

Π.4.2 Έκθεση 2ης πιλοτικής *in situ* παραγωγής αποξηραμένων προϊόντων με τη μέθοδο λυοφιλίωσης (M28)

Έκθεση 2ης πιλοτικής *in situ* παραγωγής αποξηραμένων προϊόντων με τη μέθοδο λυοφιλίωσης: Φεβρουάριος 2025

Υλοποιημένα	Διεξαγωγή από τους παραγωγικούς φορείς της ΕΟ της 2 ^{ης} πιλοτικής <i>in situ</i> παραγωγής αποξηραμένων προϊόντων με τη μέθοδο λυοφιλίωσης με βάση το τελικό πρωτόκολλο (Π2.2). Συγκεκριμένα η εφαρμογή του πρωτοκόλλου έγινε σε προϊόντα (μελιτζάνα, πιπεριά, ελιά, στέβια, κρίταμο) παραγωγής των μελών της ΕΟ. Εκτίμηση της αποτελεσματικότητας του πρωτοκόλλου παραγωγής έγινε με μετρήσεις υγρασίας και ενεργότητας νερού (aw).
Χρονικές παρεκκλίσεις	Καμιά
Τεχνικές παρεκκλίσεις	Καμιά

Ιστορικό αρχείου

#	Ημ/νία	Περιγραφή αλλαγών
1	18/2/2025	Έκθεση 2ης πιλοτικής <i>in situ</i> παραγωγής αποξηραμένων προϊόντων με τη μέθοδο λυοφιλίωσης

Συντάκτες: Δρ. Μιλτιάδης Χριστόπουλος, Δρ Γεωργία Ουζουνίδου

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή	4
2	Υλικά και μέθοδοι.....	8
2.1	Φυτικό υλικό, πειραματικό σχέδιο και εφαρμογή μεθόδου λυοφιλίωσης	8
2.2	Υγρασία προϊόντων.....	9
2.3	Ενεργότητα νερού (aw) προϊόντων	9
2.4	Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων	9
3	Αποτελέσματα	10
3.1	Υγρασία προϊόντων.....	10
3.2	Ενεργότητα νερού (aw) προϊόντων	17
4	Συμπεράσματα	26
5	Παράρτημα φωτογραφιών.....	27
6	Βιβλιογραφία.....	33

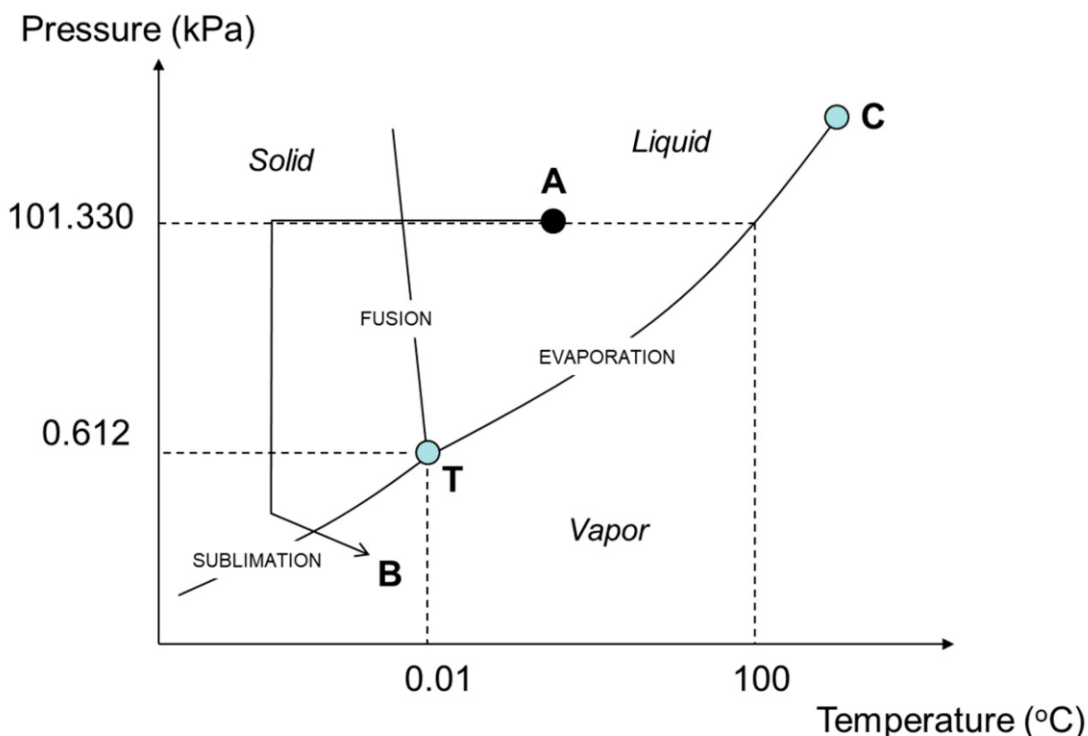
Συντομογραφίες

ΑΟΑ: Association of Official Agricultural Chemists, h: ώρα(ες). Tc: θερμοκρασία
κατάρρευσης, Tg: θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, ΕΕ: ενότητα εργασίας, aw:
ενεργότητα νερού

1 Εισαγωγή

Η ξήρανση (αφυδάτωση) είναι μια αρχαία διαδικασία που χρησιμοποιείται για τη συντήρηση των τροφίμων. Η συμβατική ξήρανση (Θερμική) προσφέρει αφυδατωμένα προϊόντα που μπορούν να έχουν παρατεταμένη διάρκεια ζωής. Όμως, η ποιότητα ενός συμβατικά αποξηραμένου προϊόντος μειώνεται δραστικά από εκείνη του αρχικού νωπού τρόφιμου. Η λυοφιλίωση βασίζεται στην αφυδάτωση μέσω εξάχνωσης ενός κατεψυγμένου προϊόντος. Λόγω της απουσίας νερού στην υγρή μορφή και των χαμηλών θερμοκρασιών που απαιτούνται για τη διαδικασία, διακόπτονται οι περισσότερες χημικές-βιοχημικές και μικροβιολογικές επιδράσεις με αποτέλεσμα να προκύπτει ένα τελικό προϊόν εξαιρετικής ποιότητας (Bhatta et al., 2020, Duan et al., 2016, Ratti, 2001).

Το νερό υπάρχει σε τρεις διαφορετικές καταστάσεις: στερεό, υγρό ή αέριο (ατμός). Το σχήμα 1 παρουσιάζει το διάγραμμα φάσης του νερού (πίεση έναντι θερμοκρασίας), όπου οι γραμμές καμπύλης δείχνουν το πέρασμα από στερεό σε ατμό (εξάχνωση), από υγρό σε ατμό (εξάτμιση) ή από στερεό σε υγρό (σύντηξη). Το σημείο T στο σχήμα 1 αντιπροσωπεύει το τριπλό σημείο του νερού (στους 0,01 °C και 0,612 kPa) όπου συνυπάρχουν οι τρεις φάσεις (υγρό, ατμός, στερεό) και το σημείο C είναι το κρίσιμο σημείο του νερού (374 °C και 22060 kPa). Η λυοφιλίωση χρησιμοποιεί το φαινόμενο της εξάχνωσης (σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 0,01 °C και πιέσεις υδρατμών κάτω από 0,612 kPa). Στο σχήμα 1, ένα προϊόν που πρόκειται να λυοφιλωθεί θα ακολουθήσει τη διαδρομή από το Α στο σημείο Β (δηλαδή, το προϊόν θα πρέπει πρώτα να καταψυχθεί μειώνοντας τη θερμοκρασία του και μετά η πίεση των υδρατμών θα πρέπει να μειωθεί κάτω από την πίεση που αντιστοιχεί στο τριπλό σημείο και τέλος θα πρέπει να παρέχεται κάποια θερμότητα για να βοηθήσει τον πάγο να μετατραπεί σε ατμό με εξάχνωση) (Bhatta et al., 2020).



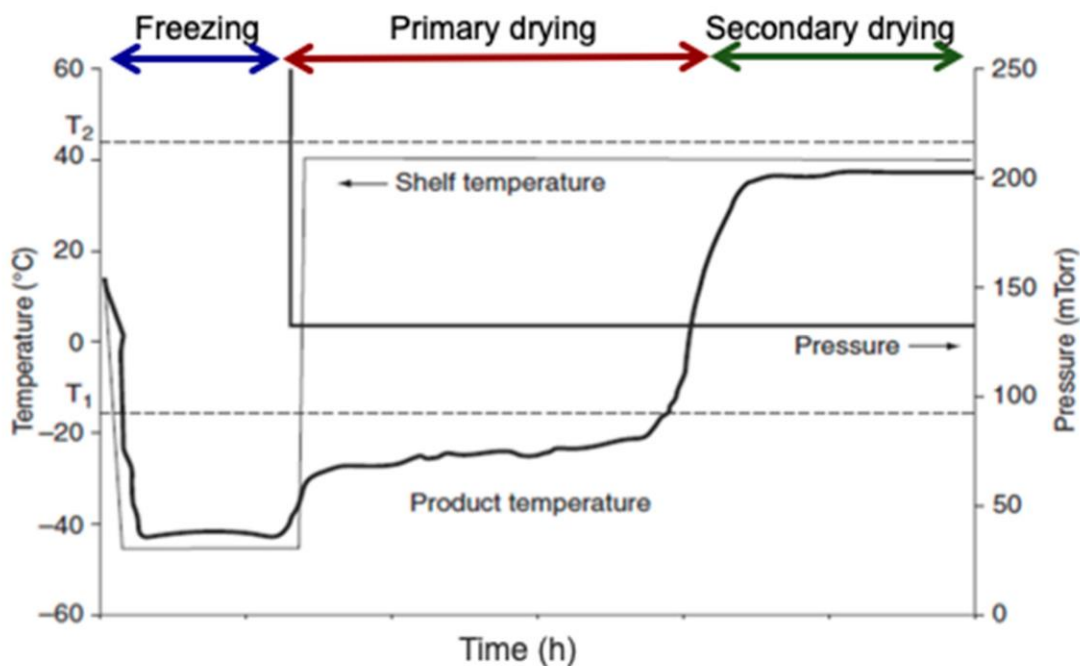
Σχήμα 1. Διάγραμμα φάσεων νερού (T: τριπλό σημείο νερού, C: κρίσιμο σημείο νερού). Το "A" αντιπροσωπεύει το σημείο εκκίνησης πριν από την λυοφιλίωση (ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία περιβάλλοντος), ενώ το "B", τις επιθυμητές τελικές συνθήκες κατά την εξάχνωση (κάτω από το τριπλό σημείο T) [Από: (Bhatta et al., 2020)].

Κατά τη διαδικασία λυοφιλίωσης, η απομάκρυνση του νερού στερεάς κατάστασης (πάγος) πραγματοποιείται σε τρία στάδια: (α) κατάψυξη, όπου το δείγμα πρέπει να καταψυχθεί πλήρως. β) πρωτογενής (κυρίως) ξήρανση, όταν ο πάγος εξαχνώνεται, συνήθως σε υποατμοσφαιρική πίεση και (γ) δευτερεύουσα (τελική) ξήρανση, όταν το υπόλοιπο μη παγωμένο/δεσμευμένο νερό εκροφάται από το ξηρότερο πλέγμα (matrix) τροφίμων.

Η κατάψυξη είναι το πρώτο βήμα διαχωρισμού στη διαδικασία λυοφιλίωσης, η οποία στερεοποιεί τα συστατικά των ιστών. Ο ρυθμός κατάψυξης είναι σημαντικός για το σχηματισμό και το μέγεθος των κρυστάλλων πάγου - αργός ρυθμός κατάψυξης σχηματίζοντας μεγαλύτερους κρυστάλλους πάγου και αντίστροφα. Κατά συνέπεια, το μέγεθος των κρυστάλλων επηρεάζει τον ρυθμό ξήρανσης, όπου οι μεγάλοι κρύσταλλοι πάγου είναι ευκολότερο να εξαχνωθούν και ως εκ τούτου αυξάνουν τον ρυθμό της πρωτογενούς ξήρανσης (Bhandari et al., 2013).

Στην αρχική ξήρανση, εφαρμόζεται ένα κενό και η θερμοκρασία του ραφίου αυξάνεται για να ξεκινήσει η εξάχνωση, έτσι ώστε η θερμοκρασία του προϊόντος να είναι 2–3 °C κάτω από

τη θερμοκρασία κατάρρευσης T_c (Patel et al., 2010, Tang and Pikal, 2004). Η θερμοκρασία κατάρρευσης είναι η θερμοκρασία πάνω από την οποία το προϊόν έχει τον κίνδυνο να χάσει τη μακροσκοπική του δομή κατά τη διαδικασία λυοφιλίωσης. Η T_c θα μπορούσε να προσδιοριστεί με ένα μικροσκόπιο λυοφιλίωσης, αλλά μπορεί επίσης να εκτιμηθεί από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η T_c θα μπορούσε να είναι 2 °C έως 20 °C υψηλότερη από την T_g , ανάλογα κυρίως με τη σύσταση του δείγματος (Roos and Drusch, 2015). Ωστόσο, πολύ συντηρητικές προβλέψεις της T_c μπορεί να οδηγήσουν σε πολύ μεγαλύτερη χρονικά διαδικασία λυοφιλίωσης, επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο σε κρίσιμες περιπτώσεις όταν το δείγμα είναι δύσκολο λυοφιλιωθεί. Το Σχήμα 2 απεικονίζει το τυπικό προφίλ θερμοκρασίας ενός προϊόντος κατά τη διάρκεια κάθε σταδίου της διαδικασίας λυοφιλίωσης, όπου μπορεί να παρατηρηθεί ότι κατά την αρχική ξήρανση η θερμοκρασία του προϊόντος πρέπει να είναι κάτω από τη θερμοκρασία κατάρρευσης (που αναπαρίσταται ως διακεκομμένη γραμμή T_1 στο Σχήμα 2).



Σχήμα 2. Προφίλ θερμοκρασίας του προϊόντος κατά τη διάρκεια της διαδικασίας λυοφιλίωσης, όπου T_1 (διακεκομμένη γραμμή) είναι η θερμοκρασία κατάρρευσης και T_2 (διακεκομμένη γραμμή) είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης των ξηρών στερεών [Από: (Bhatta et al., 2020)]

Η δευτερεύουσα ξήρανση ξεκινά όταν η εξάχνωση λαμβάνει ακόμα χώρα, καθώς αποτελεί αργό μέρος της διαδικασίας λυοφιλίωσης, η οποία μπορεί να χρειαστεί τουλάχιστον 30% περισσότερο χρόνο για να ολοκληρωθεί από το τέλος της εξάχνωσης. Αυτό το τελευταίο βήμα

θα μπορούσε να εκτελεστεί σε αυξημένη θερμοκρασία ραφίου για να αφαιρεθεί πιο αποτελεσματικά το υπόλοιπο μη παγωμένο ή δεσμευμένο νερό με εκρόφηση, αλλά χαμηλότερη από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης των ξηρών στερεών (που παρουσιάζεται ως διακεκομμένη γραμμή T2 στο Σχήμα 2). Ωστόσο, είναι δύσκολο να προσδιοριστεί το τελικό σημείο της πρωτογενούς ξήρανσης ή η έναρξη της δευτερογενούς φάσης ξήρανσης. Εάν η θερμοκρασία αυξηθεί πριν εξαχνωθεί όλος ο πάγος (τελικό σημείο της αρχικής φάσης ξήρανσης), θα μπορούσε να οδηγήσει σε κατάρρευση του προϊόντος και υποβάθμισης της ποιότητας του.

Στην παρούσα έκθεση συμπεριλαμβάνονται της 2^{ης} πιλοτικής *in situ* παραγωγής αποξηραμένων προϊόντων με τη μέθοδο λυοφιλίωσης με βάση το τελικό πρωτόκολλο (Π2.2). Συγκεκριμένα η εφαρμογή του πρωτοκόλλου έγινε σε προϊόντα (μελιτζάνα, πιπεριά, ελιά, στέβια, κρίταμο) παραγωγής των μελών της ΕΟ. Εκτίμηση της αποτελεσματικότητας του πρωτοκόλλου παραγωγής έγινε με μετρήσεις υγρασίας και ενεργότητας νερού (aw)..

2 Υλικά και μέθοδοι

2.1 Φυτικό υλικό, πειραματικό σχέδιο και εφαρμογή μεθόδου λυοφιλίωσης

Η 2η πιλοτική in situ παραγωγή αποξηραμένων προϊόντων με τη μέθοδο της λυοφιλίωσης διενεργήθηκε σε πρώτες ύλες – προϊόντα μελιτζάνας (νωπή), πιπεριάς (νωπή), ελιάς (επεξεργασμένη) των φορέων ΚΟΖΑΤ και ΞΕΝΟΣ, στέβια (νωπή) του φορέα ΑΓΡΟΤΙΚΟΣ ΣΥΝΕΤΑΙΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΒΙΑ ΕΛΛΑΣ, και κρίταμο (νωπό) του φορέα αθηΝΕΑ. Εφαρμόστηκαν, ξεχωριστά για κάθε προϊόν, οι διαδικασίες που προβλέπονταν στο Τελικό πρωτοκόλλο (Π2.2) όπως αποτυπώνονται συγκεκριμένα παρακάτω:

Α) Προ-κατεργασία πρώτης ύλης:

- 1) Παραλαβή νωπής πρώτης ύλης
- 2) Τεμαχισμός νωπής πρώτης ύλης ως εξής:

Προϊόν	Μορφή τεμαχισμού
Μελιτζάνα νωπή	Κύβοι 1 cm
Πιπεριά νωπή	Τετράγωνα 1 cm
Ελιά επεξεργασμένη	Εκπυρνημένοι δακτύλιοι πάχους 0,5 cm
Στέβια νωπή	Μεμονωμένα φύλλα
Κρίταμο νωπό	Κλαδίσκοι 1 cm μήκος

- 3) Άμεση κατάψυξη (-20° C) των τεμαχίων

Β) Προ-εργασίες άμεσα πριν την έναρξη της λυοφιλίωσης και θεωρητικοί υπολογισμοί χρόνου λυοφιλίωσης:

- 1) Εξαγωγή από την κατάψυξη ποσότητας 1 kg τεμαχισμένης πρώτης ύλης (παρτίδα)
- 2) Από την παρτίδα κρατήθηκαν περίπου 10 g και μετρήθηκε η αρχική ενεργότητα νερού (aw) της νωπής πρώτης ύλης

Γ) Λυοφιλίωση:

- 1) Αμέσως μετά την έξοδο από την κατάψυξη η νωπή τεμαχισμένη πρώτη ύλη τοποθετήθηκε στη συσκευή λυοφιλίωσης:

Συσκευή (Model ModulyoD – 5L, Thermo Electron Corporation, UK) συνδεδεμένη με αντλία κενού (Model RV12, Edwards, UK).

- 2) Έναρξη της διαδικασίας με βάση τις οδηγίες του κατασκευαστή της συσκευής:

Λειτουργία του συστήματος για όλες τις δοκιμές σε σταθερή πίεση θαλάμου στα 0,2 mbar, θερμοκρασία συμπυκνωτή -55° C, χωρίς ρύθμιση θερμοκρασίας ραφιών.

3) Ως χρόνος λυοφιλίωσης σε συσκευή με μη θερμαινόμενα ράφια επιλέχθηκε:

- 48 ώρες επειδή η αρχική a_w της νωπής πρώτης ύλης ήταν > 0.90

4) Μετά το πέρας του χρόνου λυοφιλίωσης τα αποξηραμένα τελικά προϊόντα βγήκαν από τη συσκευή και ελέγχθηκε η τελική τους a_w

5) Η τελική a_w ήταν $< 0,40$, όριο το οποίο δεν απαιτεί περαιτέρω ξήρανση.

Στα πλαίσια των δοκιμών και στην ίδια παρτίδα νωπής πρώτης ύλης έγινε θερμική αποξήρανση ώστε να γίνει σύγκριση στους 40° C για 48 ώρες με ροή αέρα 10 m³/h.

2.2 Υγρασία προϊόντων

Η πραγματική υγρασία των νωπών ή/και αποξηραμένων προϊόντων μετρήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο AOAC 925.40-1925 (AOAC, 2015). Συγκεκριμένα για κάθε δείγμα ζυγίστηκαν περίπου 10 g τεμαχισμένων προϊόντων και αποξηράθηκαν σε φούρνο στους 60° C για 1 d. Έπειτα το δείγμα τοποθετήθηκε σε πυραντήριο στους 105° C για 3 h και με ζύγιση υπολογίστηκε η περιεκτικότητα του προϊόντος σε νερό η οποία εκφράστηκε ως εκατοστιαία περιεκτικότητα (% w/w).

2.3 Ενεργότητα νερού (a_w) προϊόντων

Η ενεργότητα νερού (a_w) των νωπών ή/και αποξηραμένων προϊόντων μετρήθηκε με συσκευή συνεχούς καταγραφής θερμοκρασίας-υγρασίας HygroPalm (model HP23-AW, Rotronic AG, DE). Συγκεκριμένα για κάθε δείγμα, ποσότητα 1-2 g τεμαχισμένων προϊόντων τοποθετούταν στο θάλαμο της συσκευής όπου παρέμενε για το αναγκαίο χρονικό διάστημα (5-7 min) εξισορρόπησης της υγρασίας και λήψη της τιμής a_w .

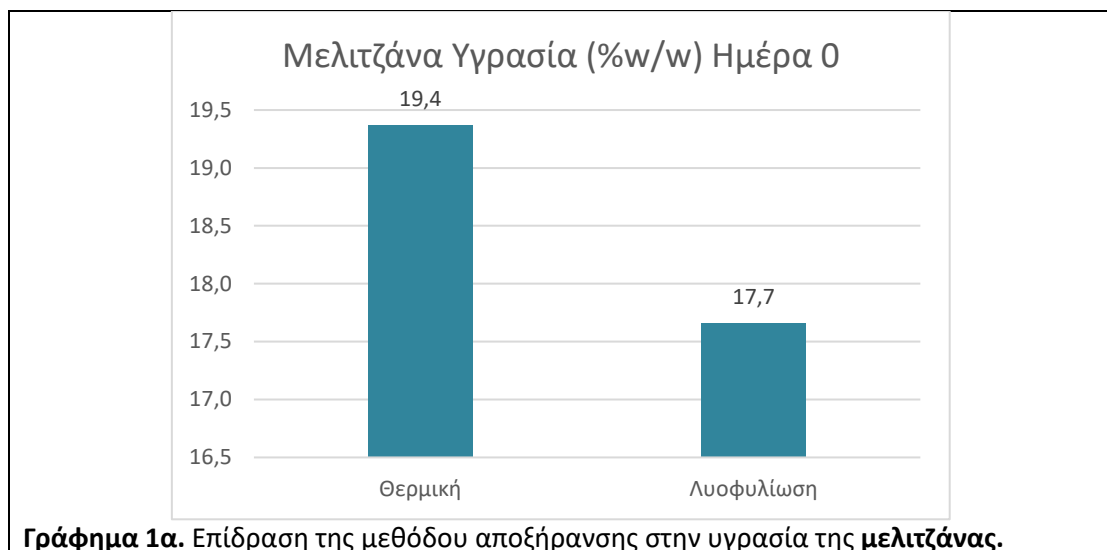
2.4 Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων

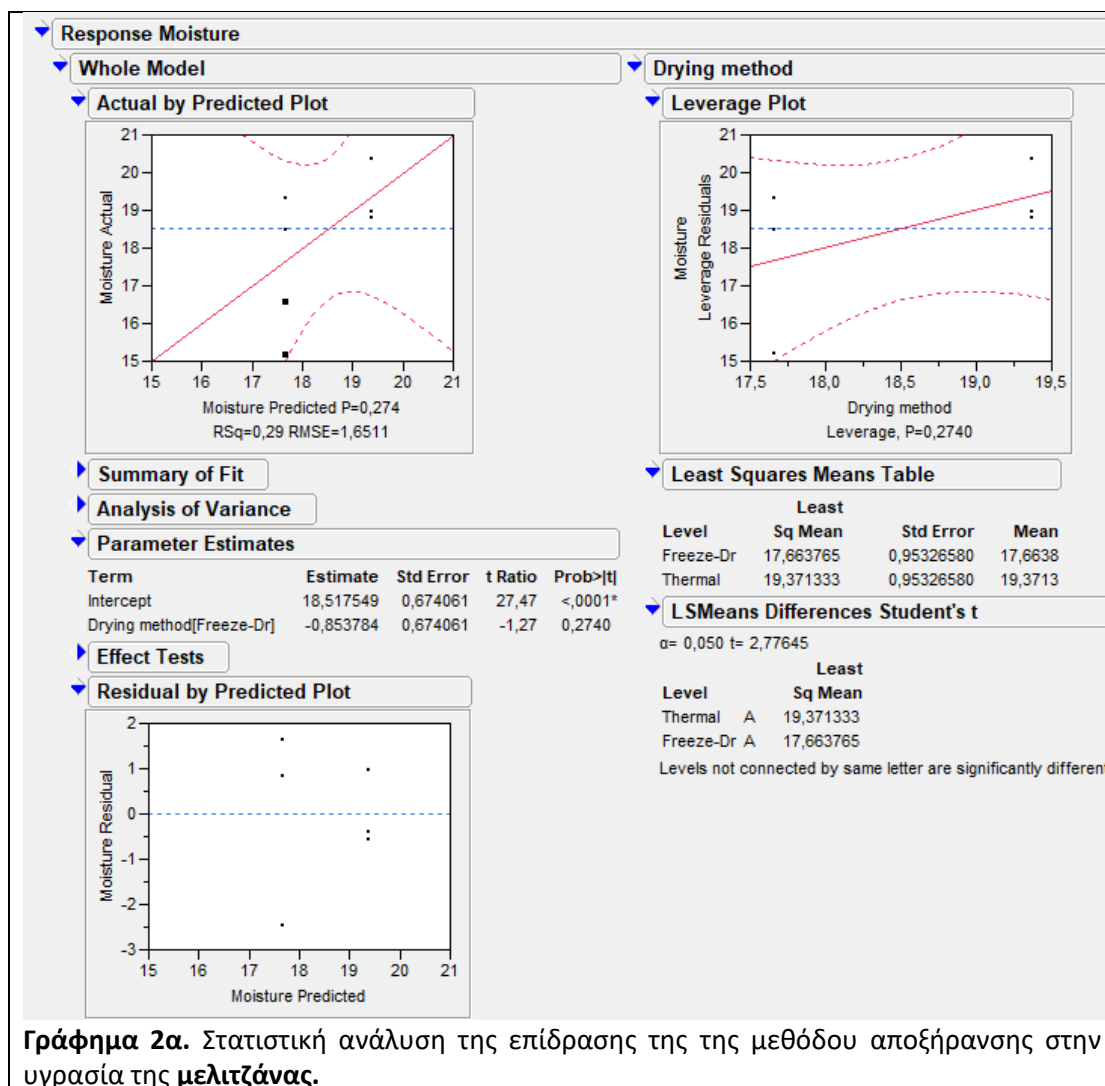
Η επίδραση του παράγοντα (μέθοδος αποξήρανσης) για κάθε είδος πρώτης ύλης επί των χαρακτηριστικών που εξετάστηκαν εκτιμήθηκε με μόνο-παραγοντική ανάλυση της διασποράς (ANOVA). Οι συγκρίσεις των μέσων έγιναν με βάση τη μέθοδο Student's test. Όλες οι στατιστικές αναλύσεις έγιναν με το λογισμικό JMP 7.0.1 (SAS Institute, Cary, NC, USA).

3 Αποτελέσματα

3.1 Υγρασία προϊόντων

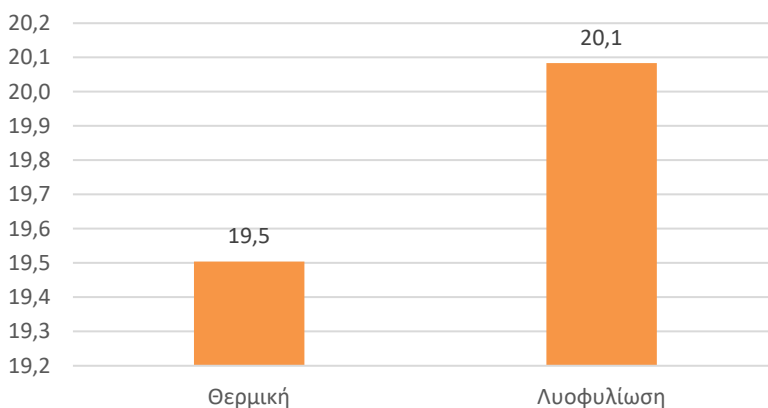
Τα αποτελέσματα υγρασία στα δείγματα **μελιτζάνας** παρουσιάζονται στα παρακάτω γραφήματα.



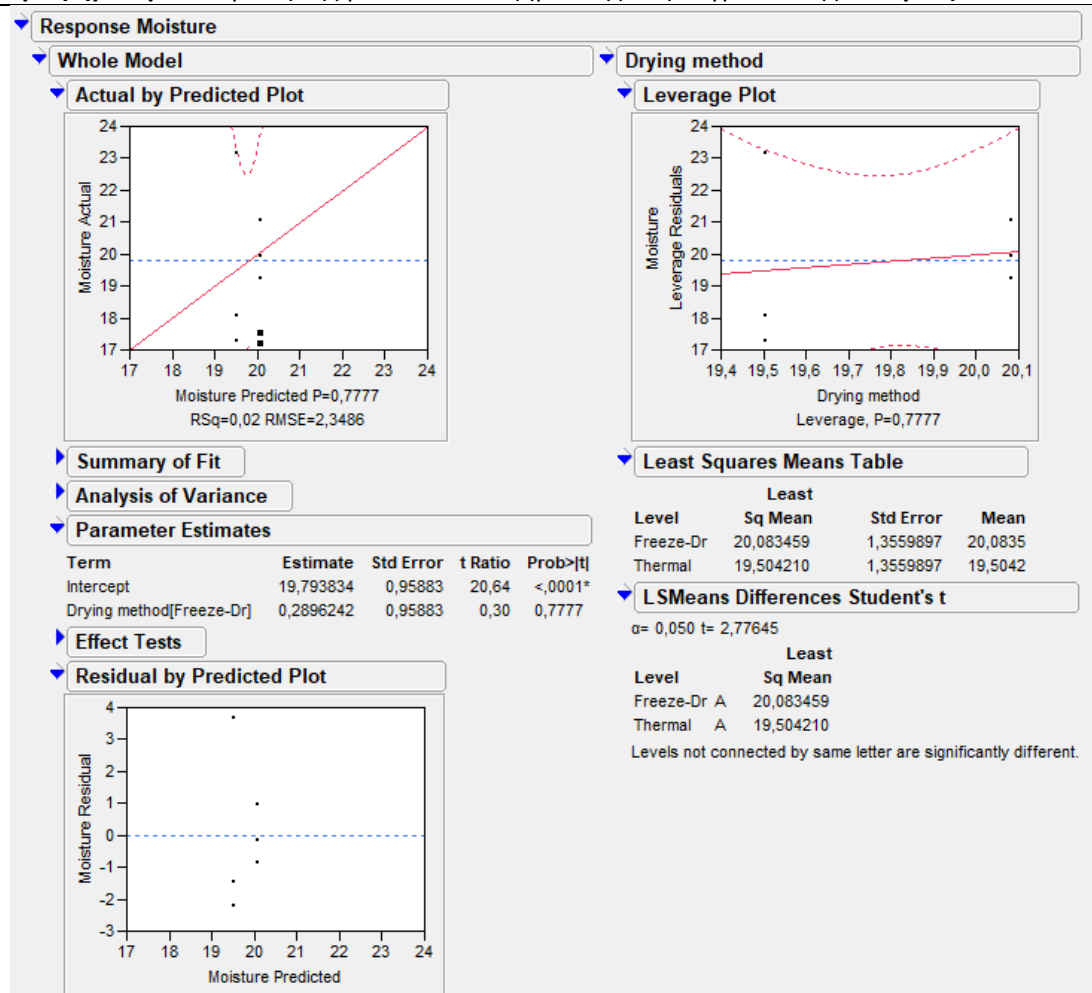


Τα αποτελέσματα υγρασίας στα δείγματα **πιπεριάς** παρουσιάζονται στα παρακάτω γραφήματα.

Πιπεριά Υγρασία (%w/w) Ημέρα 0

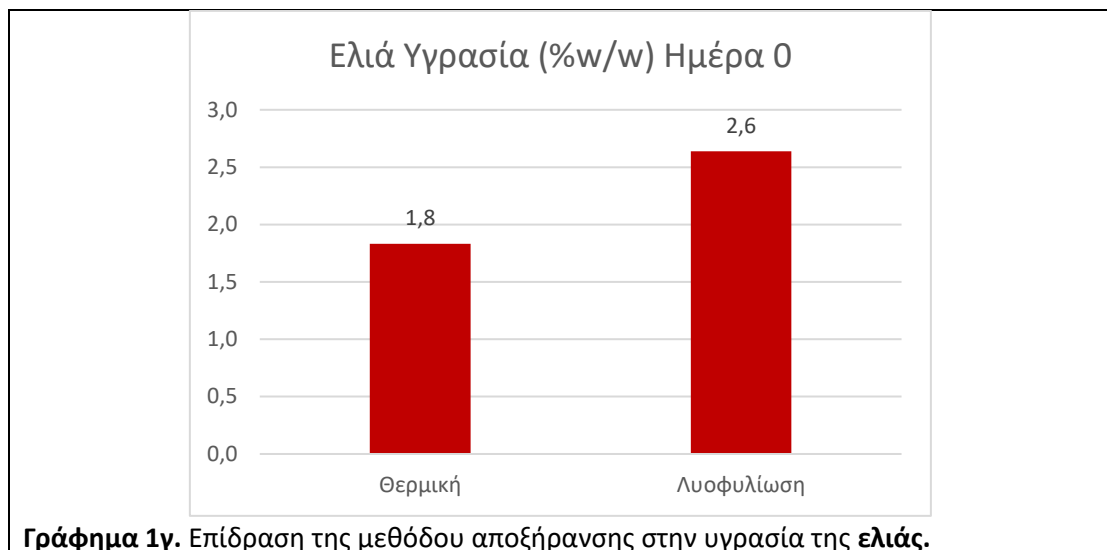


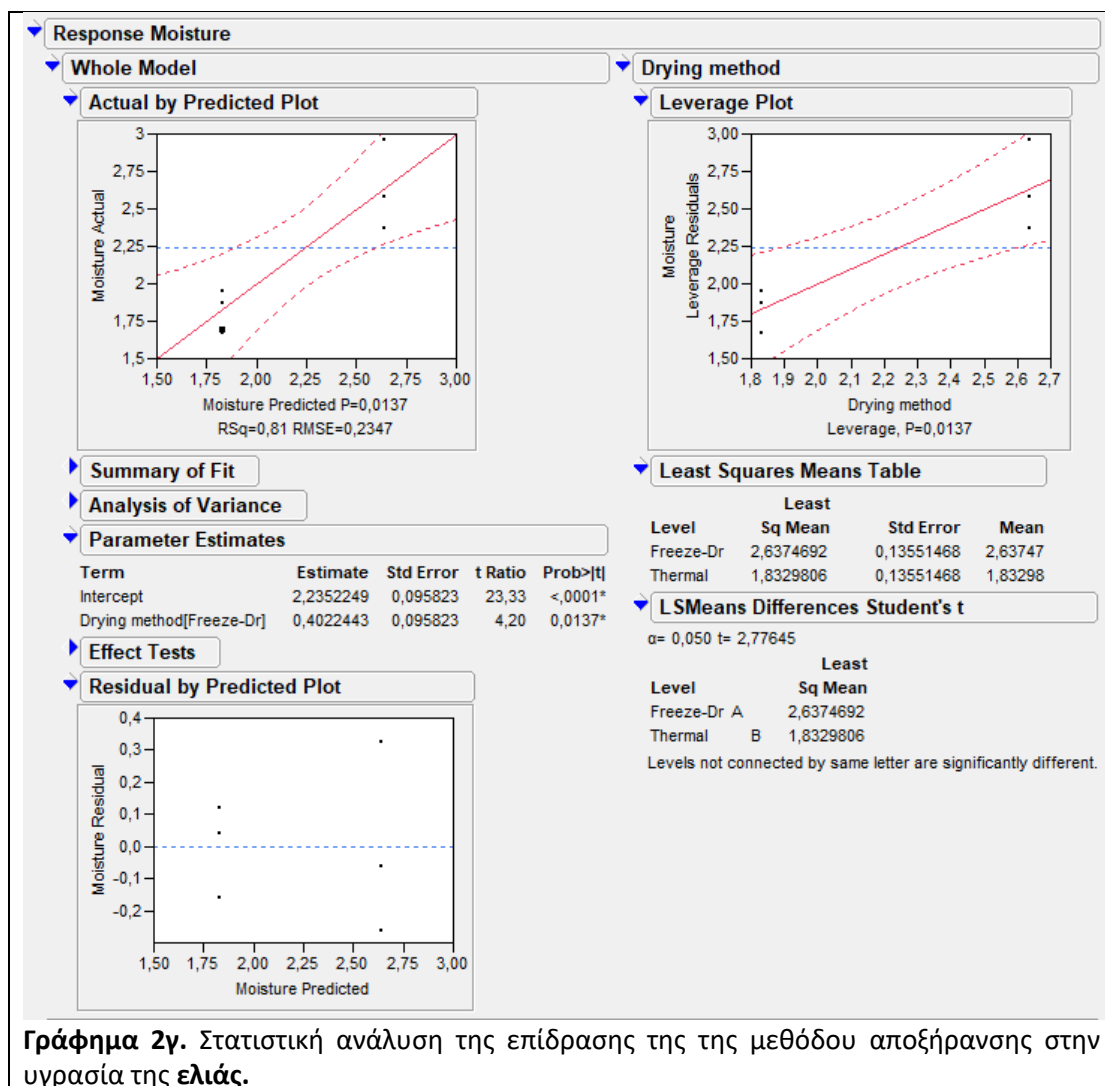
Γράφημα 1β. Επίδραση της μεθόδου αποξήρανσης στην υγρασία της πιπεριάς.



Γράφημα 2β. Στατιστική ανάλυση της επίδρασης της της μεθόδου αποξήρανσης στην υγρασία της πιπεριάς.

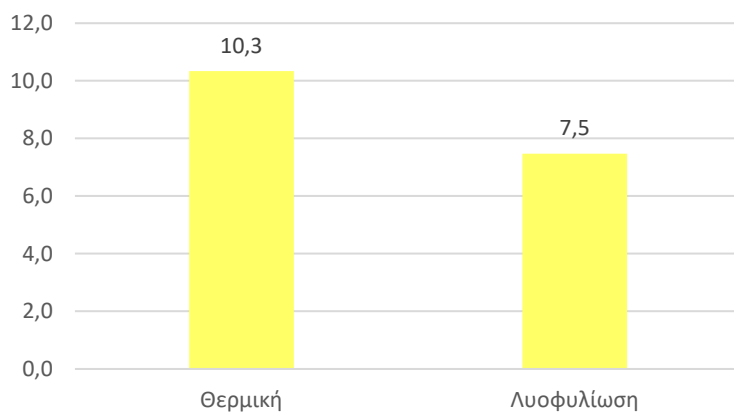
Τα αποτελέσματα υγρασίας στα δείγματα **ελιάς** παρουσιάζονται στα παρακάτω γραφήματα.



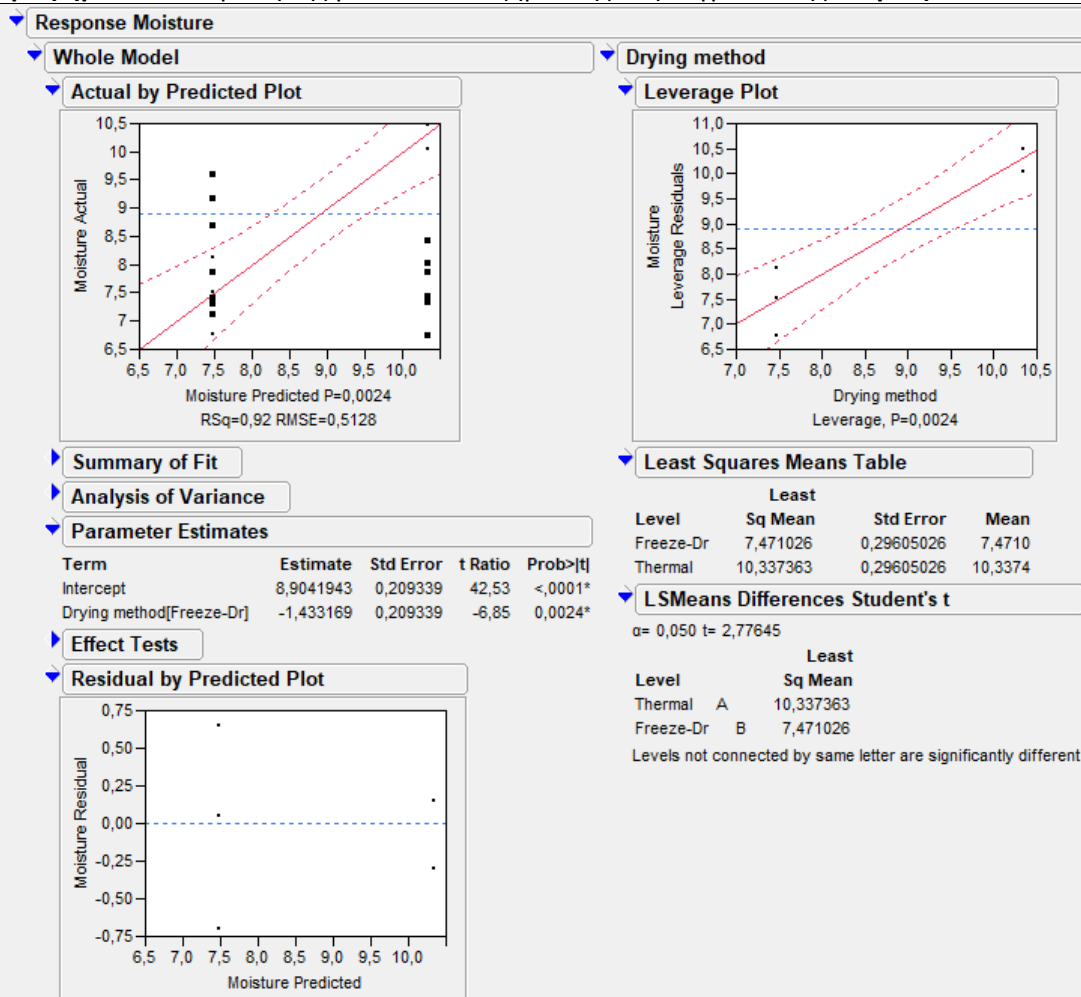


Τα αποτελέσματα υγρασίας στα δείγματα **στέβιας** παρουσιάζονται στα παρακάτω γραφήματα.

Στέβια Υγρασία (%w/w) Ημέρα 0

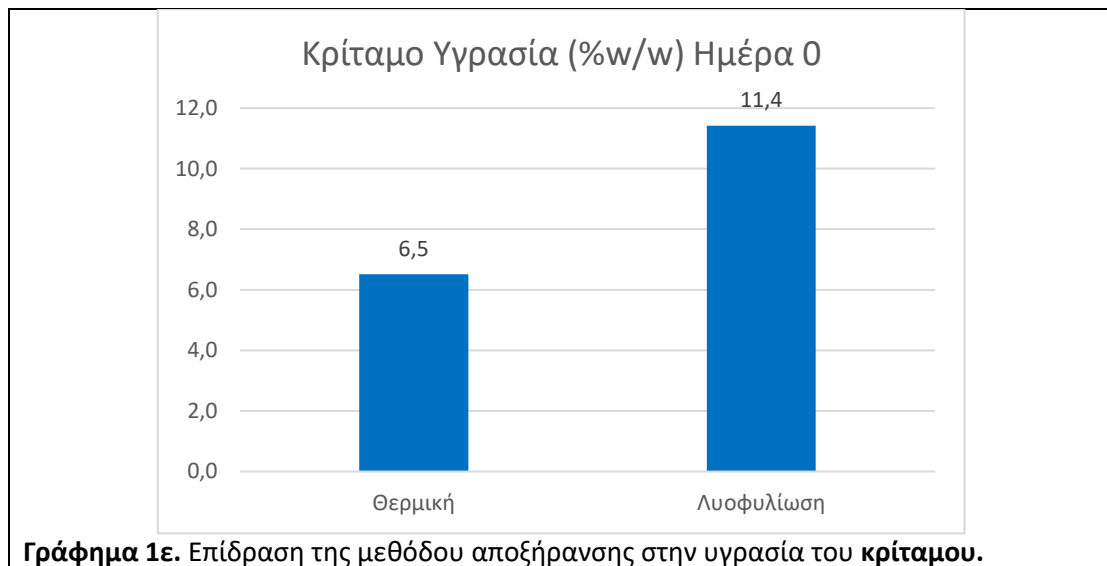


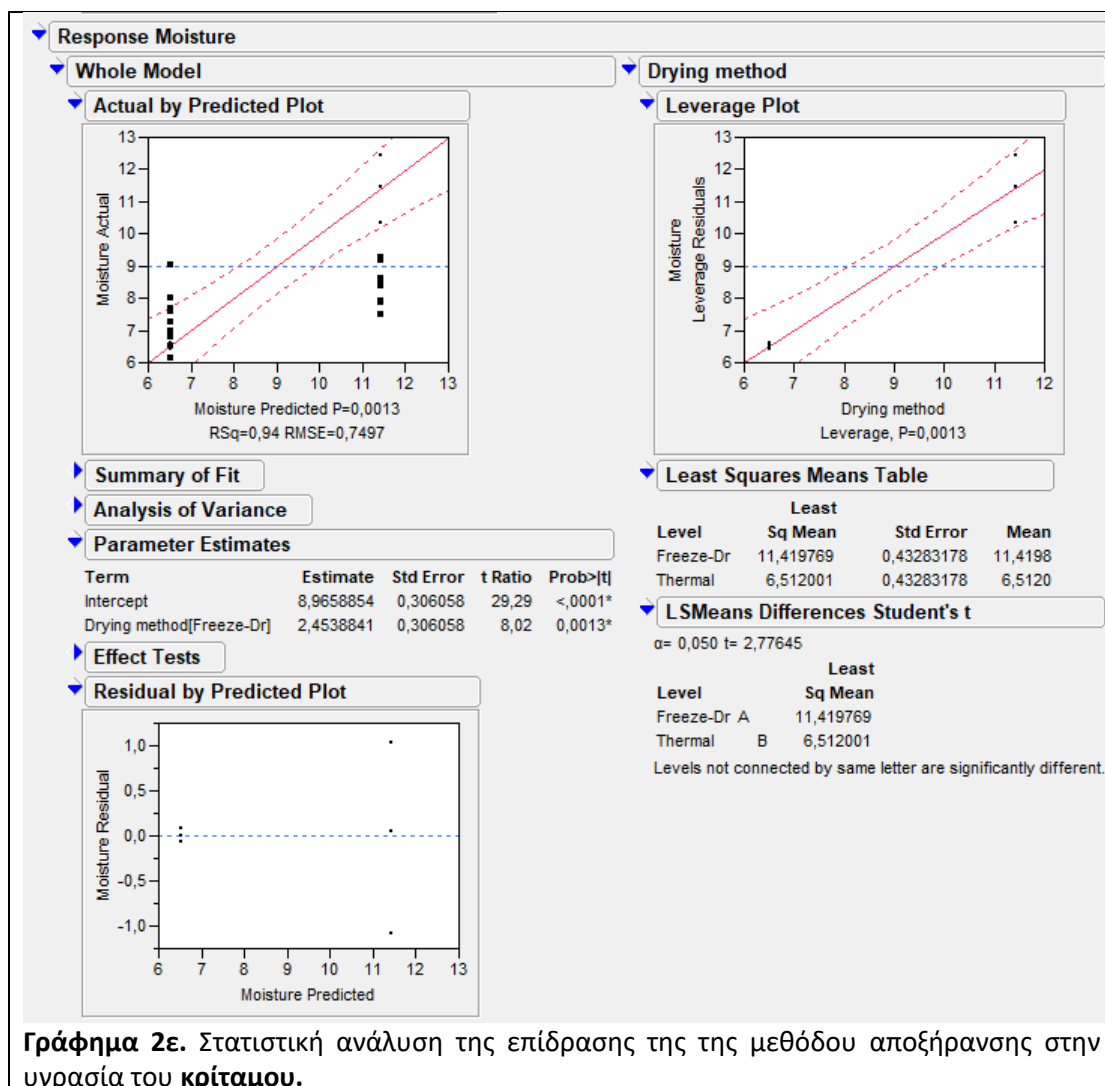
Γράφημα 1δ. Επίδραση της μεθόδου αποξήρανσης στην υγρασία της στέβιας.



Γράφημα 2δ. Στατιστική ανάλυση της επίδρασης της της μεθόδου αποξήρανσης στην υγρασία της στέβιας.

Τα αποτελέσματα υγρασίας στα δείγματα **κρίταμου** παρουσιάζονται στα παρακάτω γραφήματα.

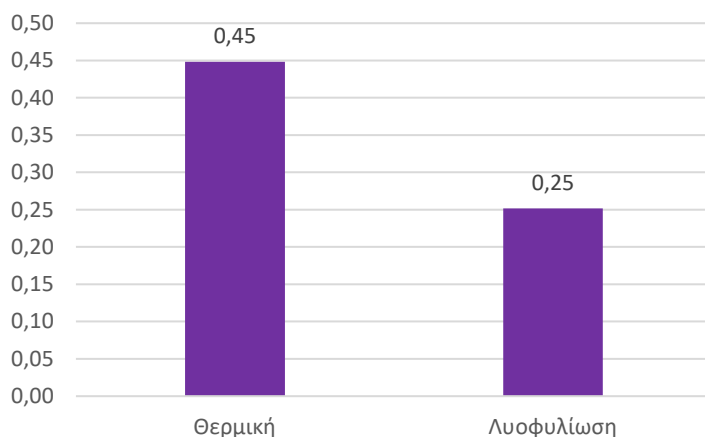




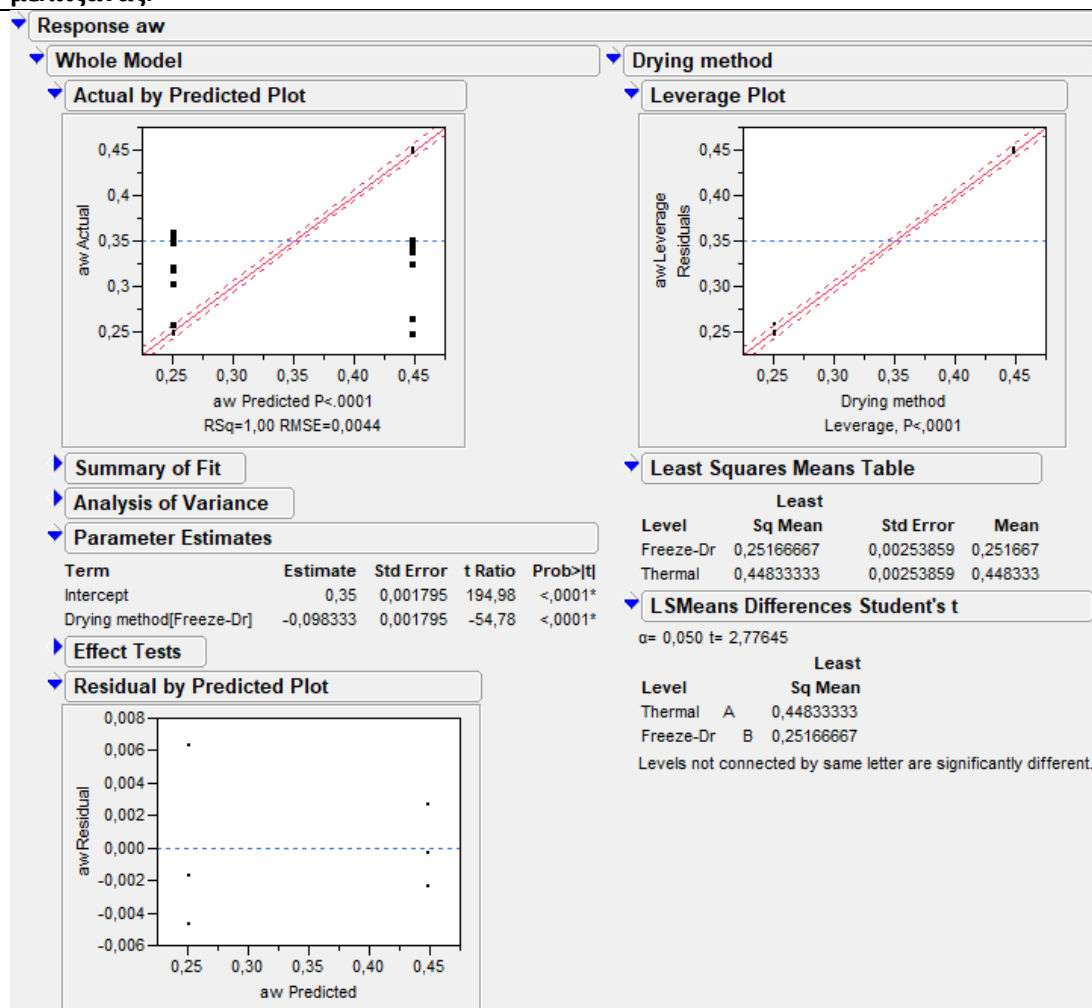
3.2 Ενεργότητα νερού (aw) προϊόντων

Τα αποτελέσματα aw στα δείγματα **μελιτζάνας** παρουσιάζονται στα παρακάτω γραφήματα.

Μελιτζάνα aw Ημέρα 0

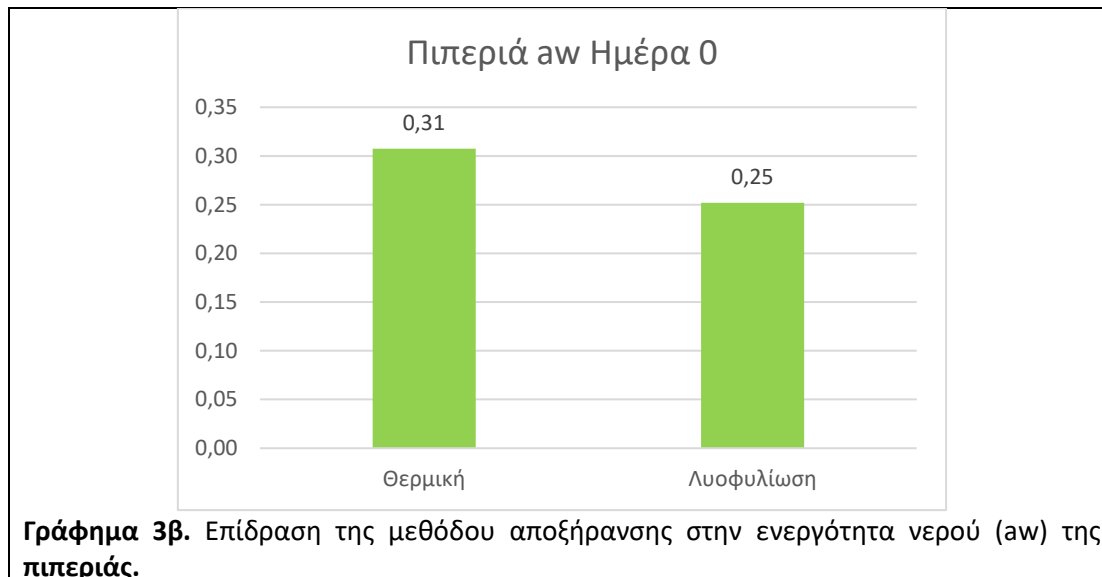


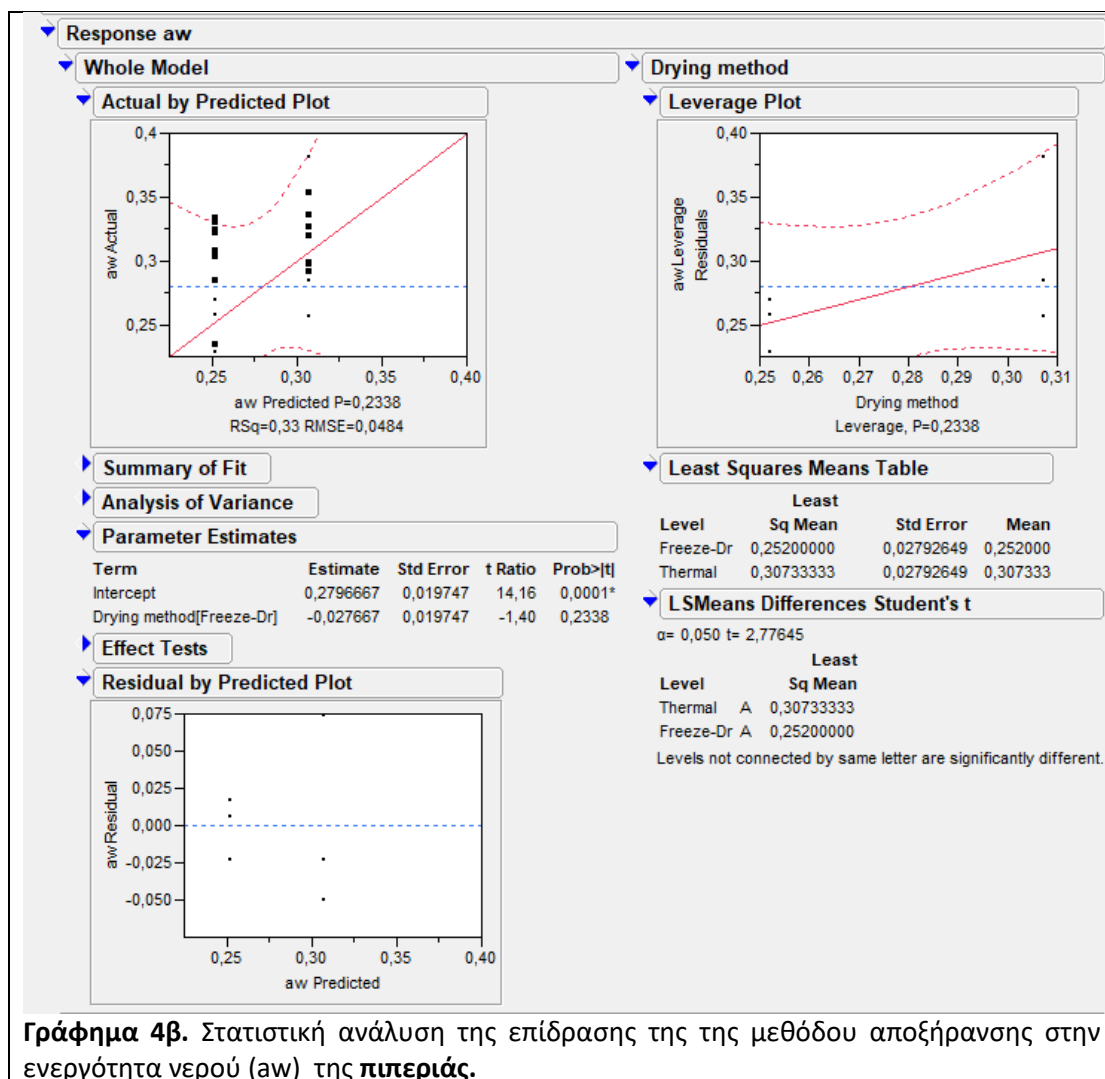
Γράφημα 3α. Επίδραση της μεθόδου αποξήρανσης στην ενεργότητα νερού (aw) της μελιτζάνας.



Γράφημα 4α. Στατιστική ανάλυση της επίδρασης της της μεθόδου αποξήρανσης στην ενεργότητα νερού (aw) της **μελιτζάνας**.

Τα αποτελέσματα aw στα δείγματα **πιπεριάς** παρουσιάζονται στα παρακάτω γραφήματα.

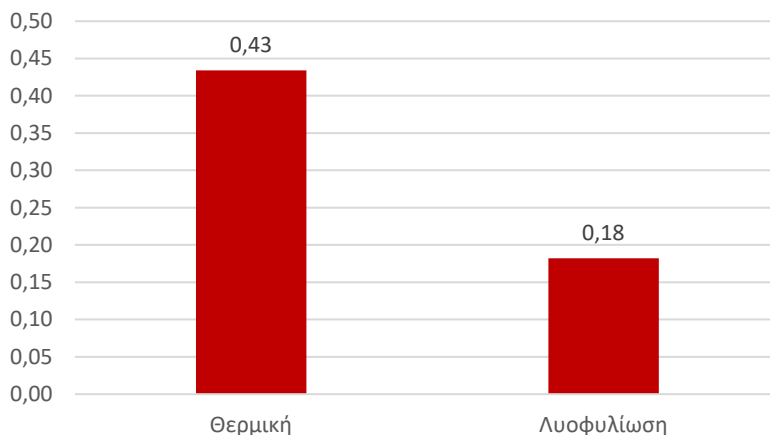




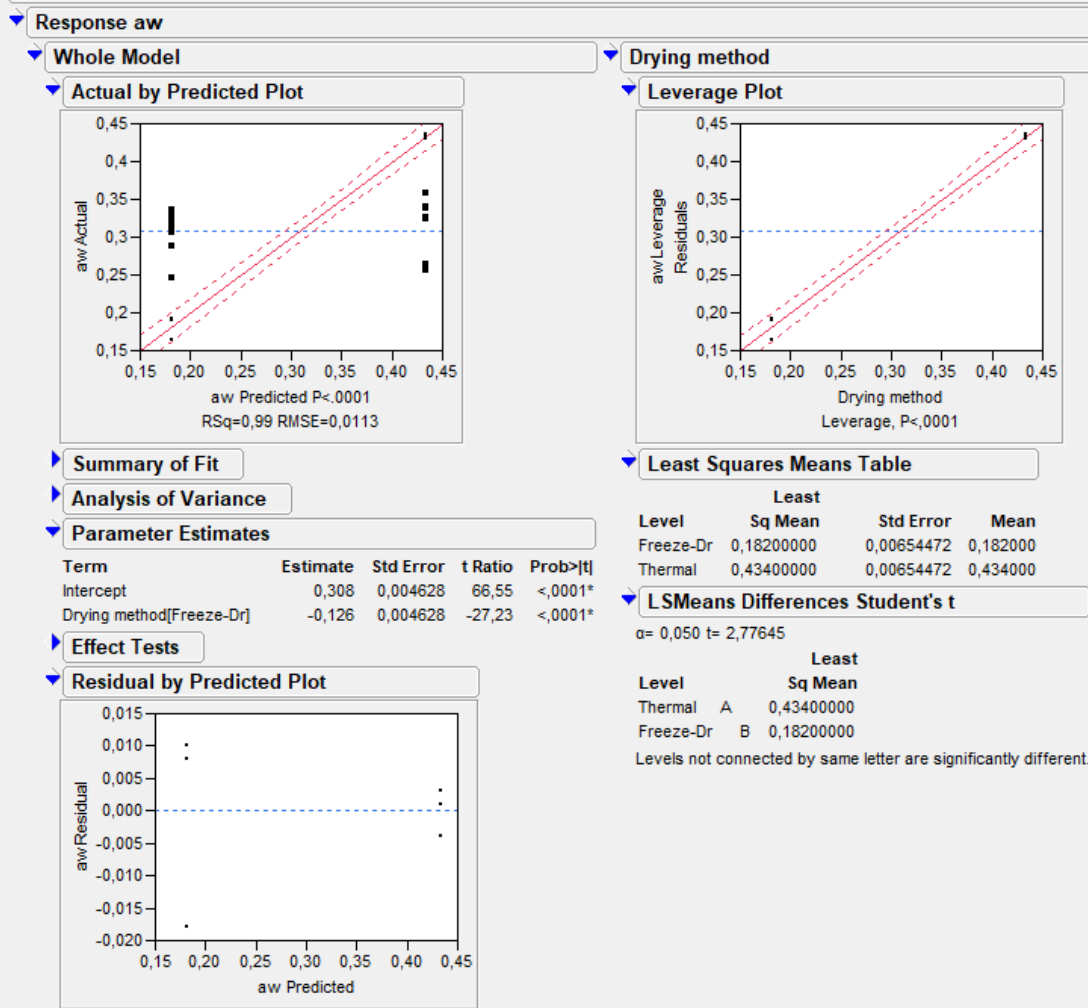
Γράφημα 4β. Στατιστική ανάλυση της επίδρασης της της μεθόδου αποξήρανσης στην ενεργότητα νερού (aw) της **πιπεριάς**.

Τα αποτελέσματα aw στα δείγματα **ελιάς** παρουσιάζονται στα παρακάτω γραφήματα.

Ελιά aw Ημέρα 0

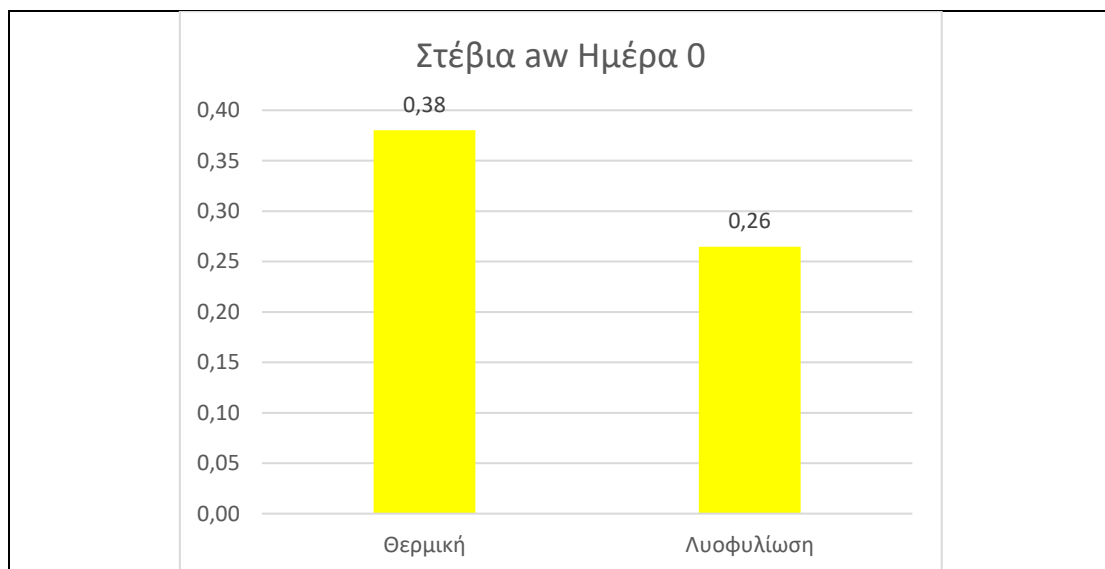


Γράφημα 3γ. Επίδραση της μεθόδου αποξήρανσης στην ενεργότητα νερού (aw) της ελιάς.

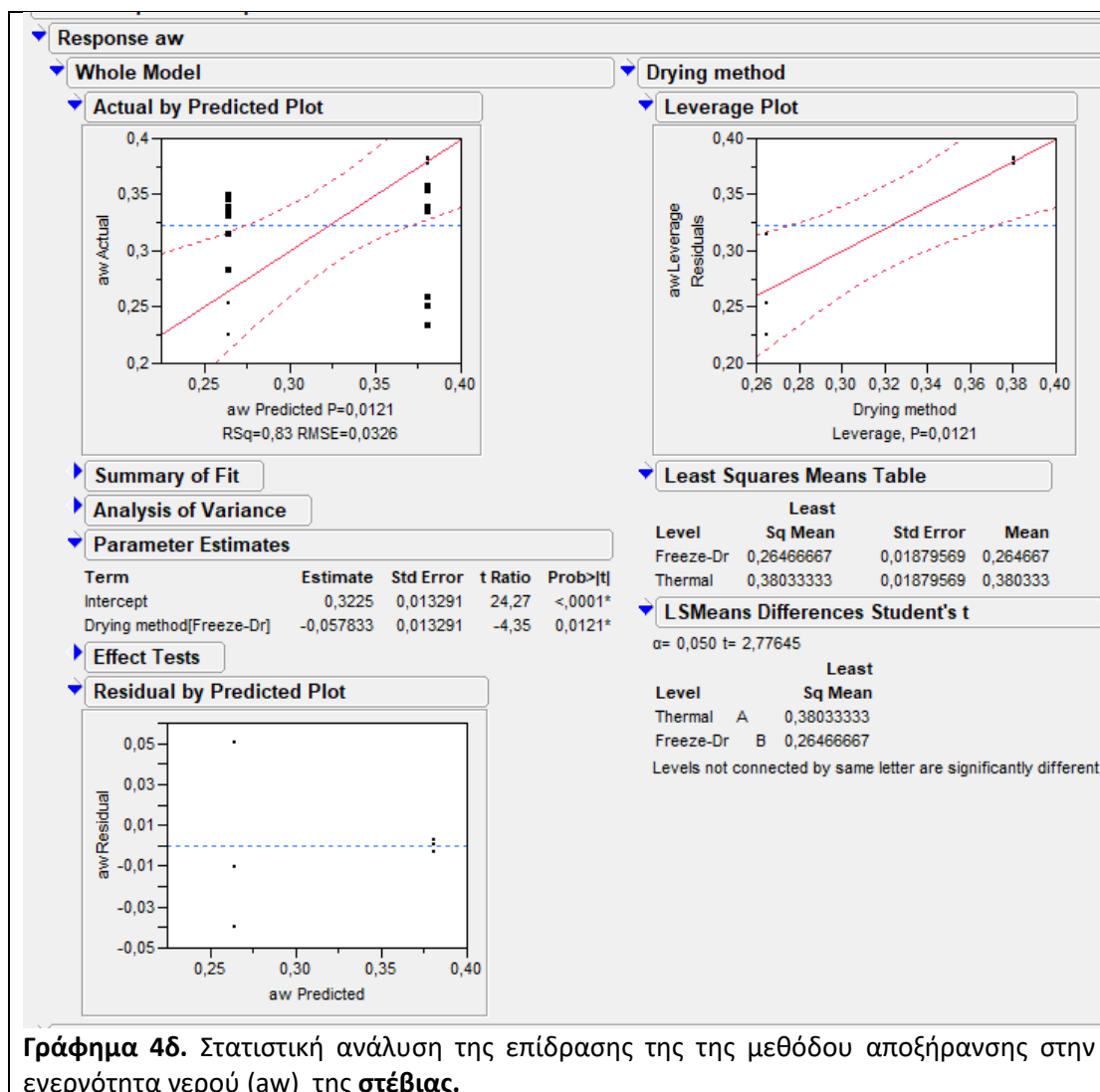


Γράφημα 4γ. Στατιστική ανάλυση της επίδρασης της της μεθόδου αποξήρανσης στην ενεργότητα νερού (aw) της **ελιάς**.

Τα αποτελέσματα aw στα δείγματα **στέβιας** παρουσιάζονται στα παρακάτω γραφήματα.

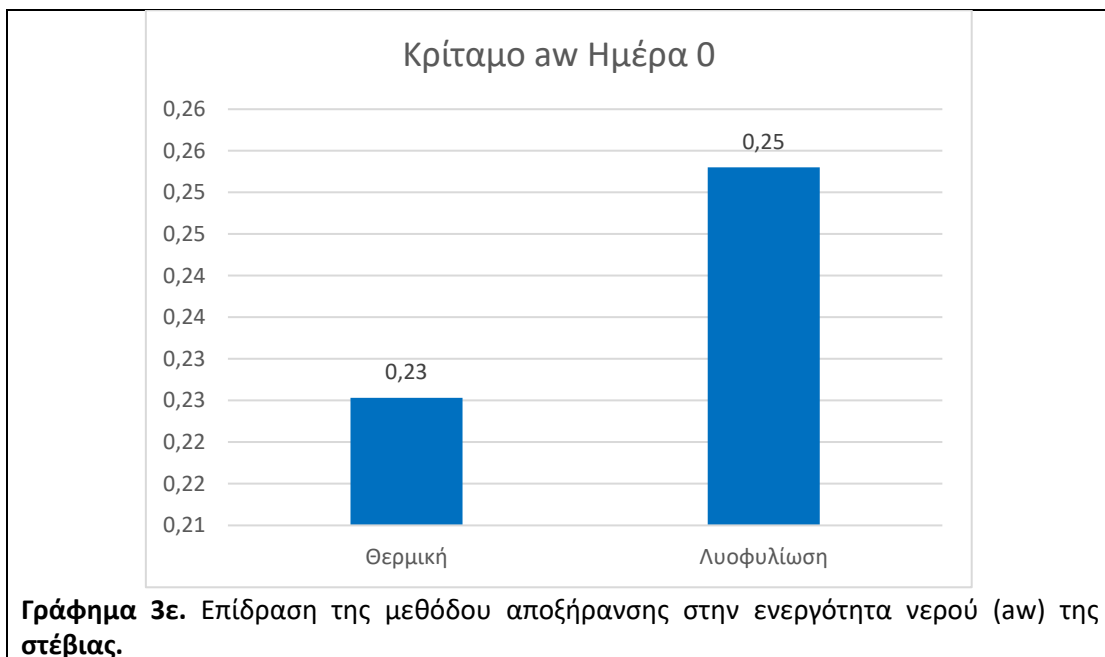


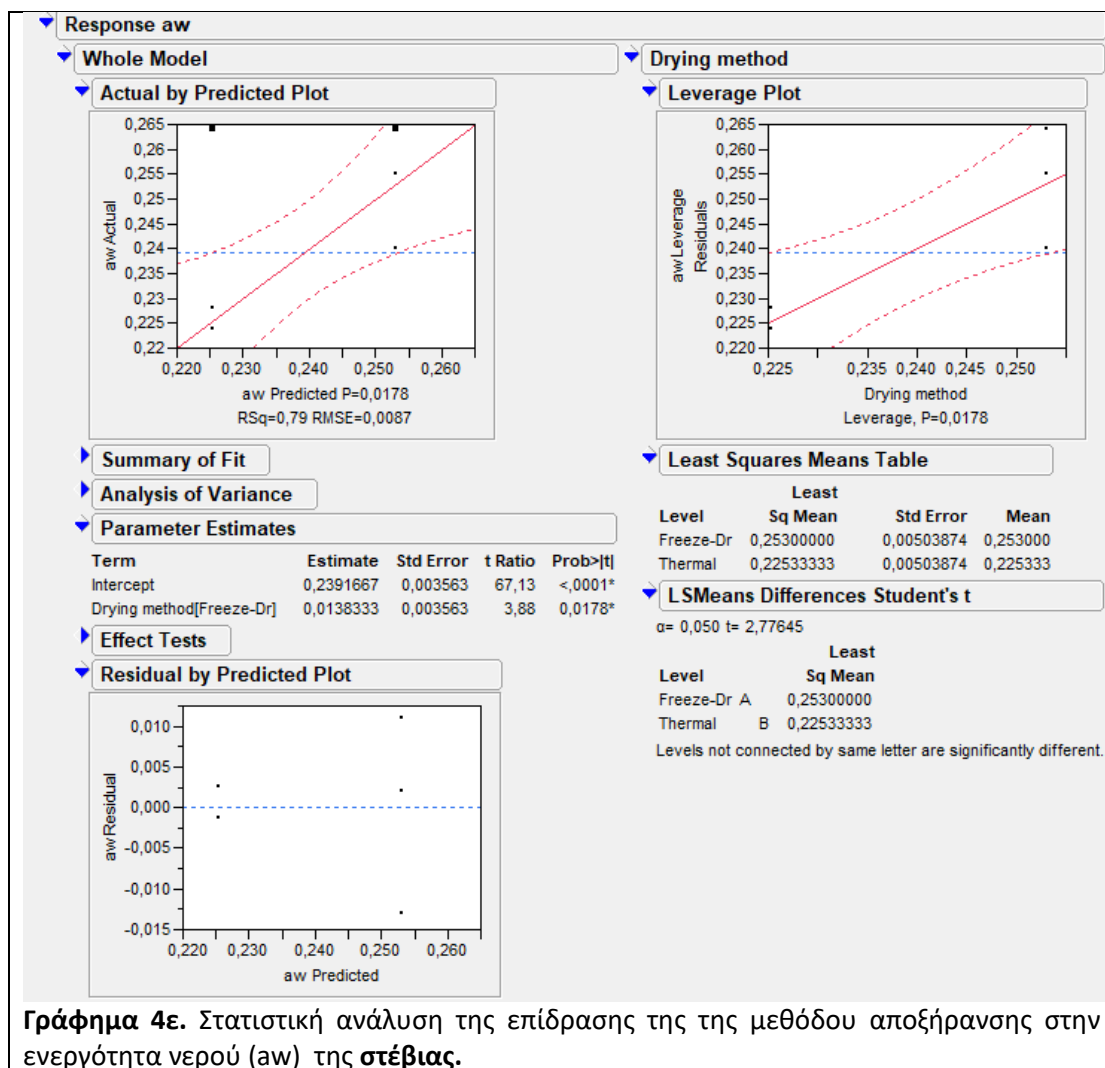
Γράφημα 3δ. Επίδραση της μεθόδου αποξήρανσης στην ενεργότητα νερού (aw) της **στέβιας**.



Γράφημα 4δ. Στατιστική ανάλυση της επίδρασης της της μεθόδου αποξήρανσης στην ενεργότητα νερού (aw) της **στέβιας**.

Τα αποτελέσματα aw στα δείγματα **κρίταμου** παρουσιάζονται στα παρακάτω γραφήματα.





Γράφημα 4ε. Στατιστική ανάλυση της επίδρασης της της μεθόδου αποξήρανσης στην ενεργότητα νερού (aw) της στέβιας.

4 Συμπεράσματα

- Η μέθοδος της λυοφιλίωσης, με βάση τα δεδομένα της 2^{ης} in-situ δοκιμής, βρέθηκε αποτελεσματική για την αποξήρανση και των πέντε ειδών προϊόντων (μελιτζάνα, πιπεριά, ελιά, στέβια, και κρίταμο) μειώνοντας την υγρασία τους σε επίπεδα αντίστοιχα με τη συμβατική θερμική αποξήρανση.
- Χρησιμοποιώντας ως δείκτη αφυδάτωσης και ασφάλειας του προϊόντος την παράμετρο της ενεργότητας νερού (a_w), βρέθηκε ότι η μέθοδος της λυοφιλίωσης, είναι πιο αποτελεσματική για την αποξήρανση και των πέντε ειδών προϊόντων (μελιτζάνα, πιπεριά, ελιά, στέβια, και κρίταμο) σε σχέση με τη συμβατική θερμική αποξήρανση.
- Με βάση τα αποτελέσματα προτείνεται η χρήση του δείκτη της ενεργότητας νερού (a_w) έναντι της υγρασίας για το έλεγχο των τελικών προϊόντων και της διαδικασίας αποξήρανσης.

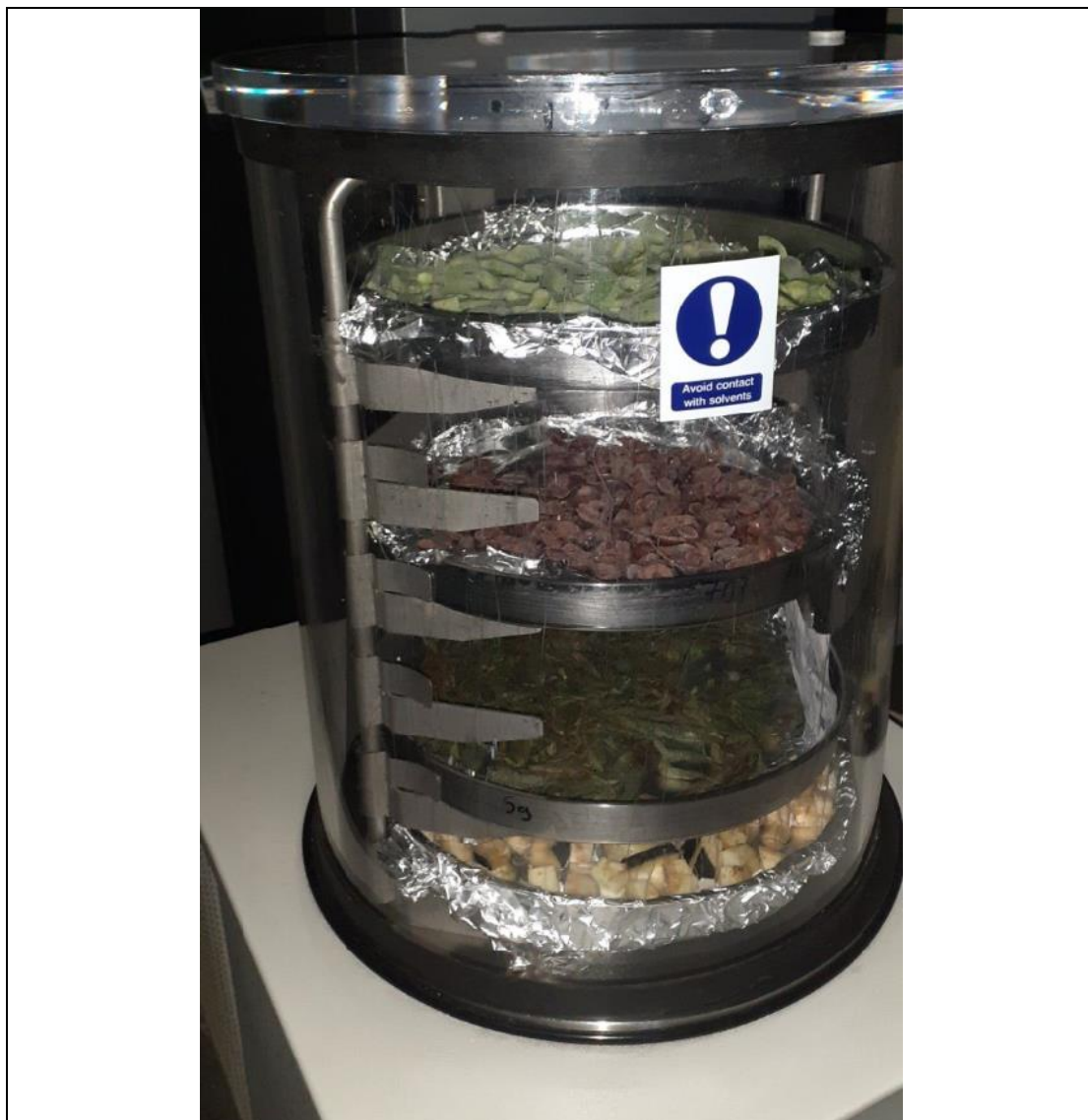
5 Παράρτημα φωτογραφιών



Εικόνα 1. Συσκευή λυοφίλωσης







Εικόνα 2. Διαδικασία λυοφιλίωσης στα προϊόντα.







Εικόνα 3. Αποξηραμένα προϊόντα με τη μέθοδο της λυοφιλίωσης (δεξιά) και συμβατικής θερμικής αποξήρανσης (αριστερά).

6 Βιβλιογραφία

- AOAC 2015. Loss on drying (moisture) in nuts and nut products.
AOAC Official Method, Method 925.40-1925.
- BHANDARI, B. R., BANSAL, N., ZHANG, M. & SCHUCK, P. 2013.
Handbook of food powders: Processes and properties, Elsevier.
- BHATTA, S., STEVANOVIC JANEZIC, T. & RATTI, C. 2020. Freeze-
Drying of Plant-Based Foods. 9, 87.
- PATEL, S. M., DOEN, T. & PIKAL, M. J. 2010. Determination of End
Point of Primary Drying in Freeze-Drying Process Control.
AAPS PharmSciTech, 11, 73-84.
- ROOS, Y. H. & DRUSCH, S. 2015. *Phase transitions in foods*, Academic
Press.
- TANG, X. & PIKAL, M. J. 2004. Design of Freeze-Drying Processes for
Pharmaceuticals: Practical Advice. *Pharmaceutical Research*,
21, 191-200.