4469 | 1  | 33,4469 | 4816,36 | 0          | 4,25968                 |
| Interakcja              | 5,12806 | 5  | 1,02561 | 147,688 | 0          | 2,62065                 |

Obie rozważane zmienne niezależne w istotny sposób, na poziomie istotności  $\alpha=0,05$ , wpływają na wartość współrzędnych chromatycznych. Istotna jest także interakcja tych zmiennych lecz we wszystkich przypadkach wyjaśnia ona niewielki procent zmienności.

Głównym czynnikiem determinującym zmianę jaskrawości, odcienia i nasycenia barwy, zarówno dla papryki wysycanej, jak i nie poddanej temu zabiegowi wstępnemu, jest temperatura płyt liofilizatora. Wzrost temperatury w zakresie od 10 do 60°C przyczynia się do zmniejszenia wartości współrzędnej  $L^*$ . Zmiany jaskrawości suszu w porównaniu z surowcem, w zależności od temperatury płyt, wynoszą odpowiednio: 3% dla temperatury 10°C, 5% - 20°C, 5% - 30°C, 6% - 40°C, 7% - 50°C i 10% - 60°C. Zmiany odcienia barwy suszu w porównaniu z surowcem po zamrożeniu są większe, niż zmiany współrzędnej  $L^*$  i w zależności od temperatury płyt wynoszą odpowiednio: 13% dla temperatury 10°C, 16% - 20°C, 18% - 30°C, 20% - 40°C, 20% - 50°C i 23% - 60°C. Susz uzyskany w temperaturze 10°C charakteryzował się 10% zmniejszeniem współrzędnej barwy  $b^*$  w stosunku do surowca, natomiast w przypadku suszu uzyskanego w temperaturze 60°C zmiany te wynosiły 20%. Wartości chromatycznych współrzędnych barwy w suszu z papryki dla wszystkich rozważanych zmiennych niezależnych zostały przedstawione na rysunku 6.





Rys. 6. Porównanie wpływu temperatury i sposobu wysycania surowca na końcową wartość chromatycznych współrzędnych barwy w suszu z papryki

Fig. 6. Comparison of temperature and raw material saturation mode influence on final value of colour chromatic coordinates in dried paprika

## WNIOSKI

Opracowany model matematyczny zmian barwy jako funkcji czasu sublimacyjnego suszenia papryki w zróżnicowanych warunkach procesu został zweryfikowany, gdyż dane doświadczalne w większości przypadków są tożsame z obliczonymi przy użyciu modelu. Błędy modelu w całym zakresie pomiarowym nie przekraczają 5%.

Temperatura i wysycanie surowca kwasem cytrynowym w istotny sposób (na poziomie istotności  $\alpha=0,05$ ) wpływają na wartość wszystkich współrzędnych chromatycznych barwy suszu z papryki. Głównym czynnikiem determinującym zmiany barwy produktu jest wysycanie papryki kwasem cytrynowym.

Wzrost temperatury płyt liofilizatora w zakresie od 10°C do 60°C wpływa niekorzystnie na wartość wszystkich współrzędnych chromatycznych. Najbardziej pożądaną barwą charakteryzuje się susz uzyskany w najniższej temperaturze - 10°C nie poddany procesowi wysycania kwasem cytrynowym.

## **Bibliografia**

Avila I., Silva C. 1999. Modeling kinetics of thermal degradation of colour in peach puree. *Journal of Food Engineering*, 39, s. 161-166.

Barriero J., Milano M., Sandoval A. 1997. Kinetics of colour change of double concentrated tomato paste during thermal treatment. *Journal of Food Engineering*, 33, s. 359-371.

Chua K., Mujumdar A., Chou S., Hawlader M., Ho J. 2000. Convective drying of banana, guava and potato pieces: effect of cyclical variation of air temperature on drying kinetics and color change. *Drying Technology*, 18(4&5), s. 907-936.

## **Mathematical model of colour change of paprika during lyophilization process**

### **Summary**

In the present work the influence of lyophilization conditions and saturation of paprika with citric acid on changes of chromatic co-ordinates of colour ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) were examined. The tests were carried out at a temperature ranging from 10°C to 60°C. Based on the experimental data obtained, a mathematical model was constructed based on the assumption that the changes of colour brightness, shade and saturation in the lyophilization time function occur following the first-order reaction. The main factor determining colour brightness, shade and saturation is the temperature of lyophilizing cabinet plates. The smallest of total colour change was characteristic for dried material obtained in the lowest temperature (10°C), whereas the greatest change was characteristic of the dried material obtained at the temperature of 60°C.

**Key words:** chromatic colour co-ordinates ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ), paprika, lyophilization, citric acid