

Π.6.1 Αξιολόγηση παραγωγικής διαδικασίας και τελικών προϊόντων λυοφιλίωσης (M26)

Έκθεση αξιολόγησης παραγωγικής διαδικασίας και τελικών προϊόντων λυοφιλίωσης

λυοφιλίωσης: Ιανουάριος 2025

Υλοποιημένα	Αξιολόγηση παραγωγικής διαδικασίας και τελικών προϊόντων λυοφιλίωσης με μετρήσεις χρώματος, ολικών φανολικών και ολικής αντιοξειδωτικής ικανότητας σε προϊόντα της 2 ^{ης} πιλοτικής <i>in situ</i> παραγωγής αποξηραμένων προϊόντων με τη μέθοδο λυοφιλίωσης με βάση το τελικό πρωτόκολλο (Π2.2).
Χρονικές παρεκκλίσεις	Καμιά
Τεχνικές παρεκκλίσεις	Καμιά

Ιστορικό αρχείου

#	Ημ/νία	Περιγραφή αλλαγών
1	15/1/2025	Έκθεση αξιολόγησης παραγωγικής διαδικασίας και τελικών προϊόντων 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
2.1	Χρώμα προϊόντων.....	8
2.2	Ολικά φαινολικά και ολική αντιοξειδωτική δράση	8
2.3	Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων	9
3	Αποτελέσματα	10
3.1	Χρώμα προϊόντων	10
3.2	Ολικά φαινολικά και ολική αντιοξειδωτική δράση	35
4	Συμπεράσματα	51
5	Παράρτημα φωτογραφιών.....	52
6	Βιβλιογραφία.....	58

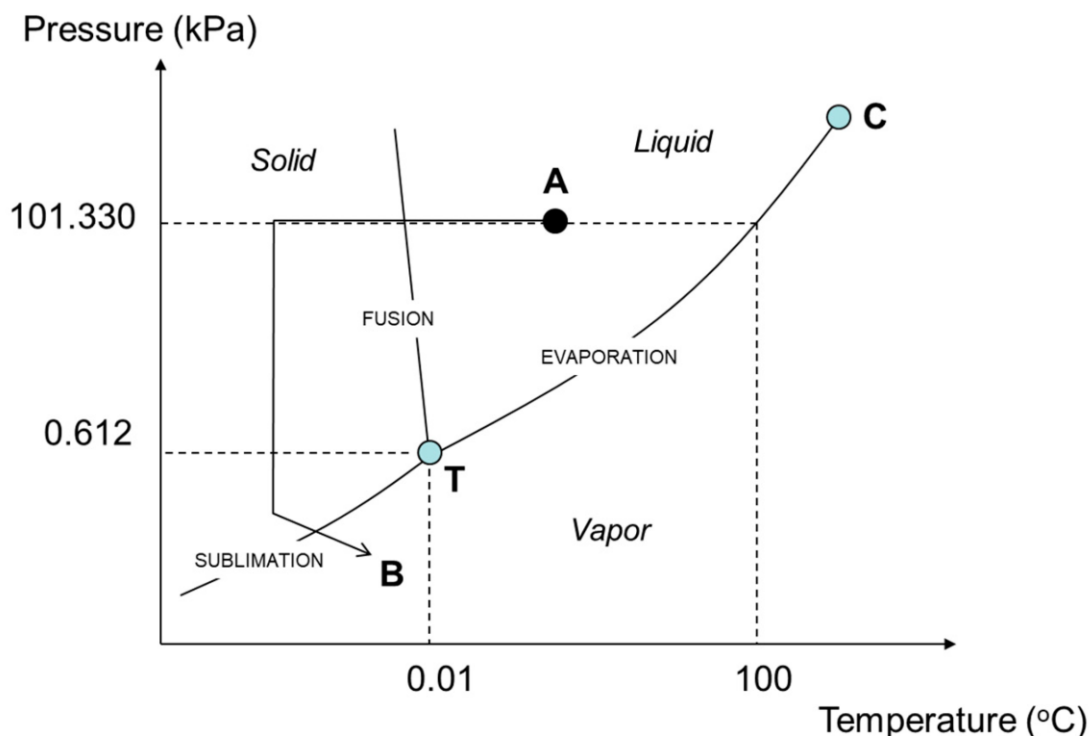
Συντομογραφίες

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).



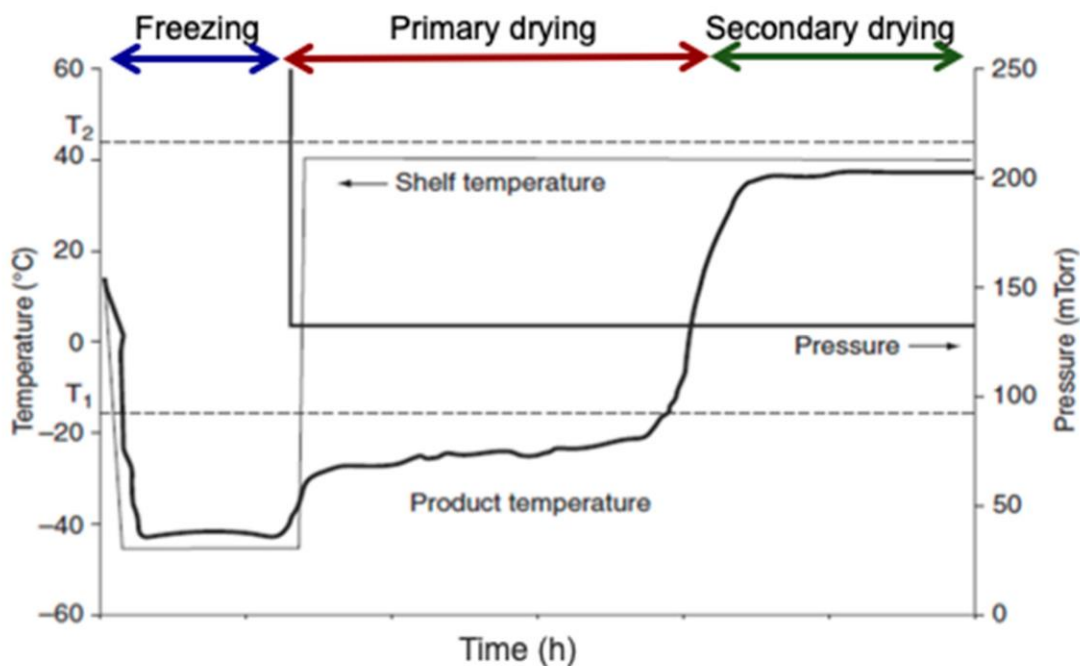
Σχήμα 1. Διάγραμμα φάσεων νερού (T: τριπλό σημείο νερού, C: κρίσιμο σημείο νερού). Το "A" αντιπροσωπεύει το σημείο εκκίνησης πριν από την λυοφιλίωση (ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία περιβάλλοντος), ενώ το "B", τις επιθυμητές τελικές συνθήκες κατά την εξάχνωση (κάτω από το τριπλό σημείο T) [Από: (Bhatta 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 η αξιολόγηση παραγωγικής διαδικασίας και τελικών προϊόντων λυοφιλίωσης με μετρήσεις χρώματος, ολικών φανολικών και ολικής αντιοξειδωτικής ικανότητας σε προϊόντα της 2ης πιλοτικής in situ παραγωγής αποξηραμένων προϊόντων με τη μέθοδο λυοφιλίωσης με βάση το τελικό πρωτόκολλο (Π2.2).

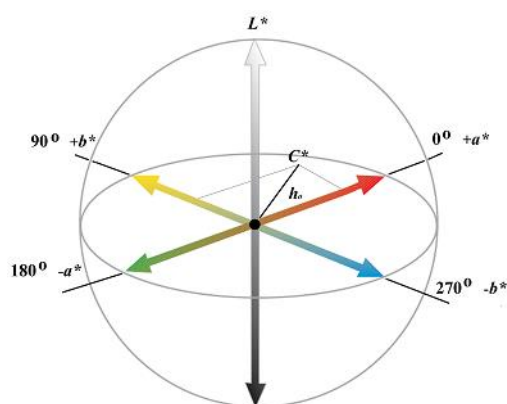
2 Υλικά και μέθοδοι

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. Αναλυτικά δεδομένα σχετικά με το φυτικό υλικό και τη διαδικασία παραγωγής παρατίθενται στο Π4.2.

2.1 Χρώμα προϊόντων

Για τη μέτρηση του χρώματος των προϊόντων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της χρωματομετρίας και συγκεκριμένα το διαφορικό χρωματόμετρο Minolta CR-300 (Minolta, Germany) όπου μετράει τις CIE (Commission internationale de l'éclairage) συντεταγμένες L^* , a^* και b^* . Το L^* αποδίδει τη φωτεινότητα, ενώ οι παράμετροι a^* και b^* εκφράζουν το κόκκινο-πράσινο και κίτρινο-μπλε χρώμα, αντίστοιχα. Στο παρακάτω χρωματογραφικό διάγραμμα απεικονίζονται οι μεταβολές του χρώματος σε σχέση με τις παραμέτρους L^* , a^* , b^* (Εικόνα 3).



Εικόνα 3. Χρωματογραφικό διάγραμμα των παραμέτρων του L^* , a^* , b^* , h° και C^* .

Ανά προϊόν λήφθηκαν μετρήσεις σε 10 επιλεγμένα τεμάχια. Η μέτρηση του χρώματος πραγματοποιήθηκε σε σκοτεινό θάλαμο σε 10 καρπούς ανά επανάληψη.

2.2 Ολικά φαινολικά και ολική αντιοξειδωτική δράση

Αναλυτικά δεδομένα σχετικά με τη μεθοδολογία παρατίθενται στο Π5.2.

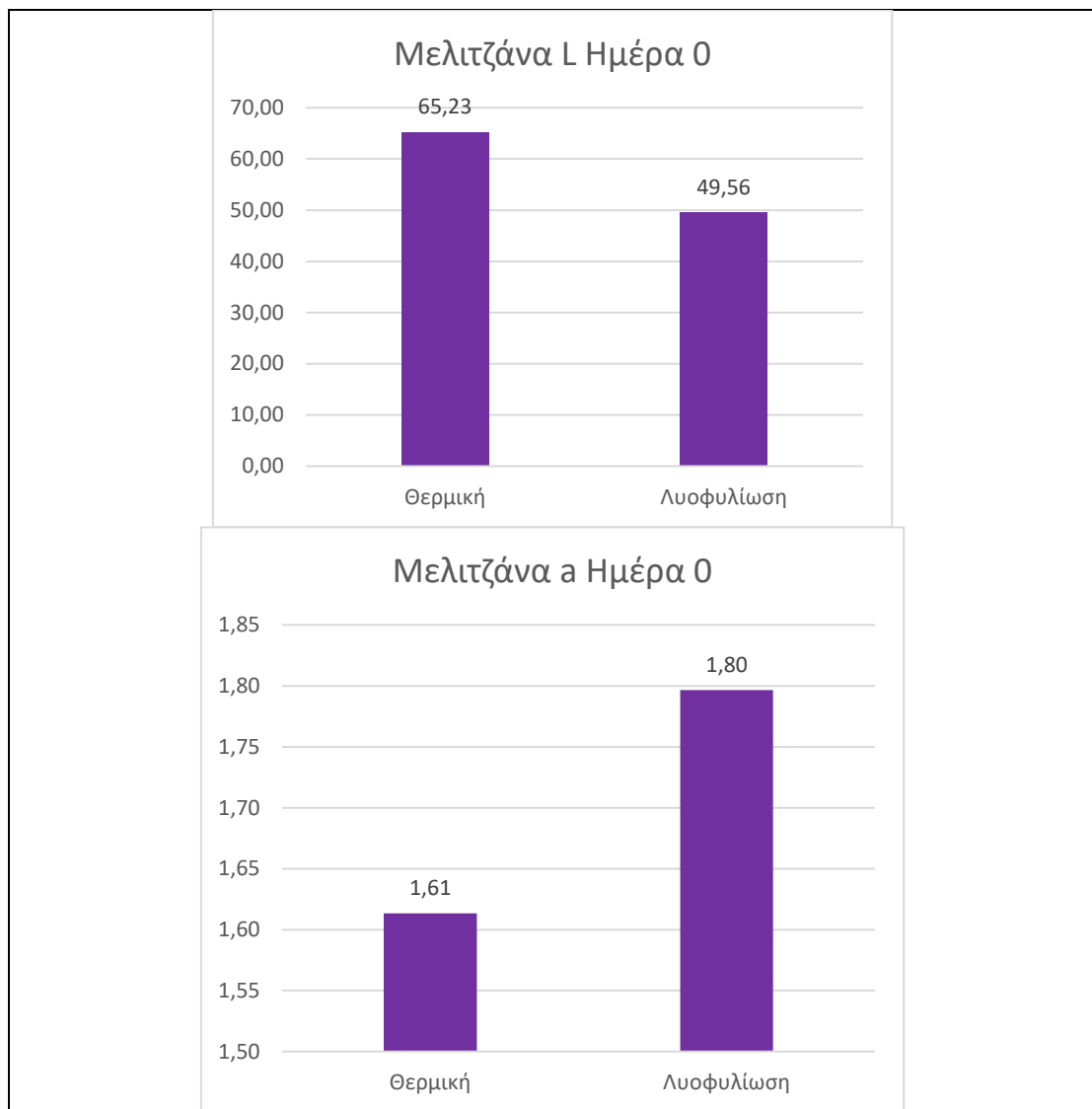
2.3 Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων

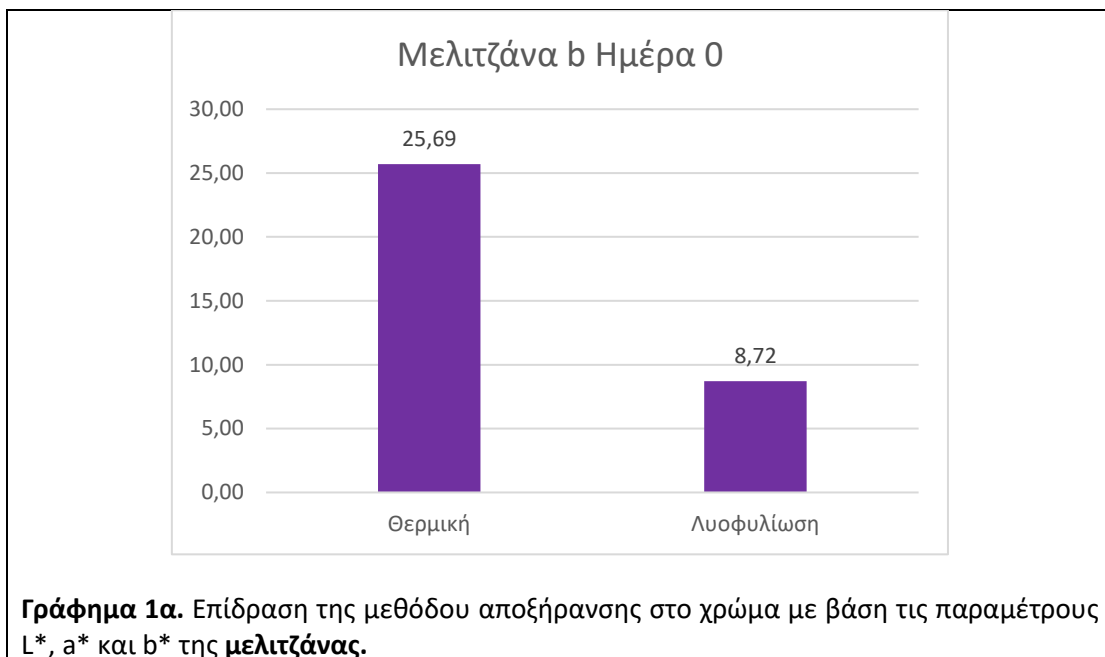
Η επίδραση του παράγοντα (μέθοδος αποξήρανσης) για κάθε είδος πρώτης ύλης επί των χαρακτηριστικών που εξετάσθηκαν εκτιμήθηκε με μόνο-παραγοντική αναλύση της διασποράς (ANOVA). Οι συγκρίσεις των μέσων έγιναν με βάση τη μέθοδο Student's test. Όλες οι στατιστικές αναλύσεις έγιναν με το λογισμικό JMP 7.0.1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

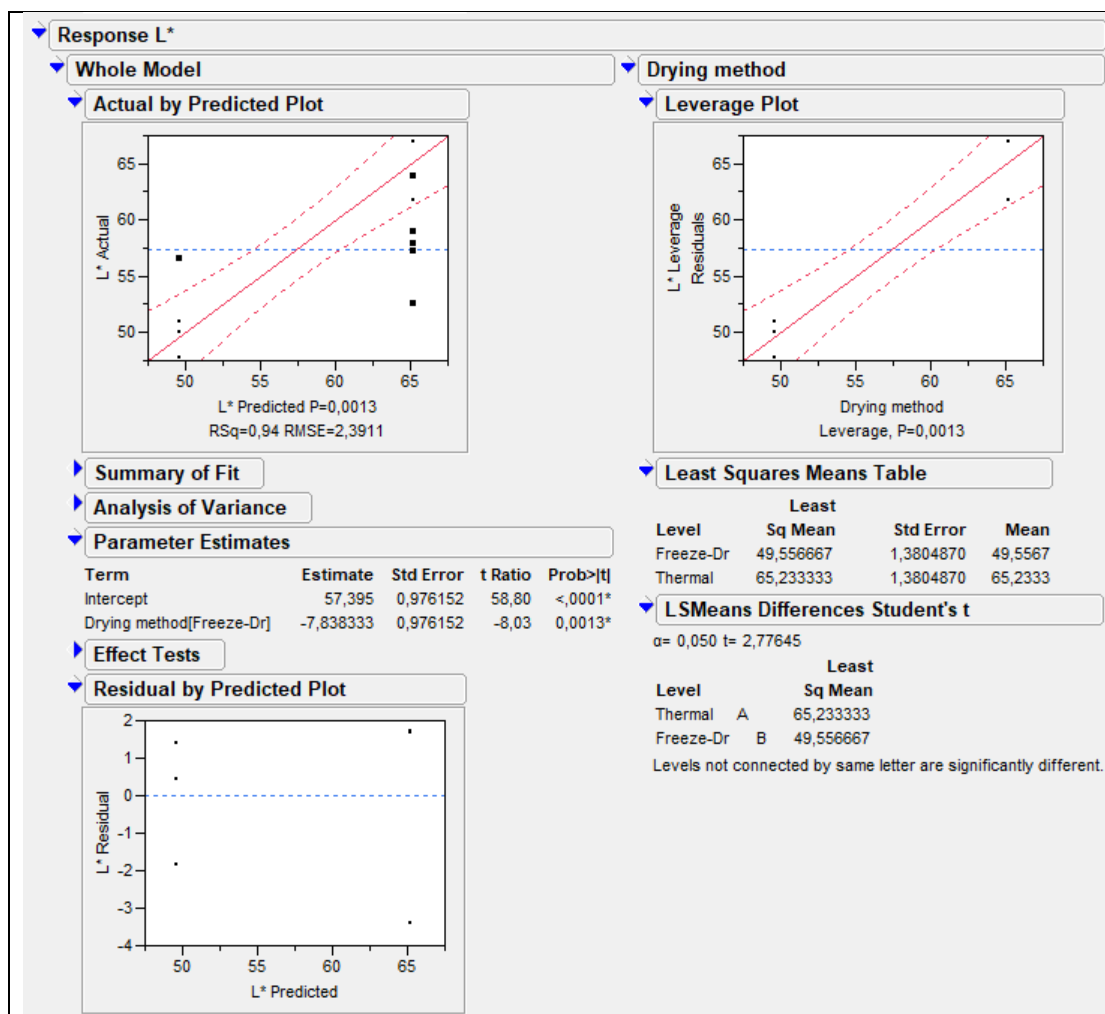
3 Αποτελέσματα

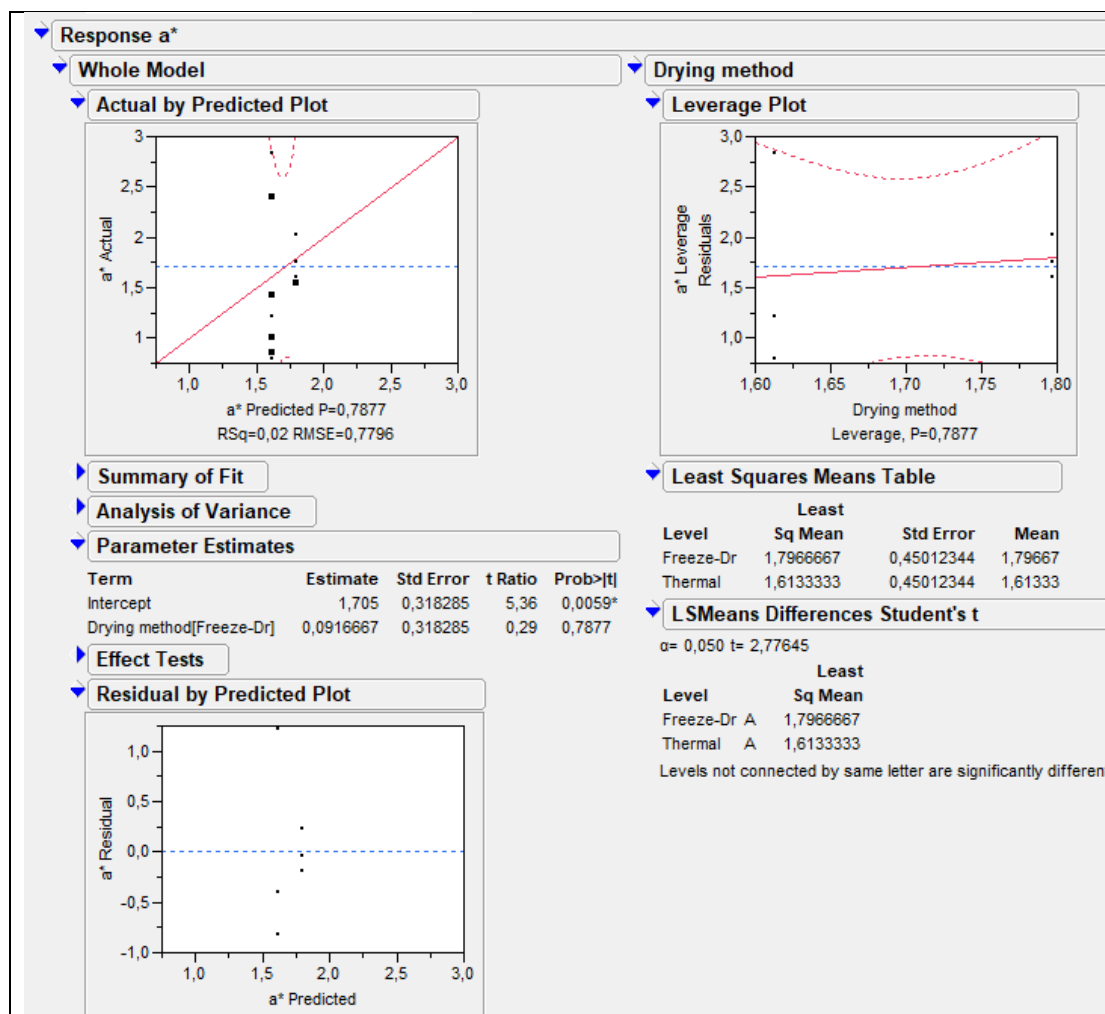
3.1 Χρώμα προϊόντων

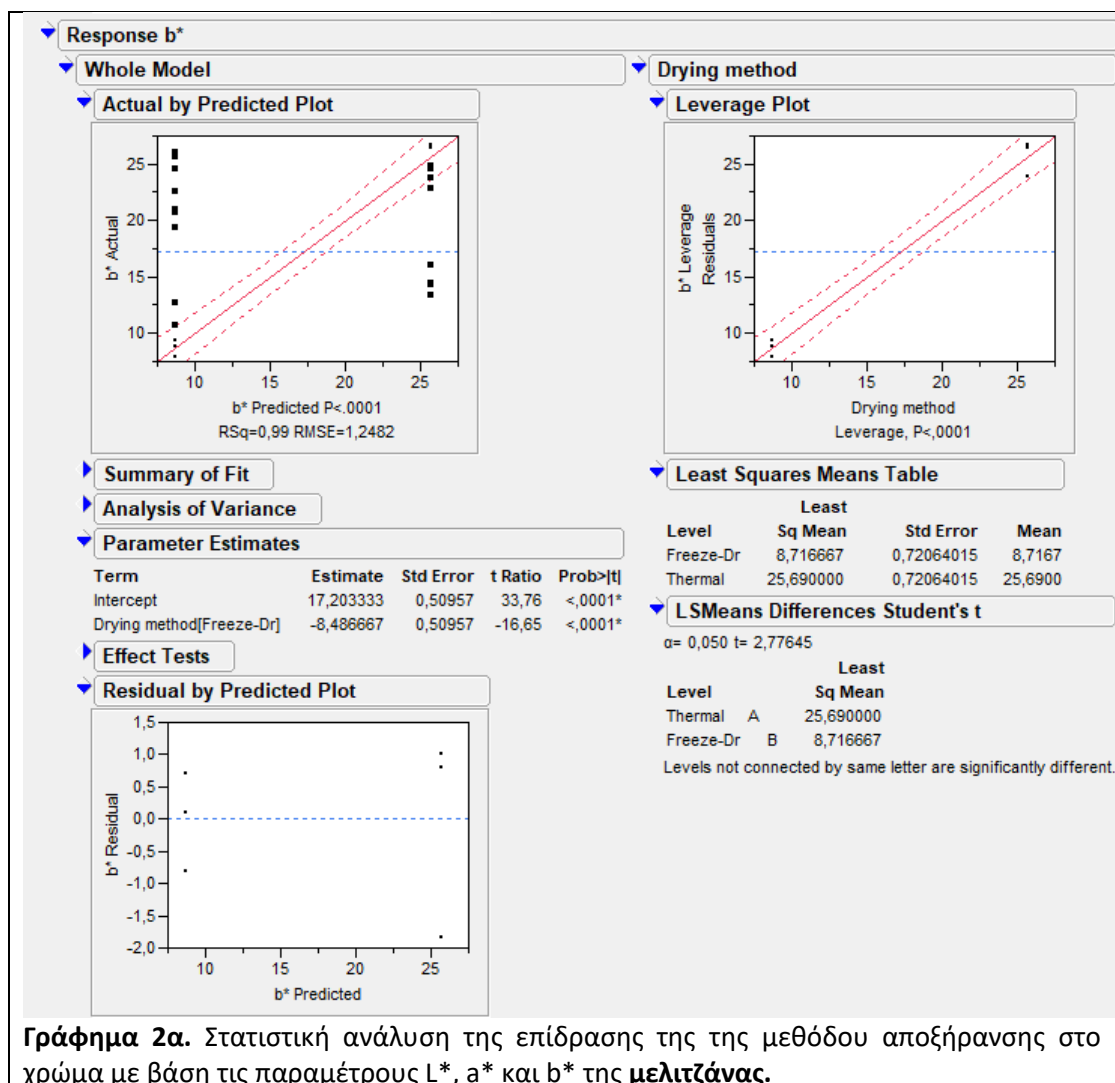
Τα αποτελέσματα του χρώματος με βάση τις παραμέτρους L^* , a^* και b^* στα δείγματα **μελιτζάνας** παρουσιάζονται στα παρακάτω γραφήματα.



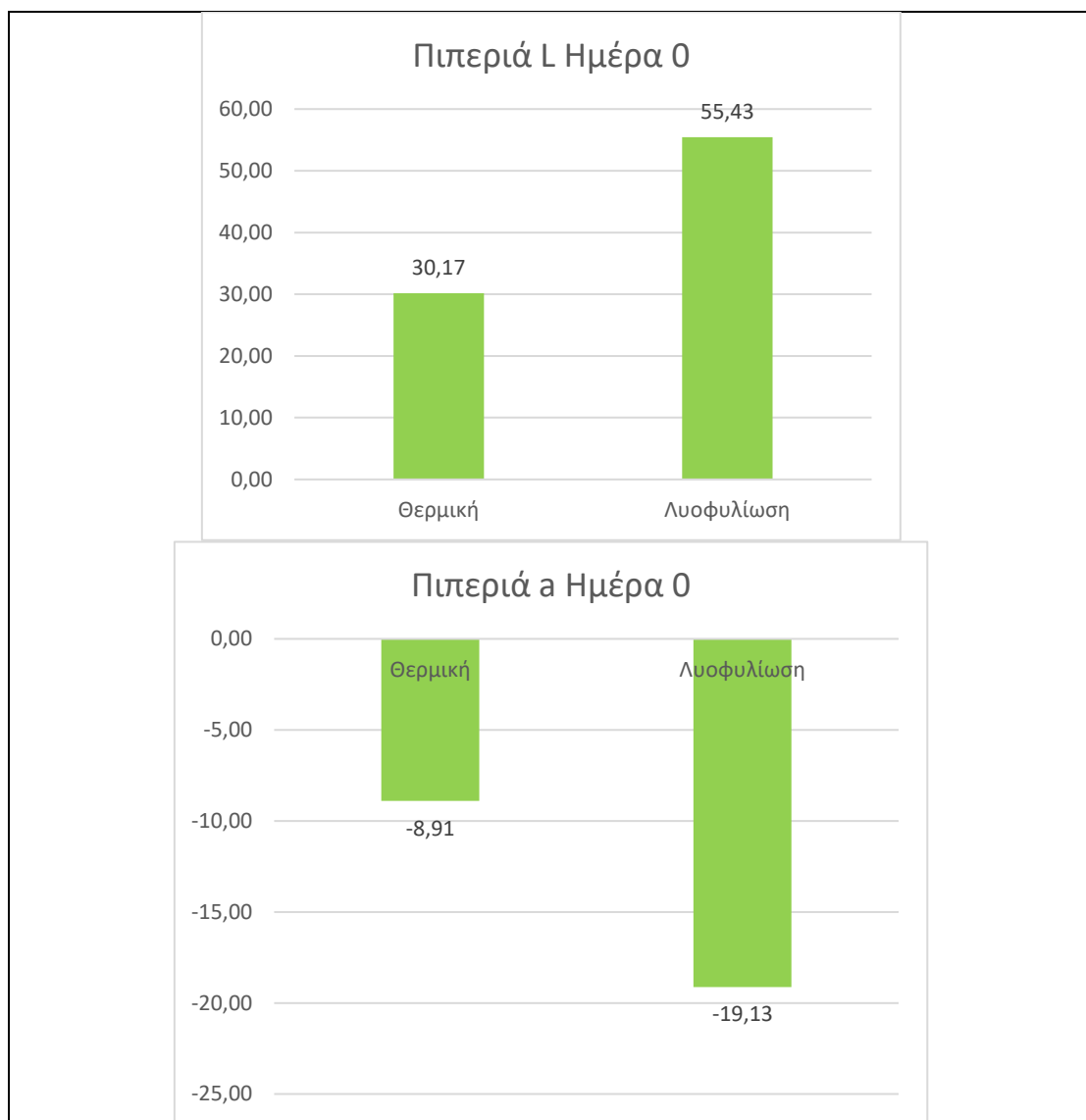


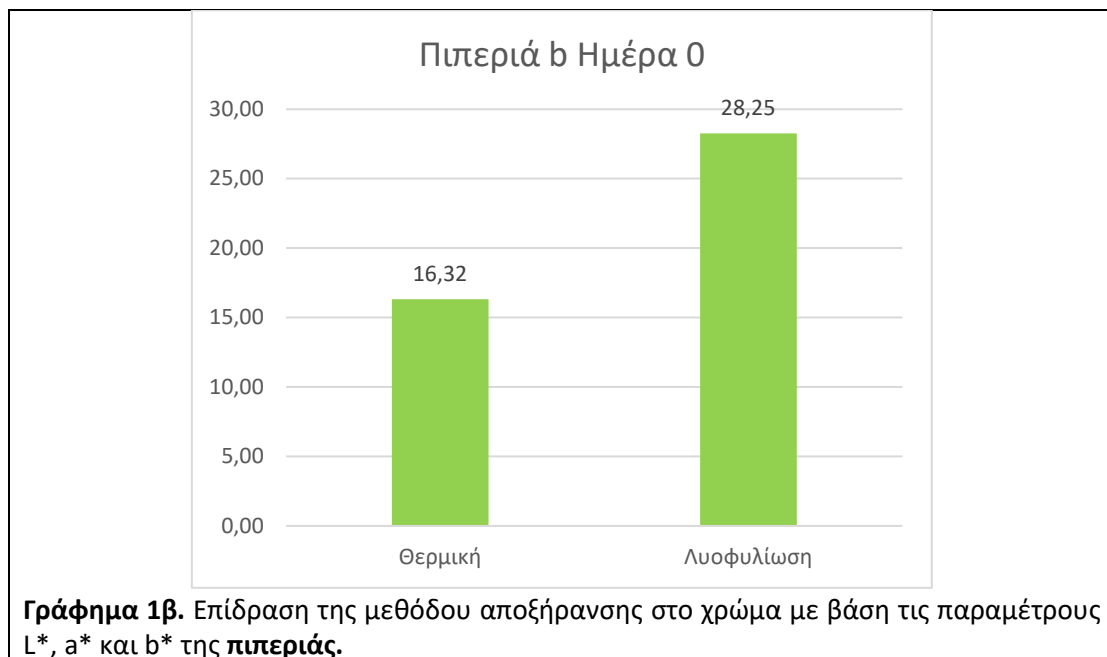


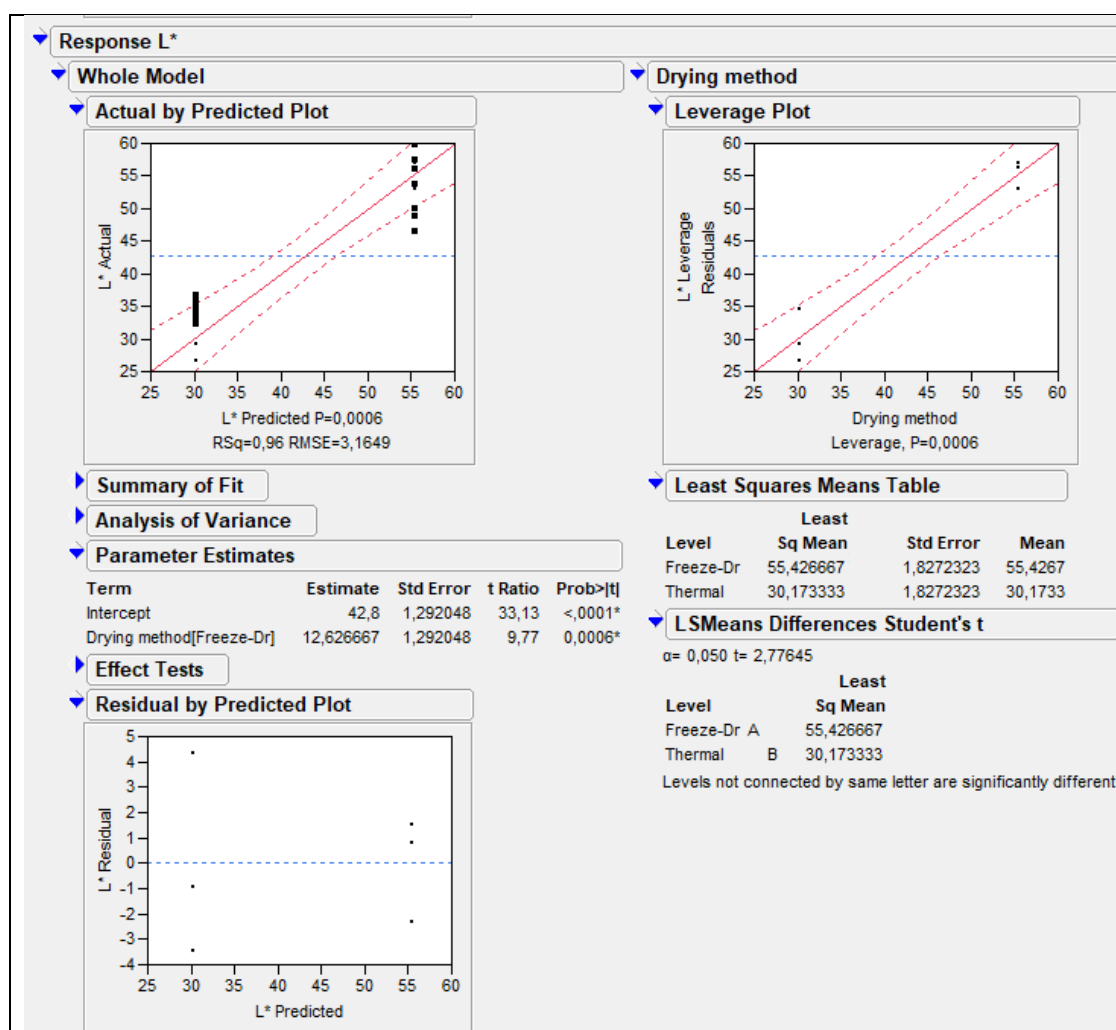


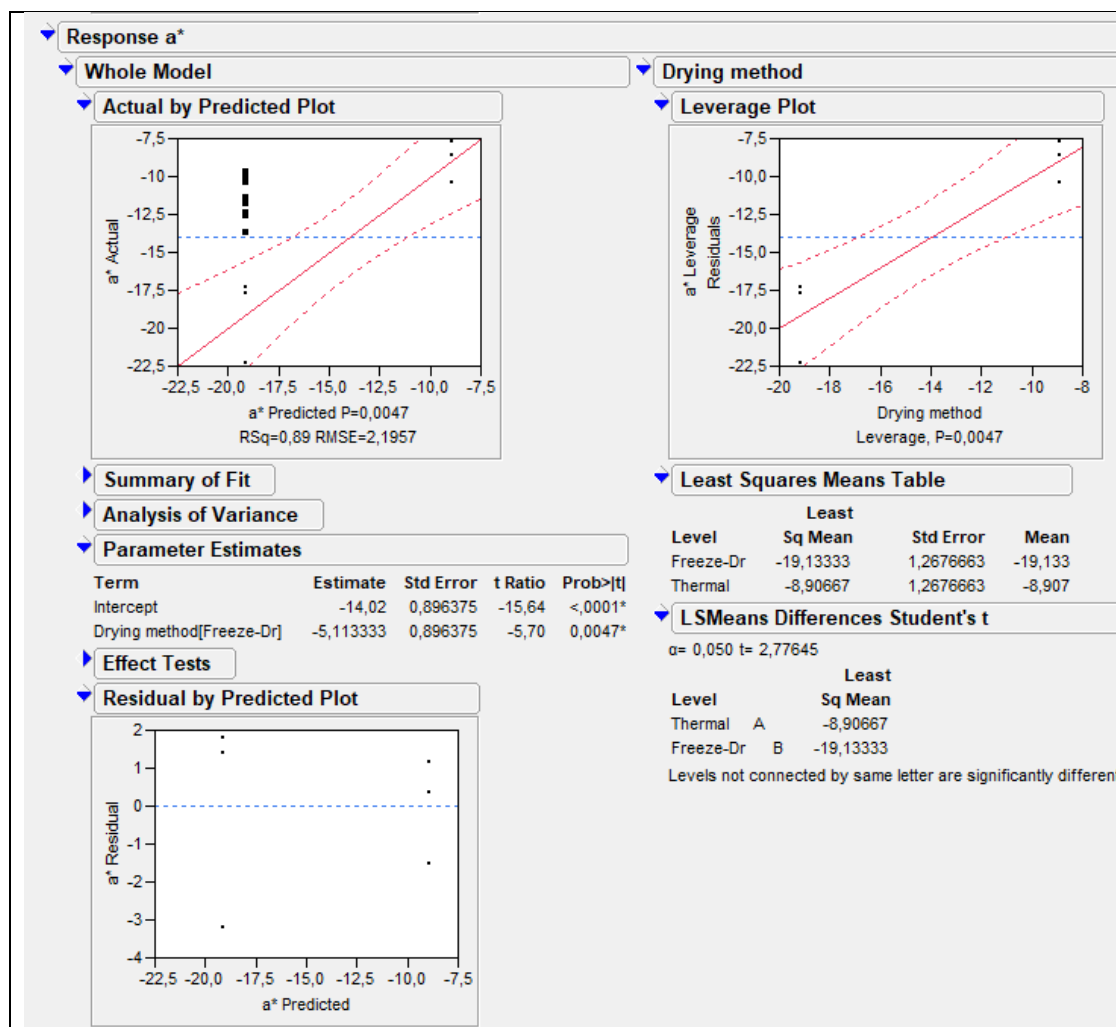


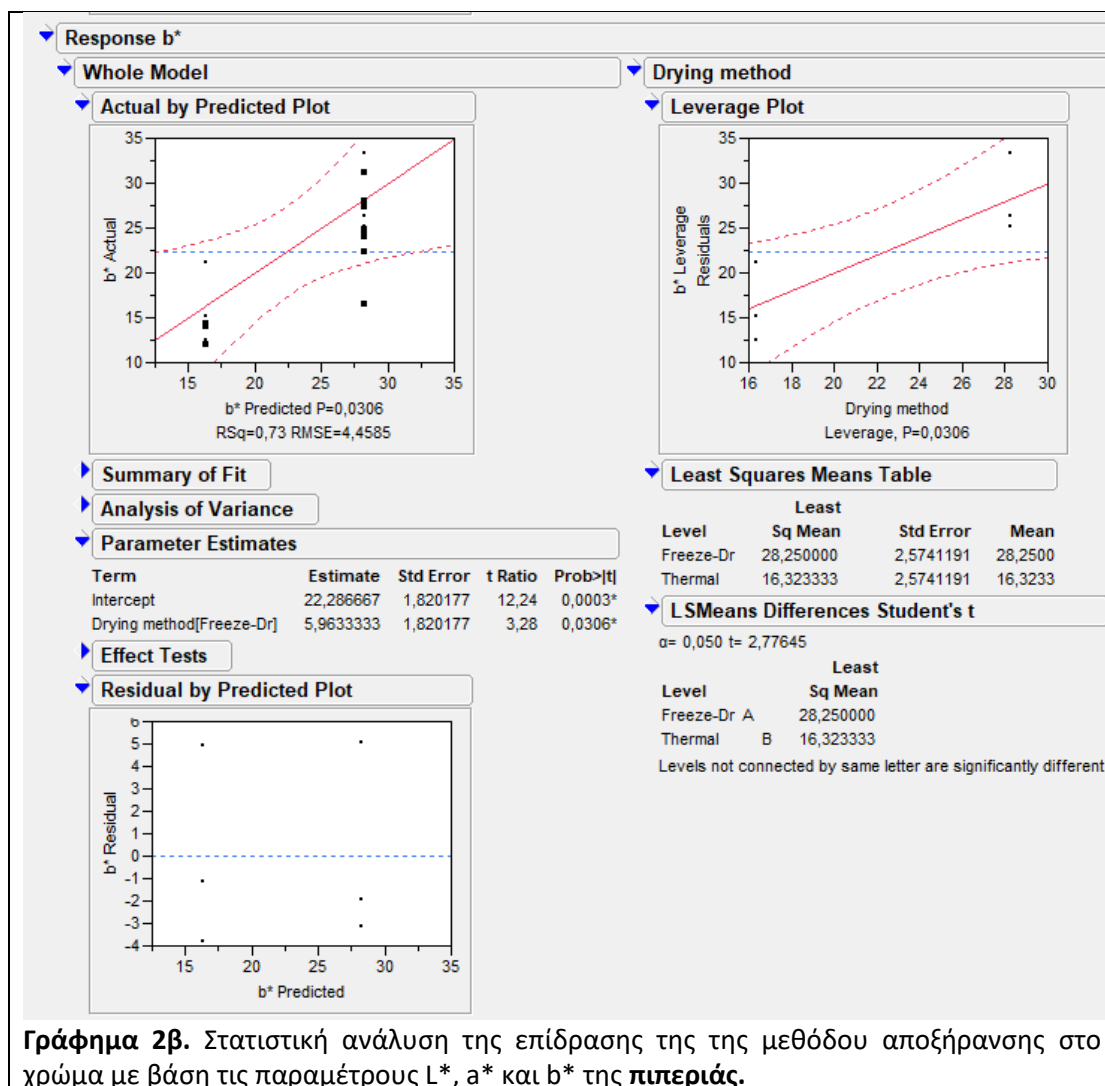
Τα αποτελέσματα του χρώματος με βάση τις παραμέτρους L*, a* και b* στα δείγματα πιπεριάς παρουσιάζονται στα παρακάτω γραφήματα.



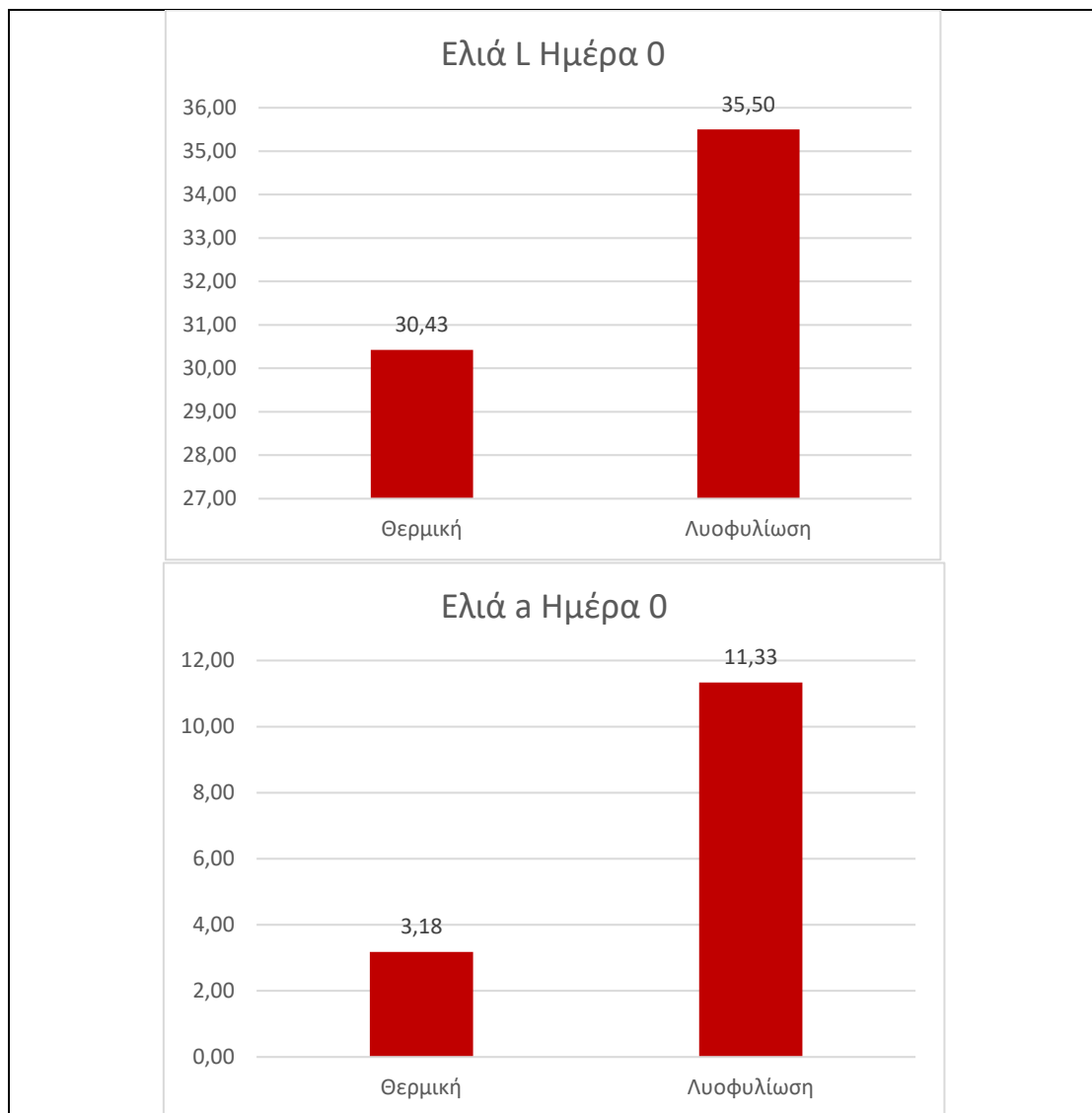


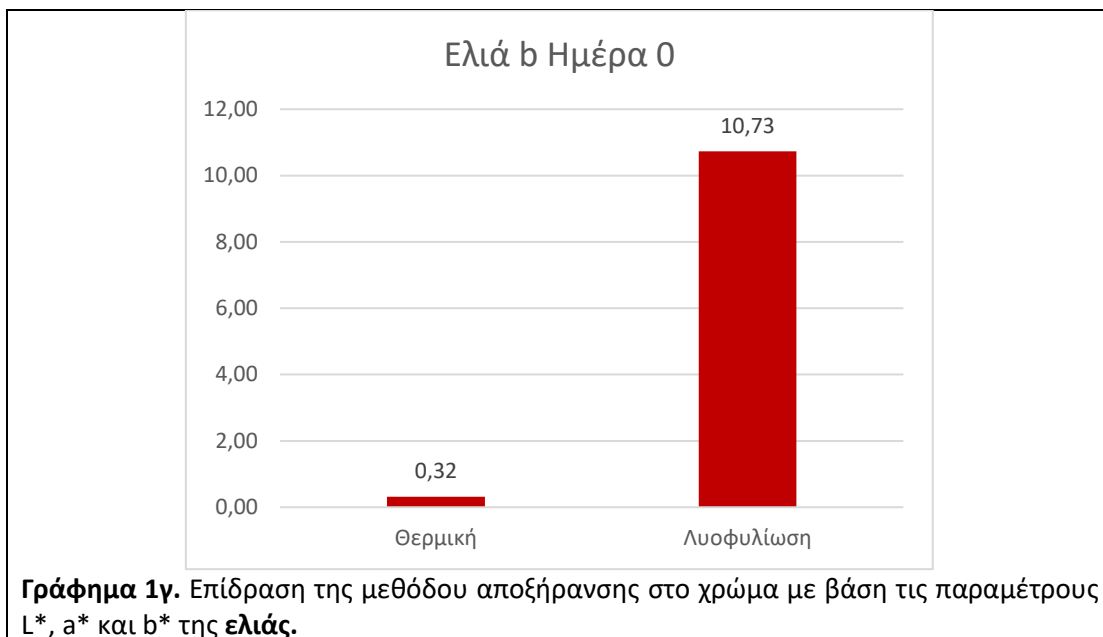


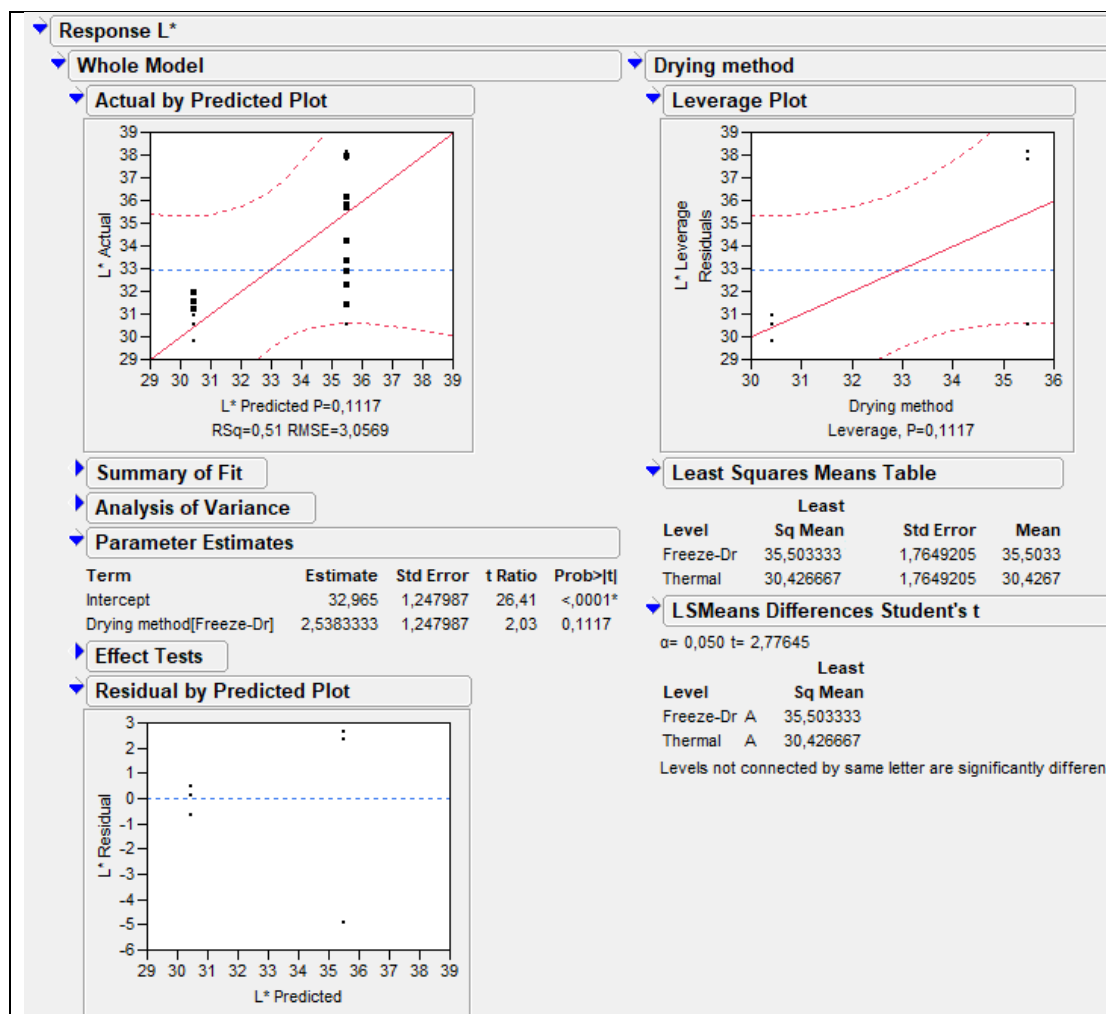


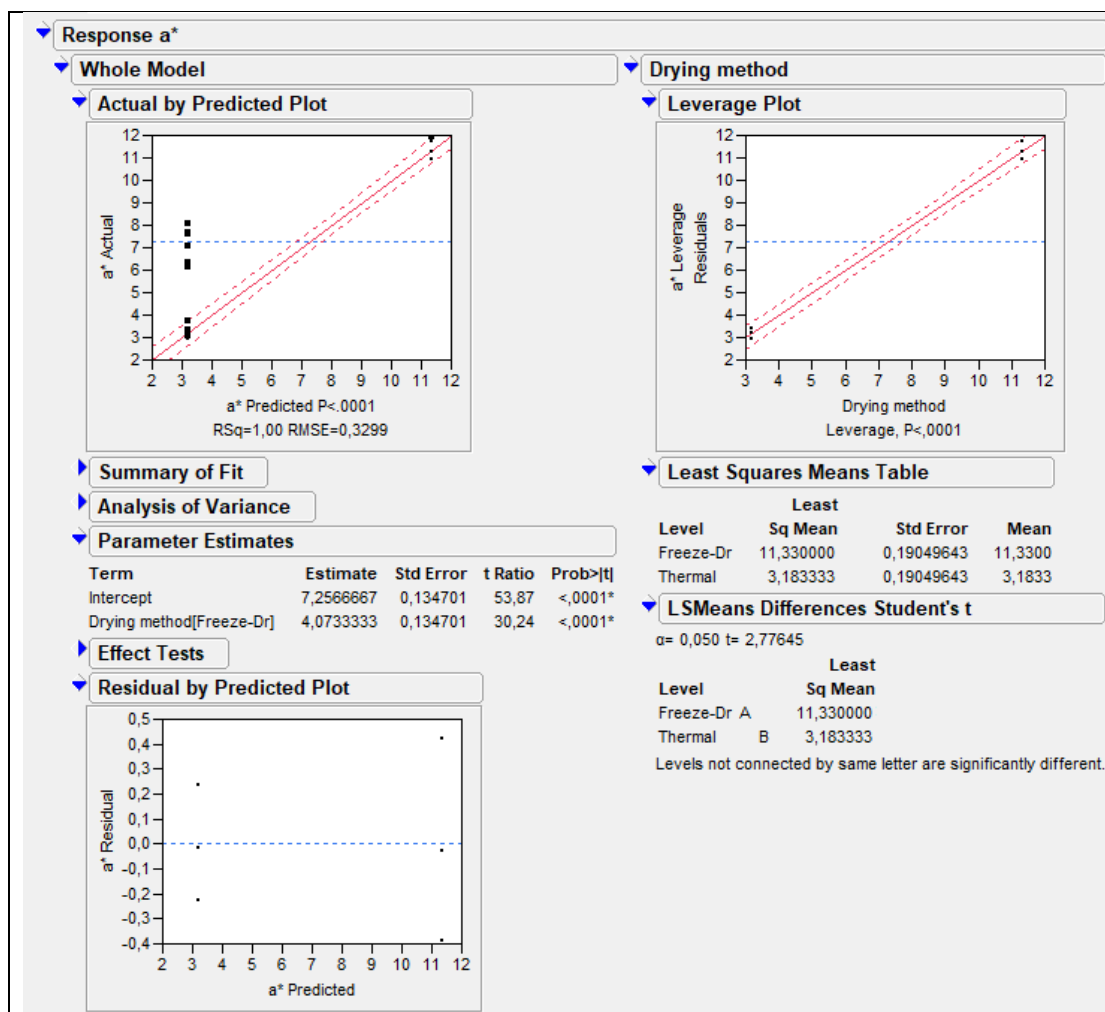


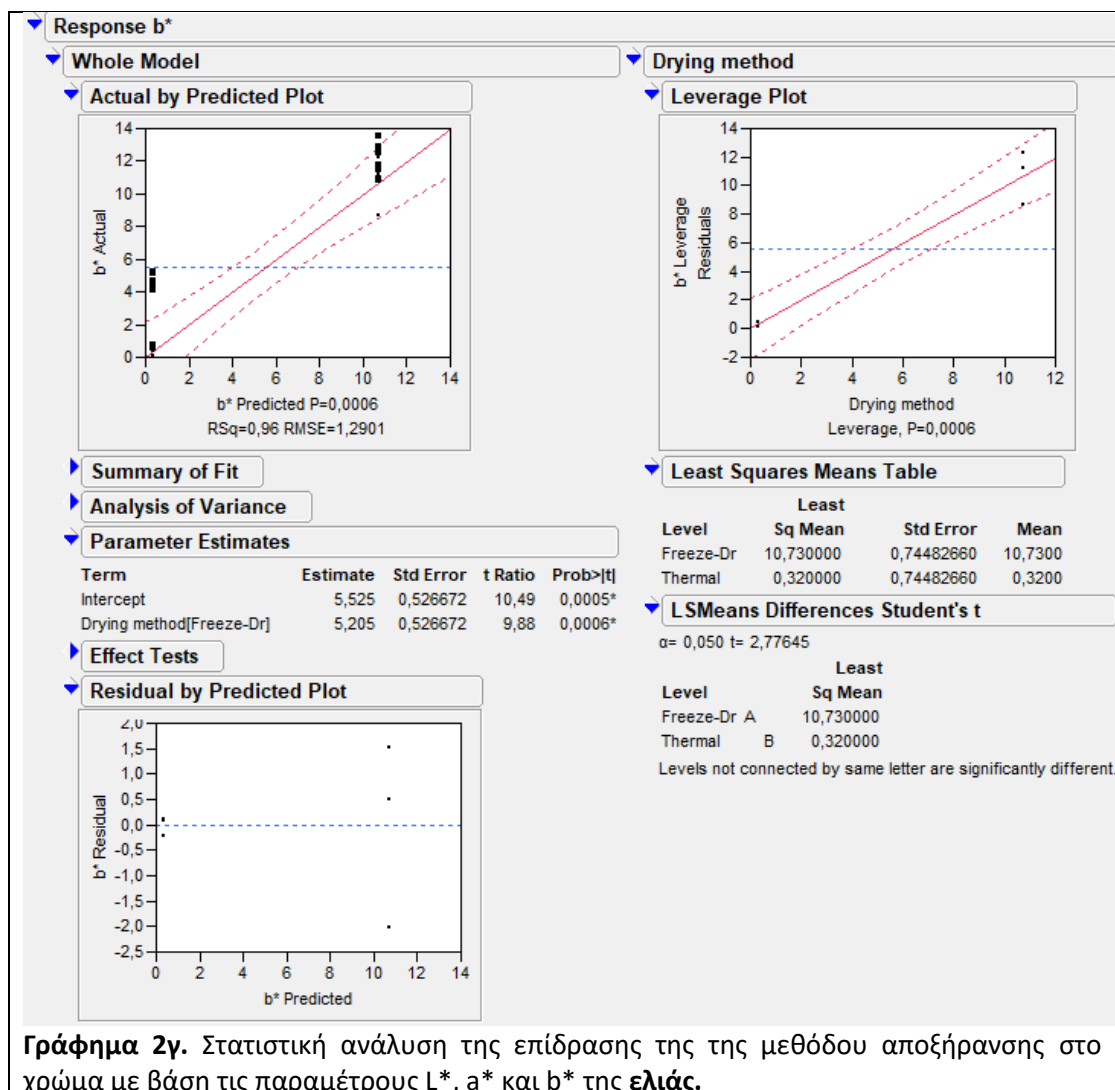
Τα αποτελέσματα του χρώματος με βάση τις παραμέτρους L*, a* και b* στα δείγματα **ελιάς** παρουσιάζονται στα παρακάτω γραφήματα.



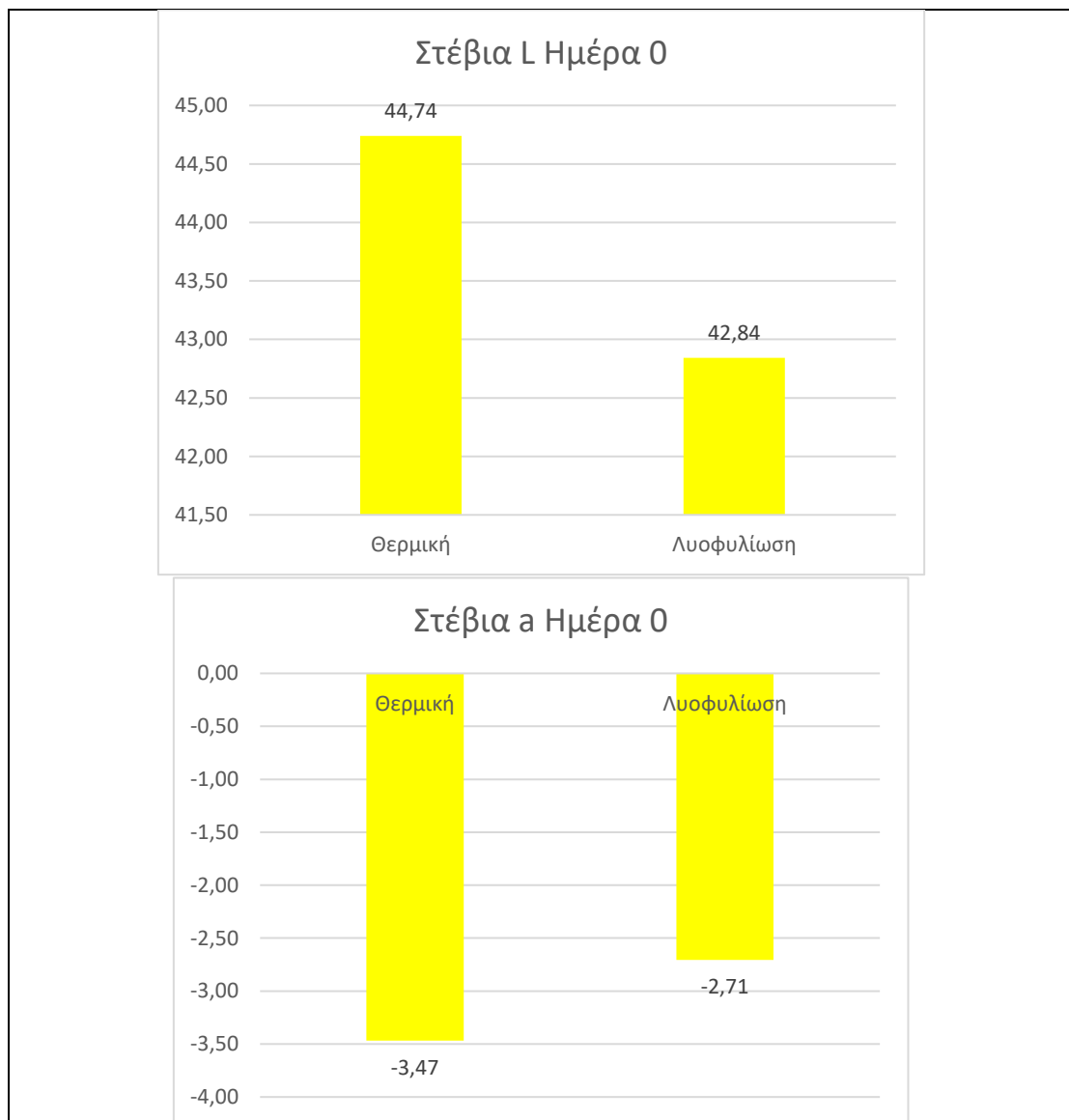


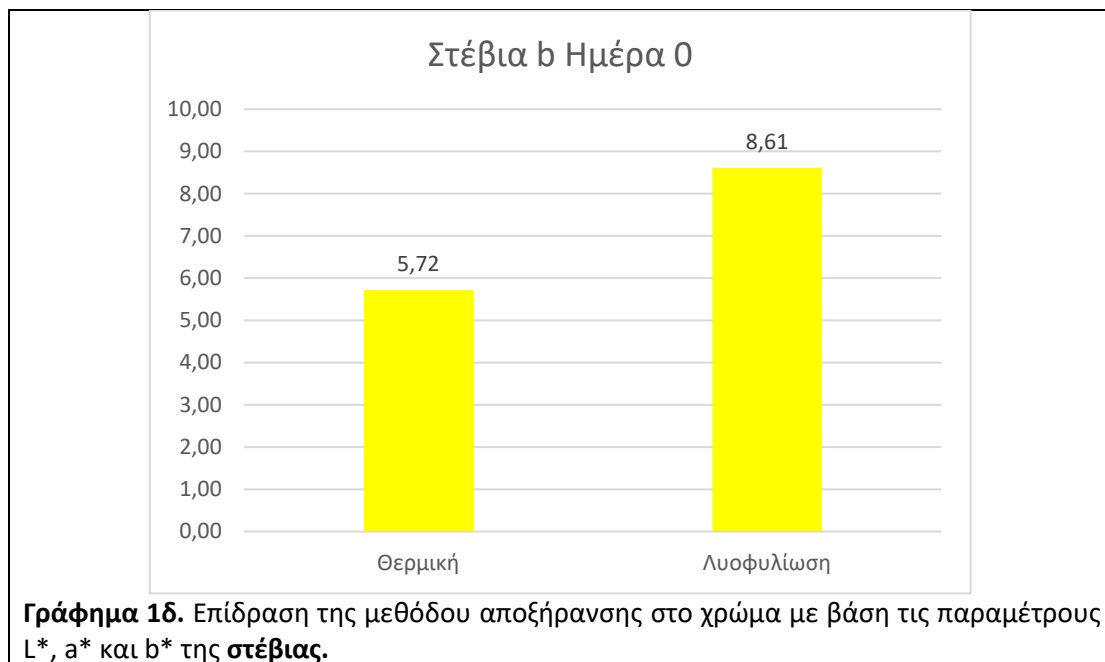


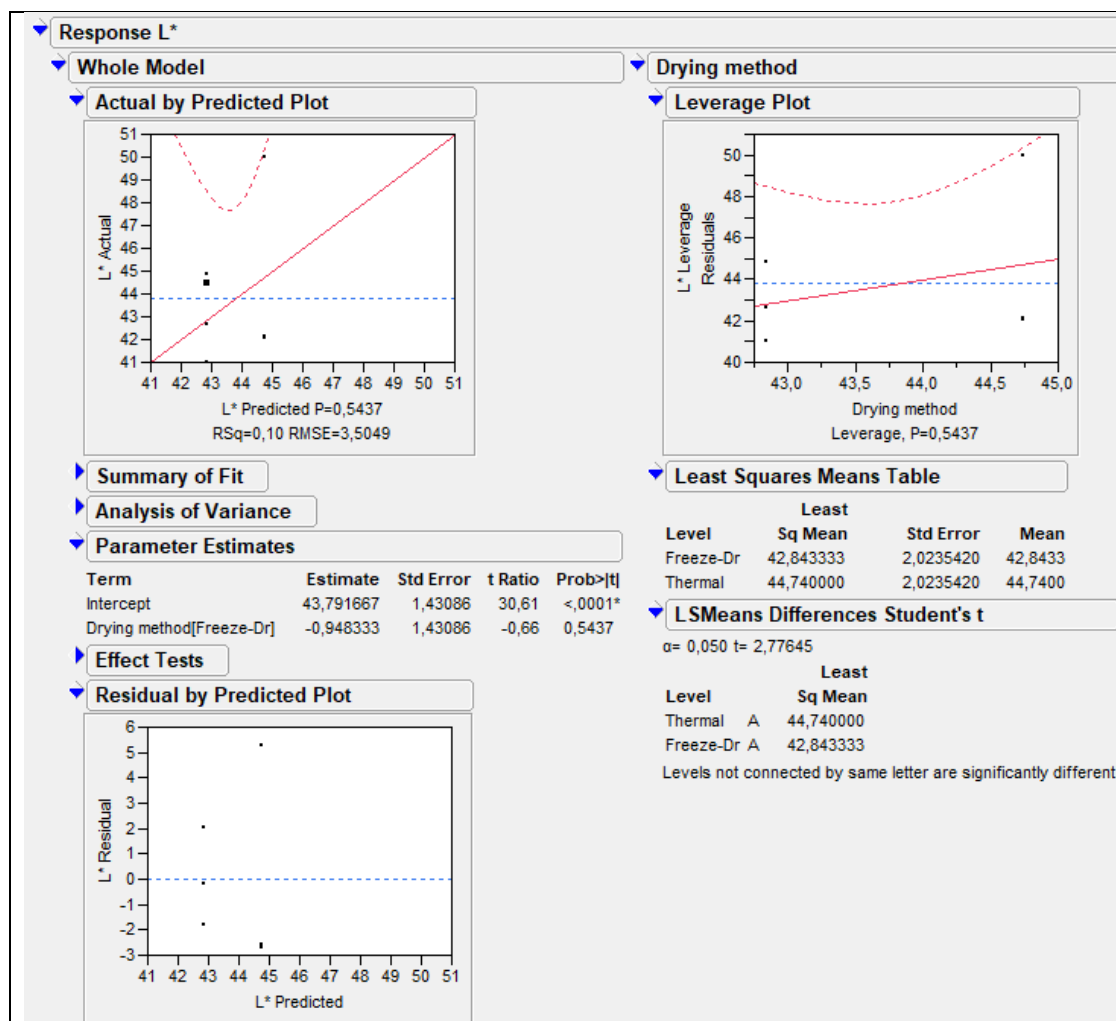


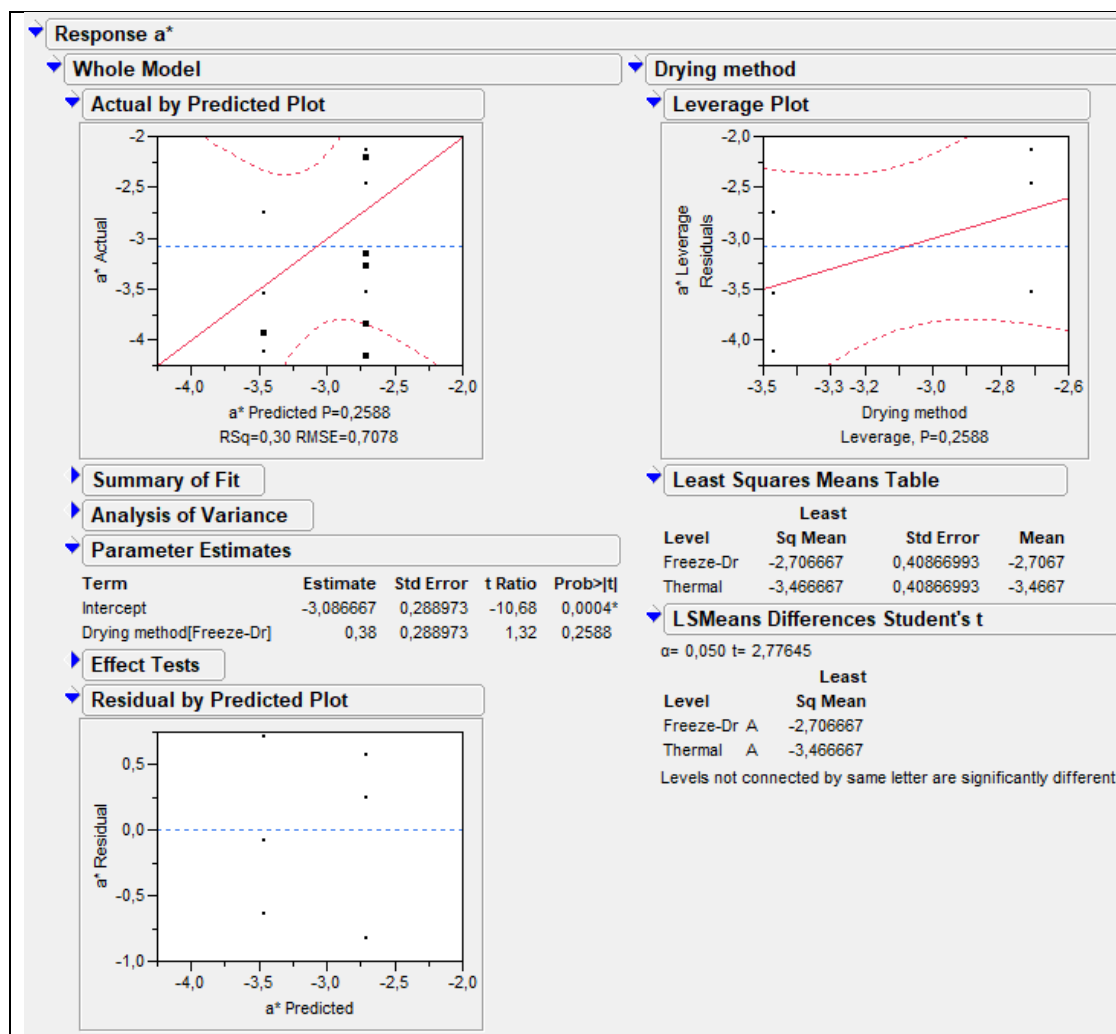


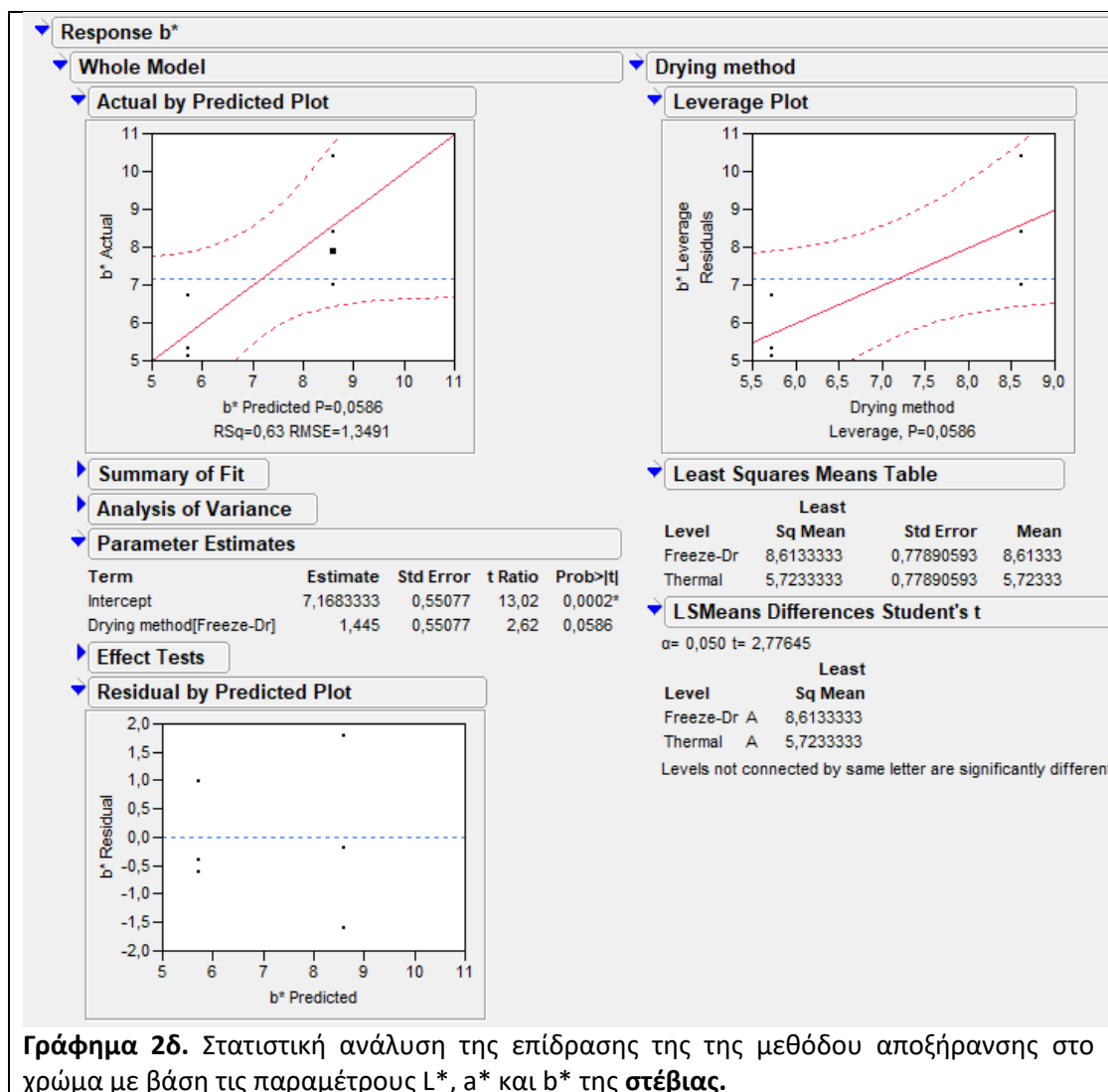
Τα αποτελέσματα του χρώματος με βάση τις παραμέτρους L*, a* και b* στα δείγματα **στεβίας** παρουσιάζονται στα παρακάτω γραφήματα.



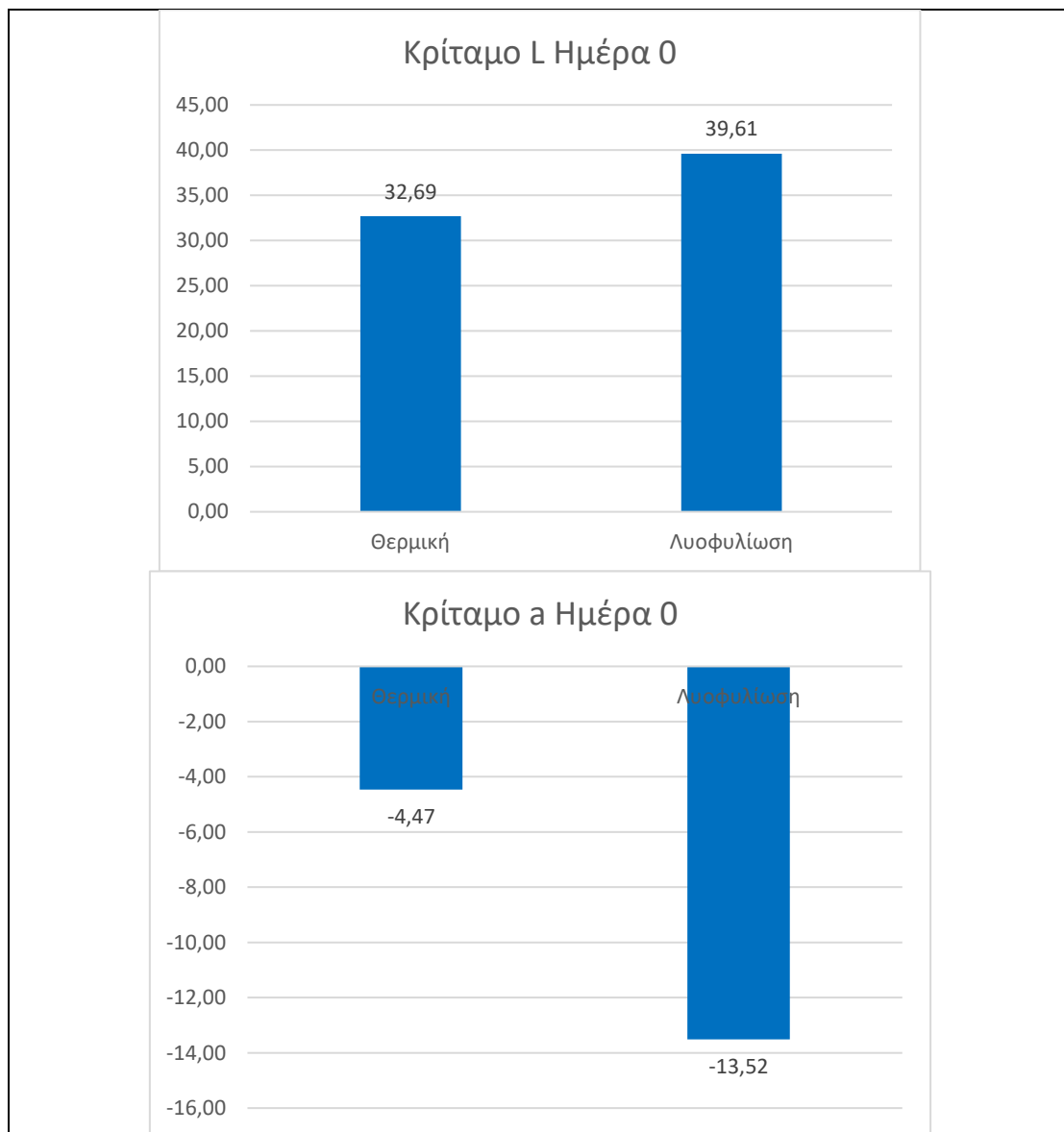


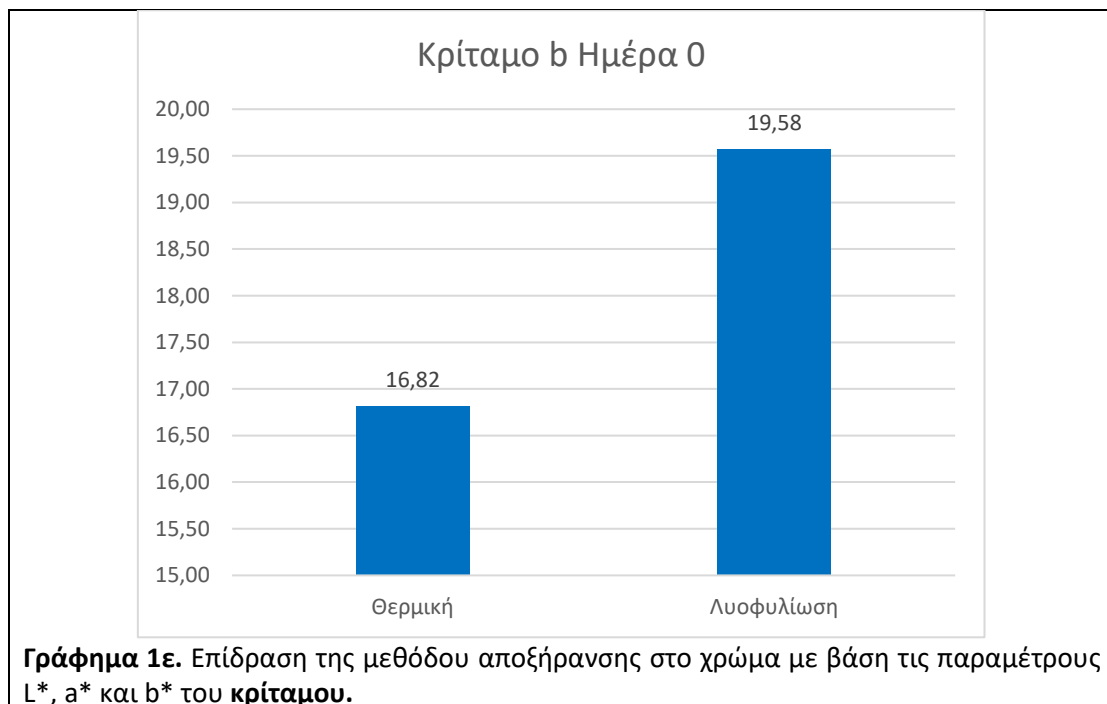


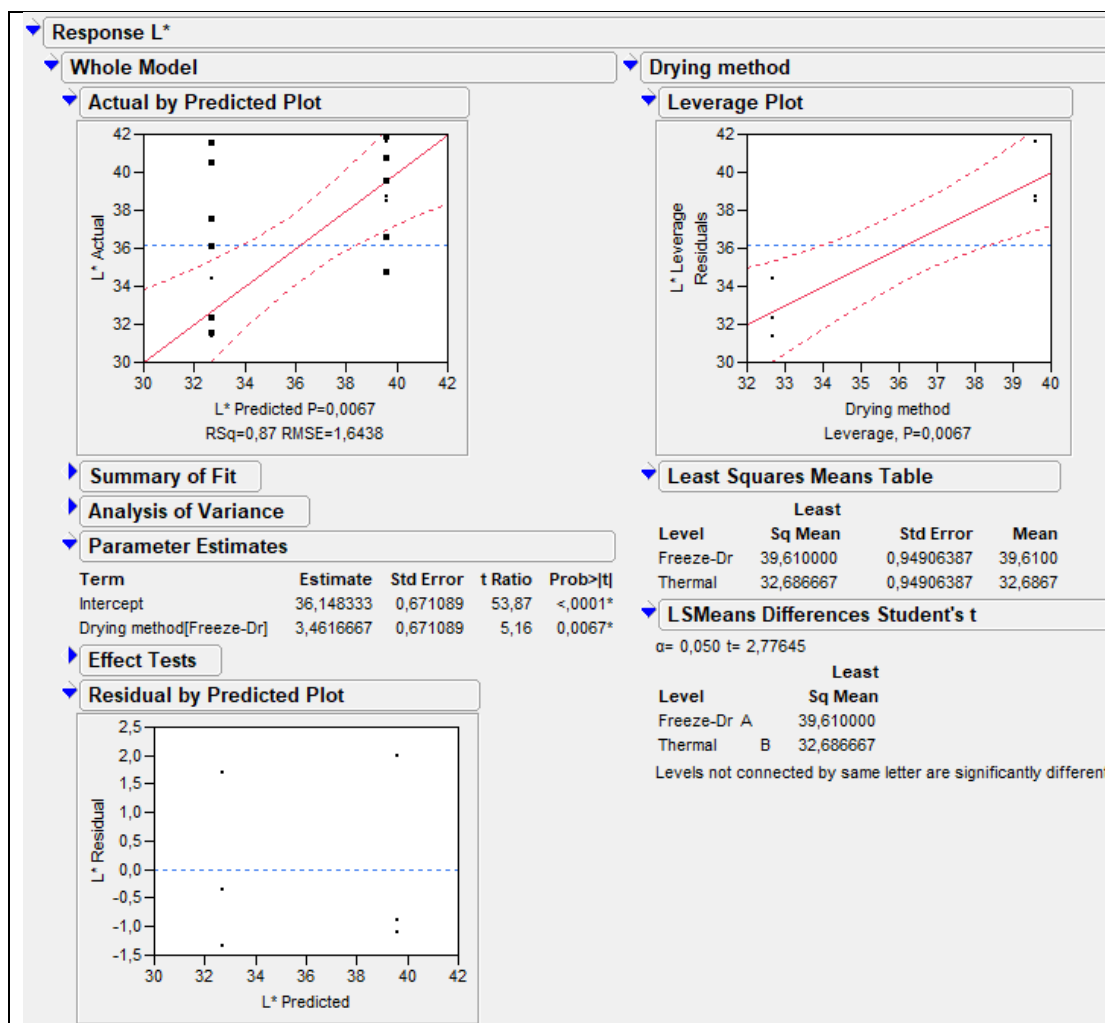


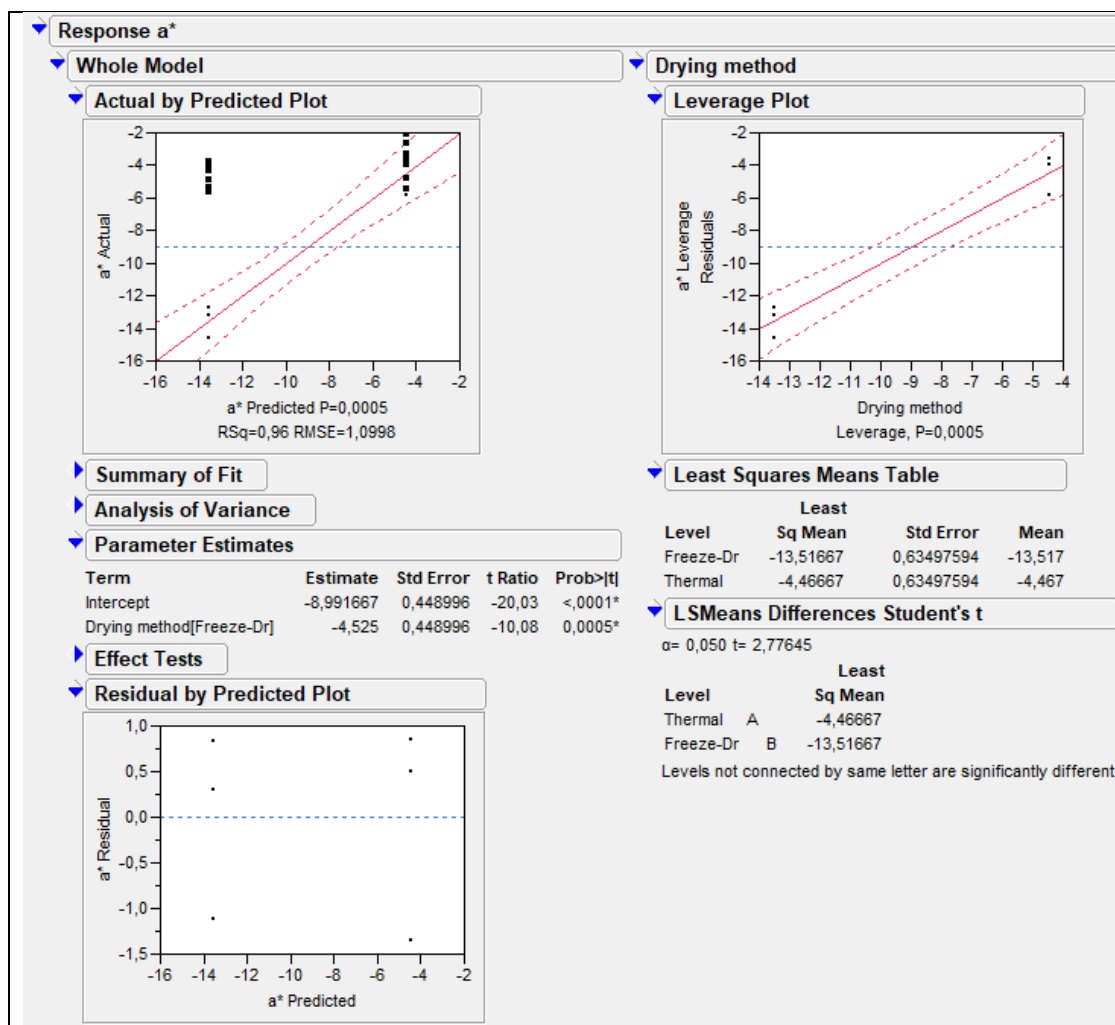


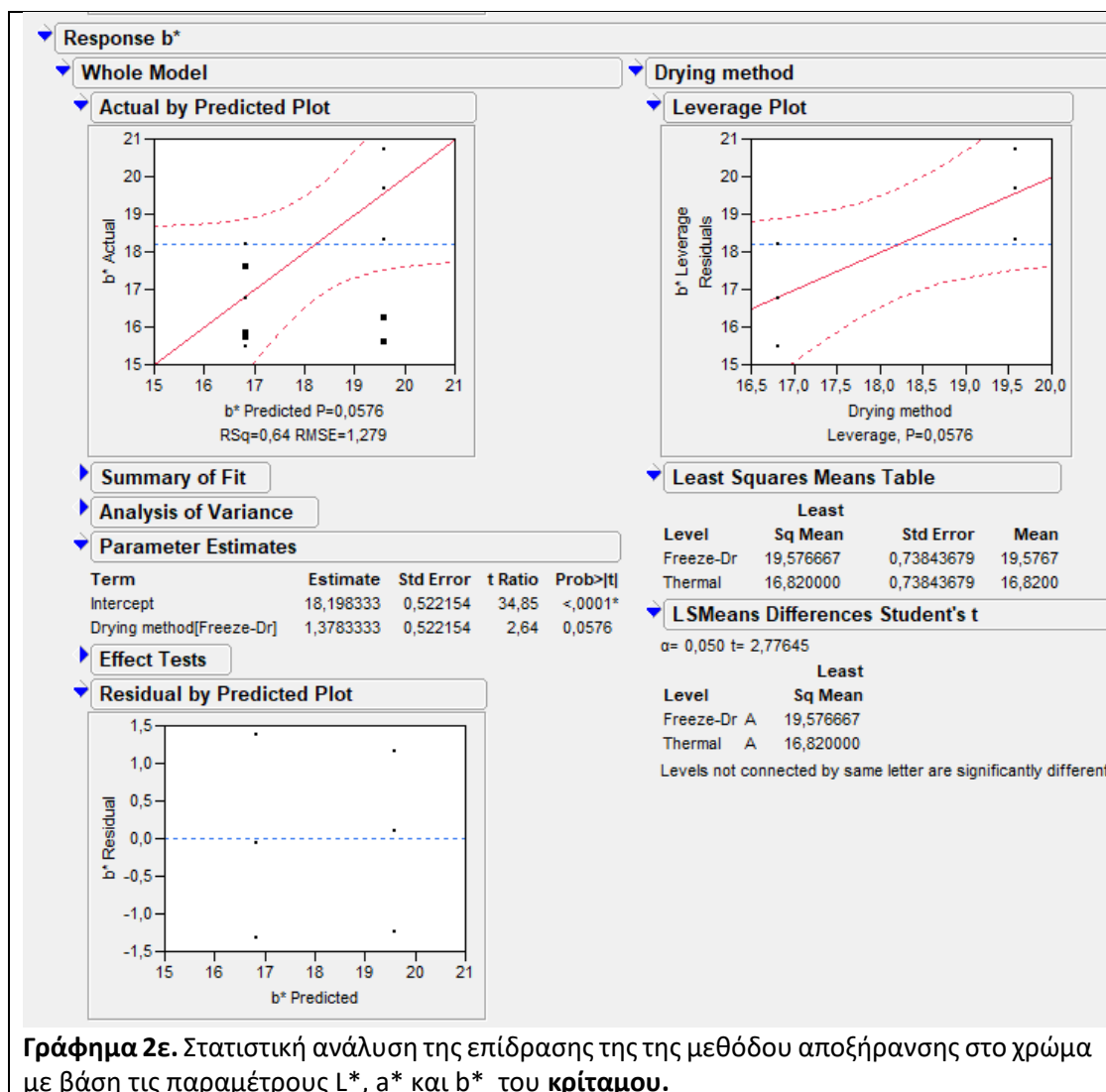
Τα αποτελέσματα του χρώματος με βάση τις παραμέτρους L*, a* και b* στα δείγματα **κρίταμου** παρουσιάζονται στα παρακάτω γραφήματα.





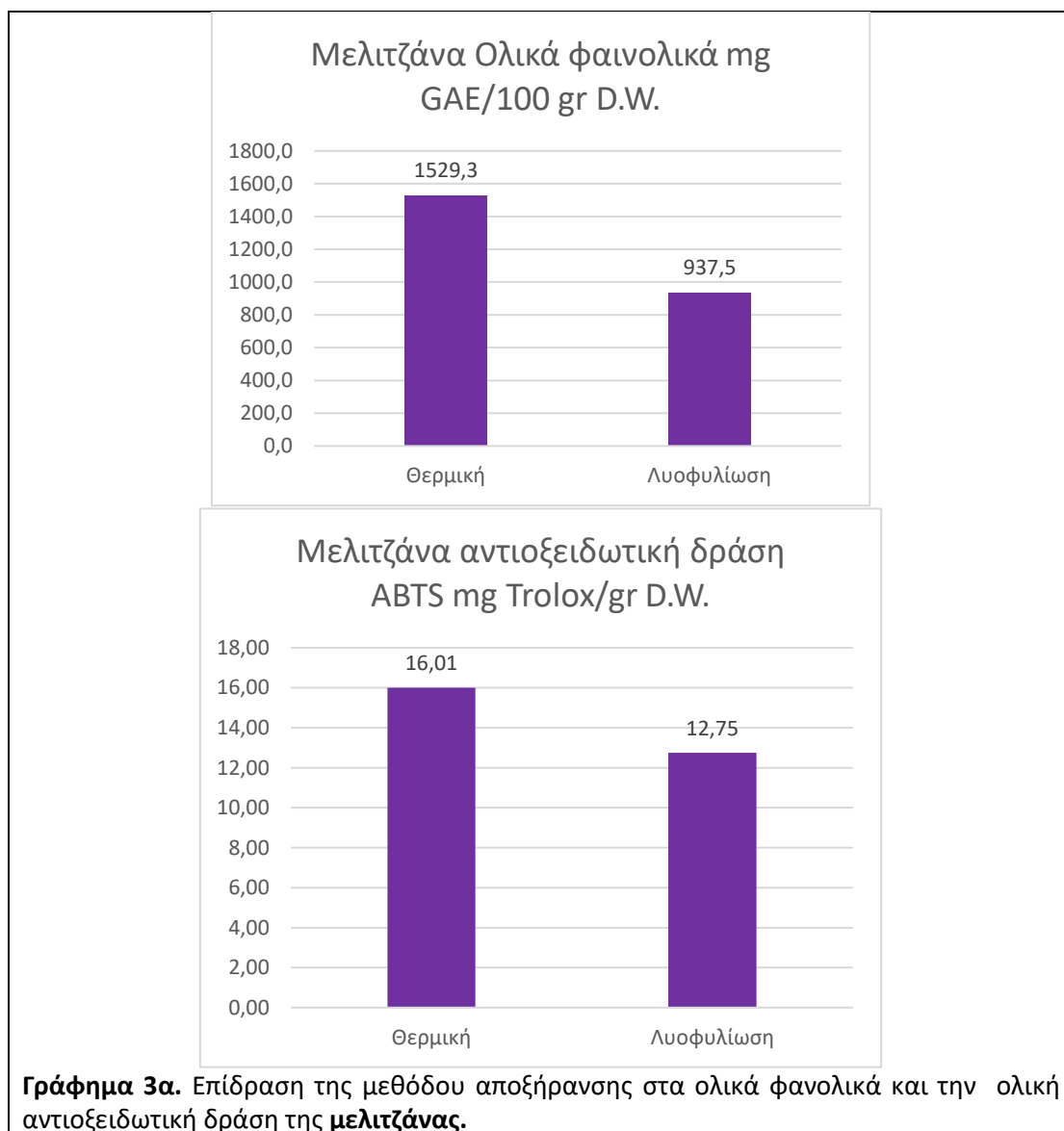


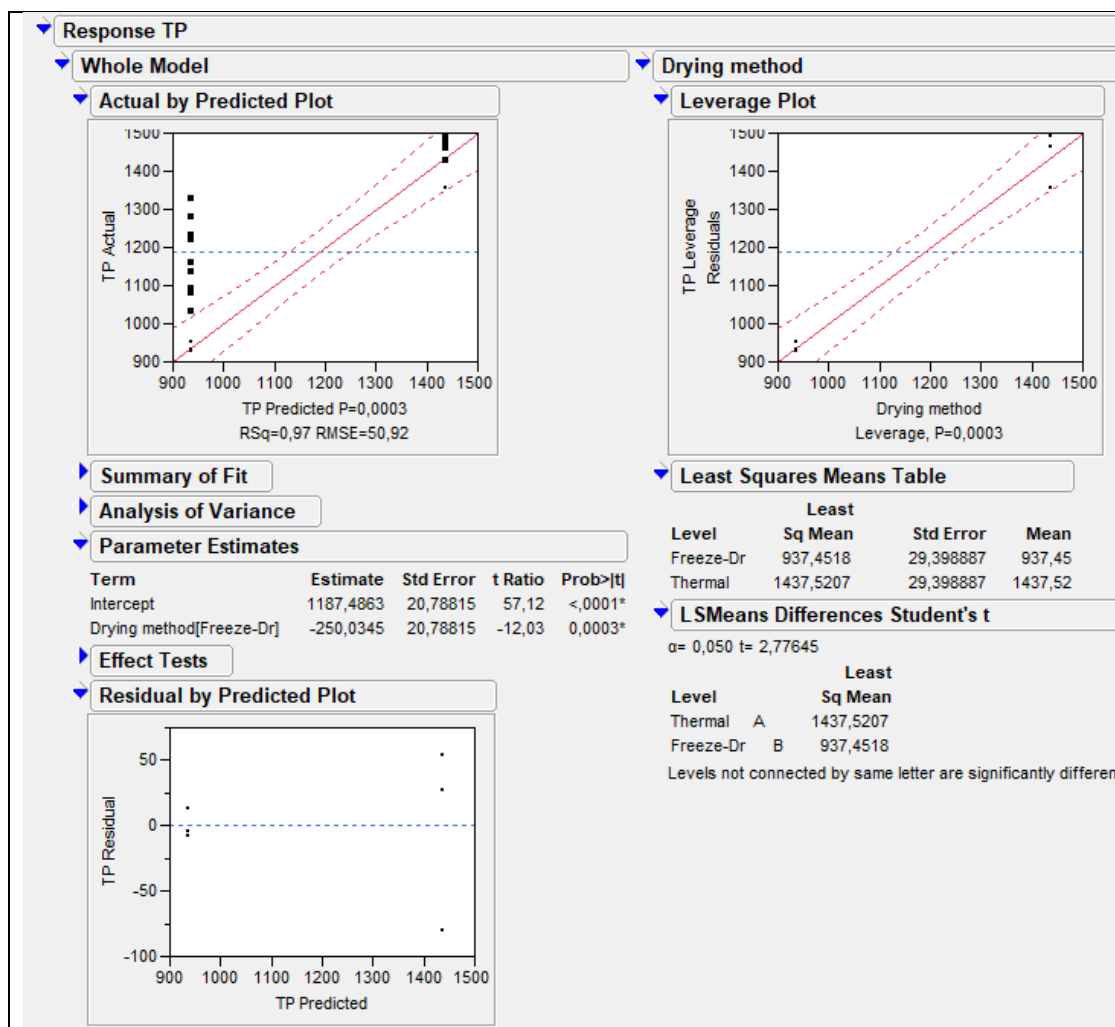


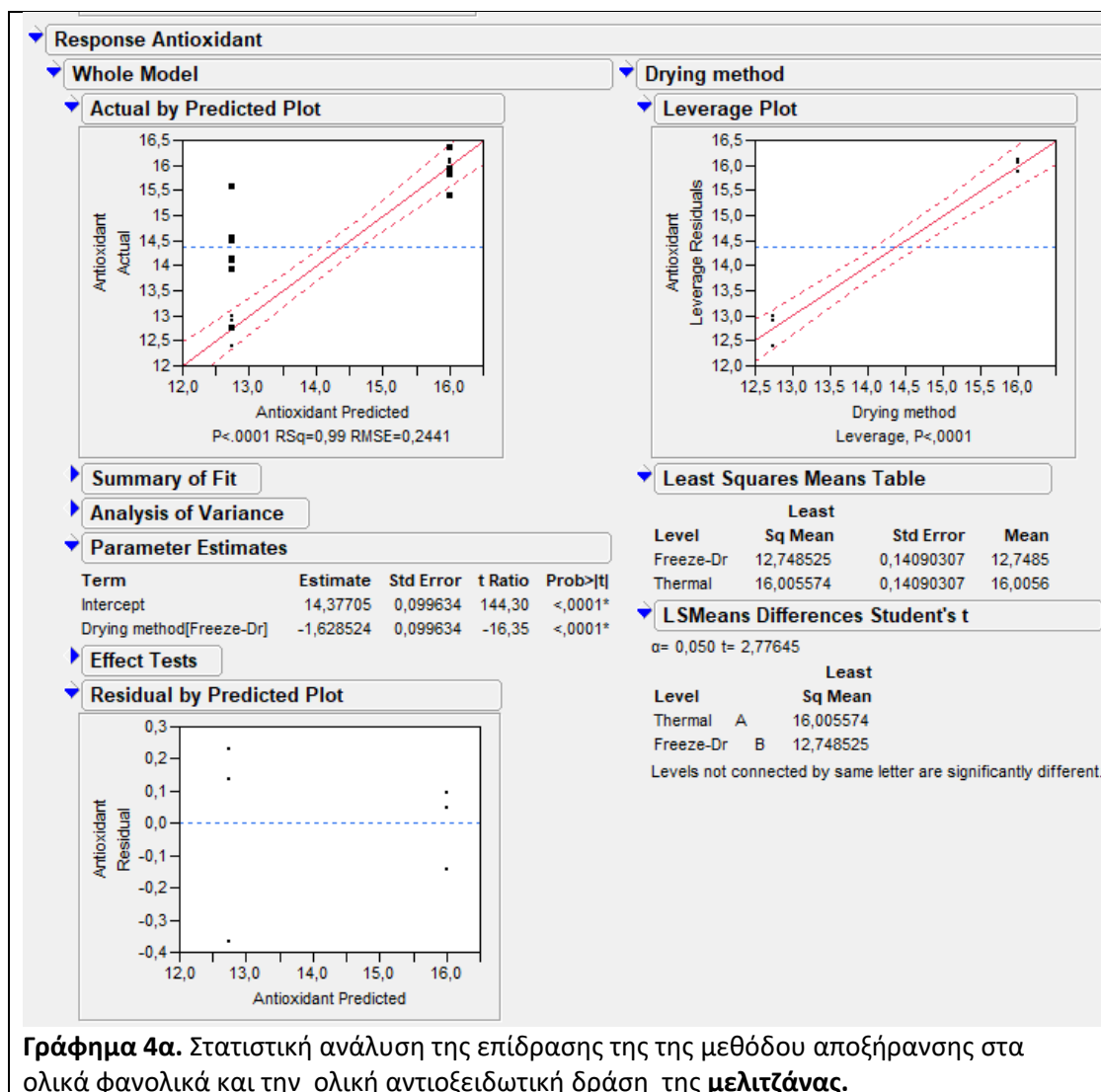


3.2 Ολικά φαινολικά και ολική αντιοξειδωτική δράση

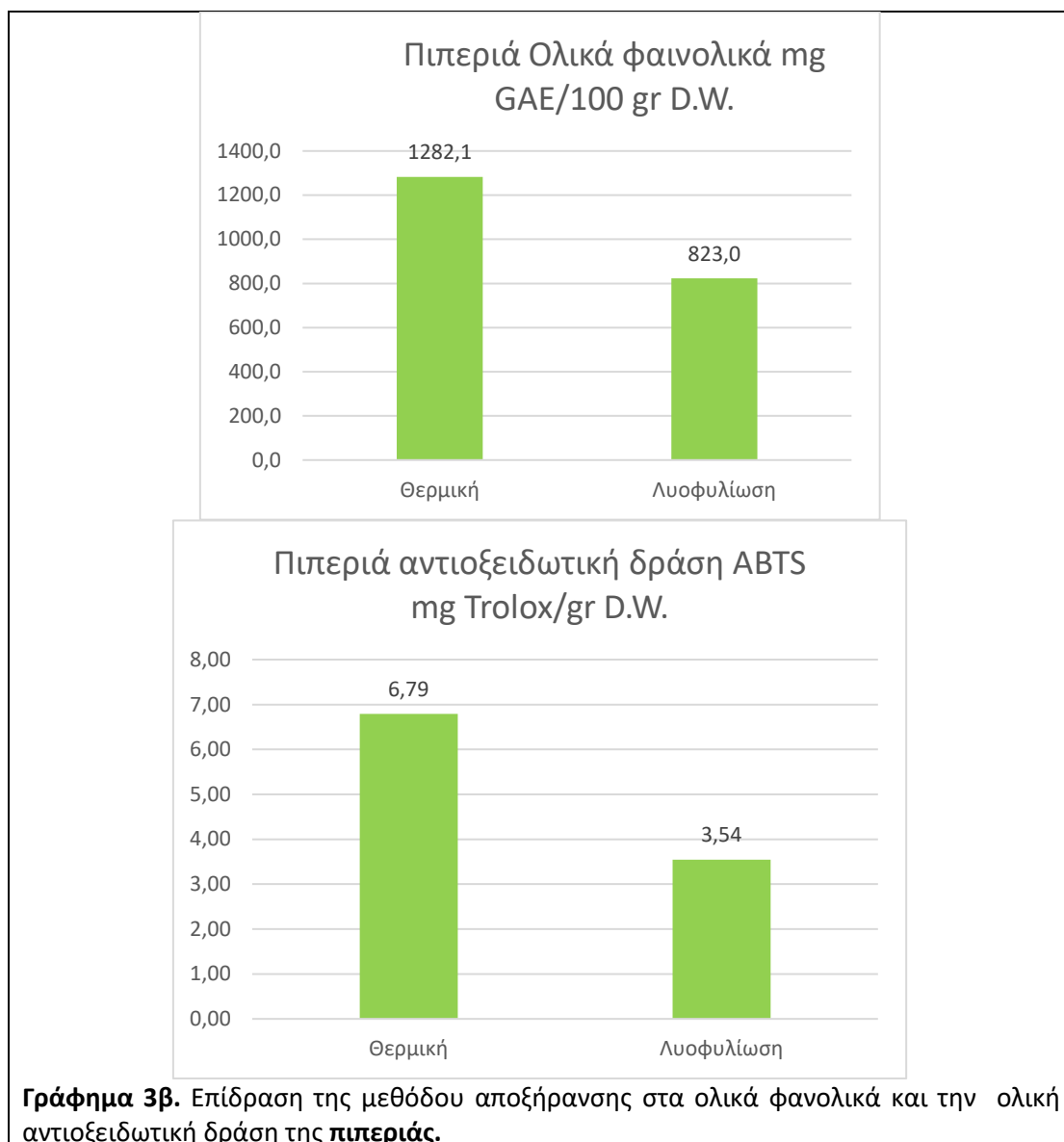
Τα αποτελέσματα των ολικών φαινολικών και της ολικής αντιοξειδωτικής δράσης στα δείγματα **μελιτζάνας** παρουσιάζονται στα παρακάτω γραφήματα.

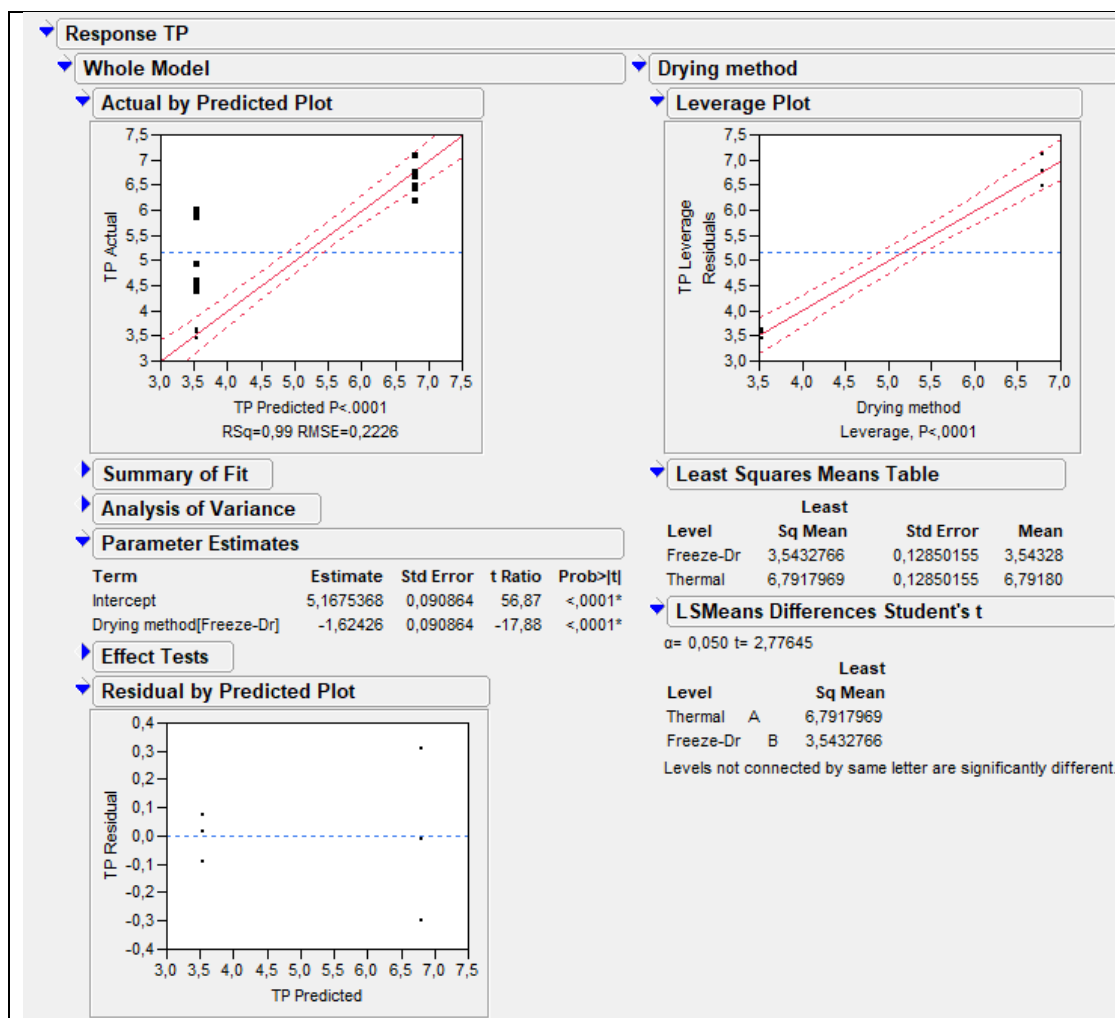


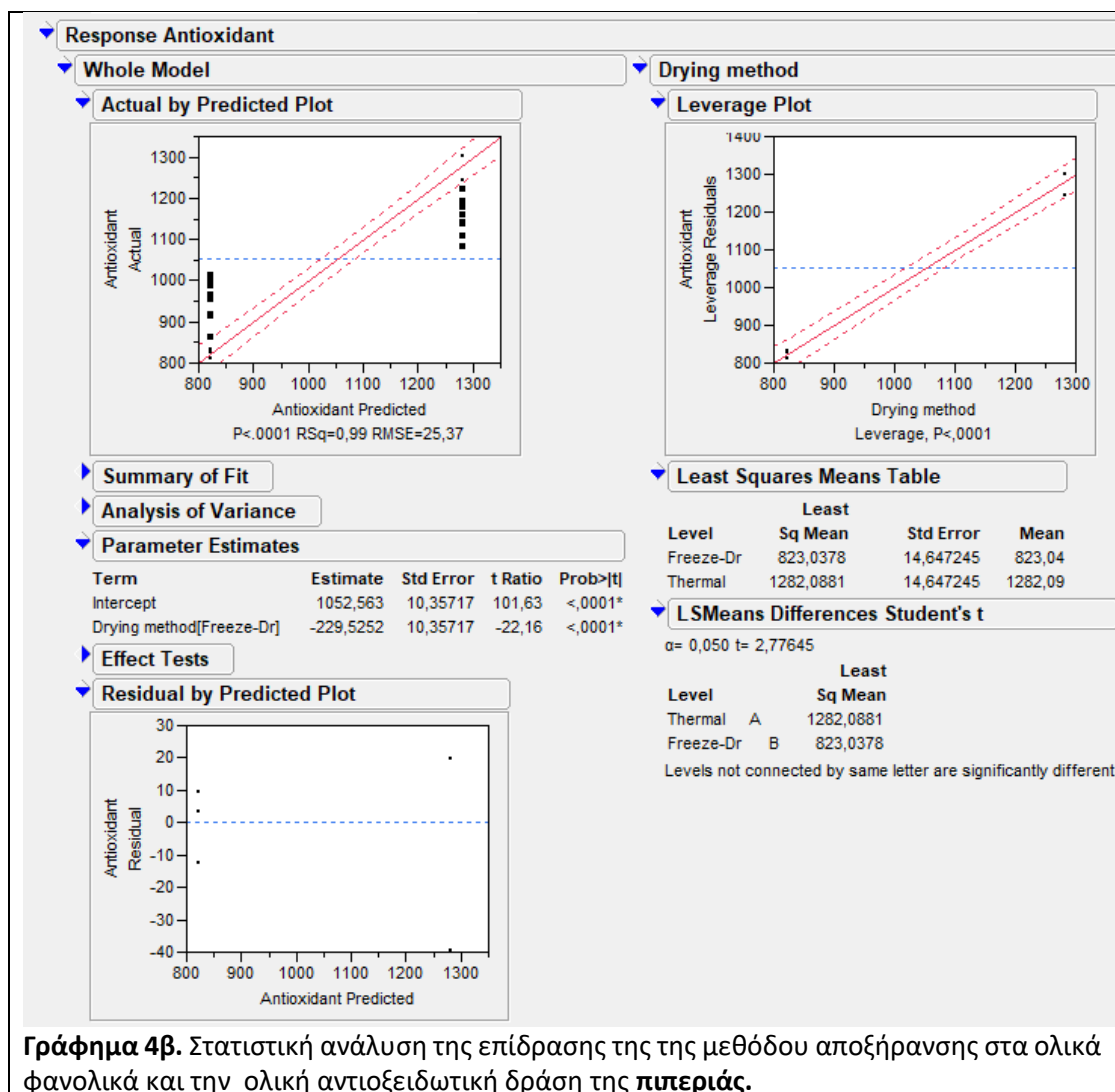




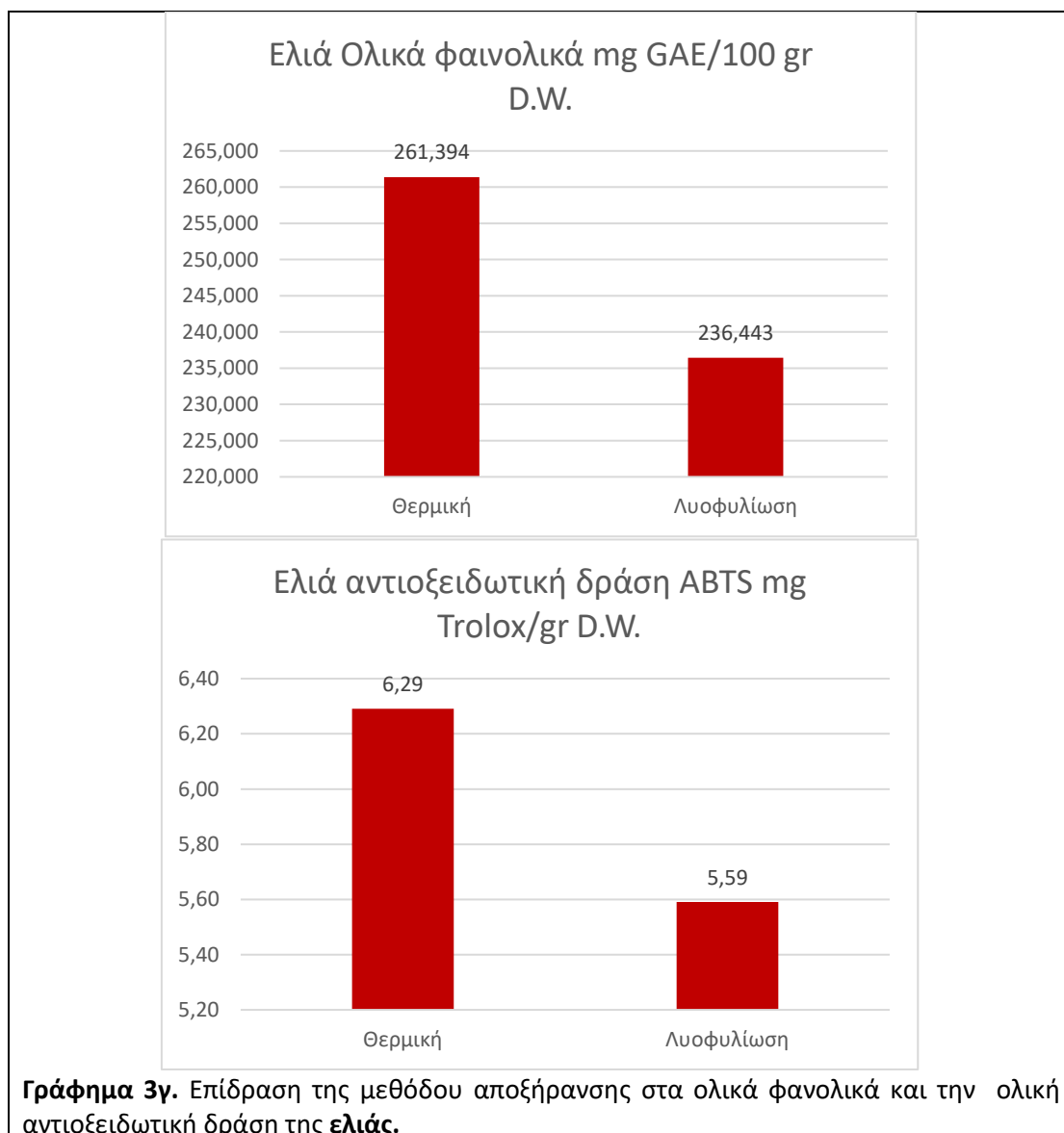
Τα αποτελέσματα των ολικών φανολικών και της ολικής αντιοξειδωτικής δράσης στα δείγματα **πιπεριάς** παρουσιάζονται στα παρακάτω γραφήματα.

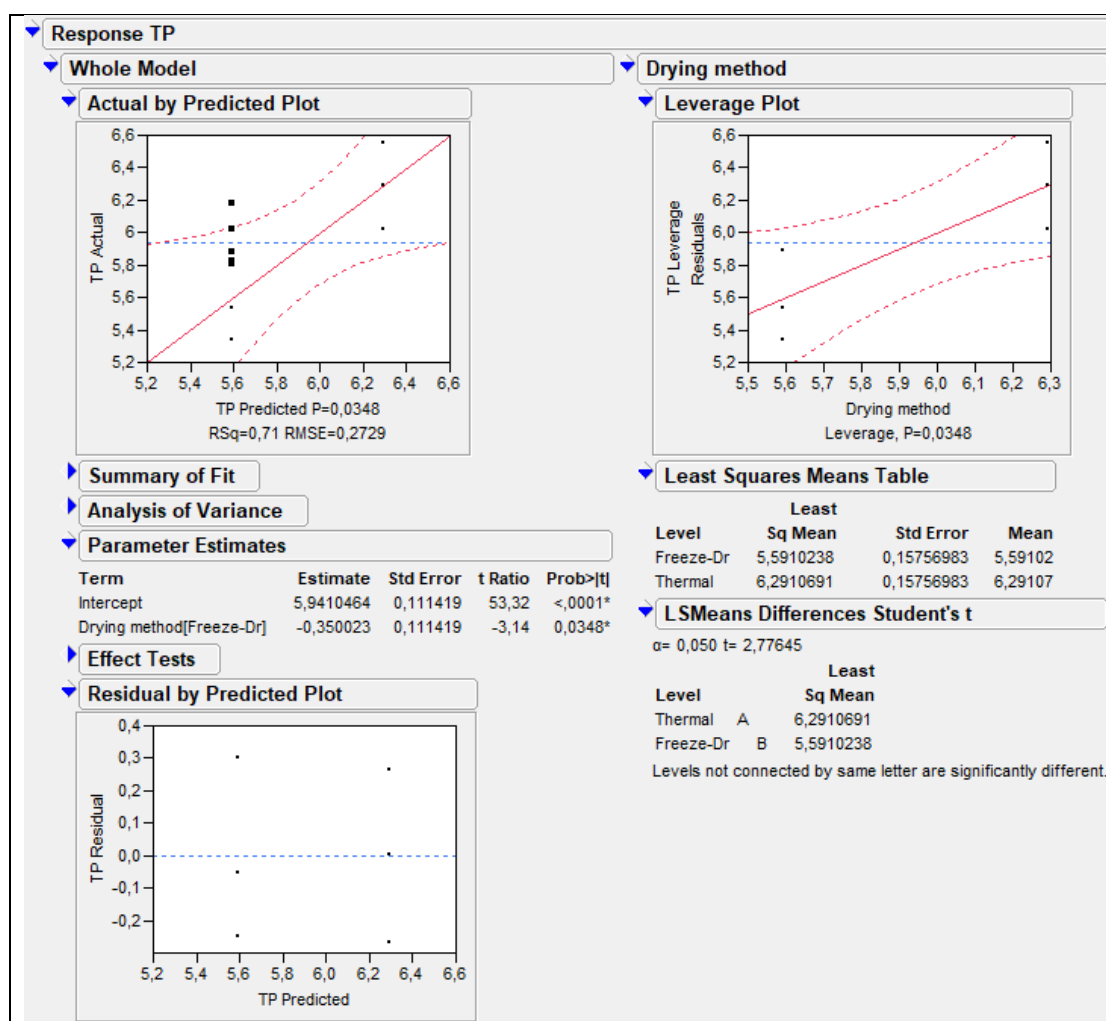


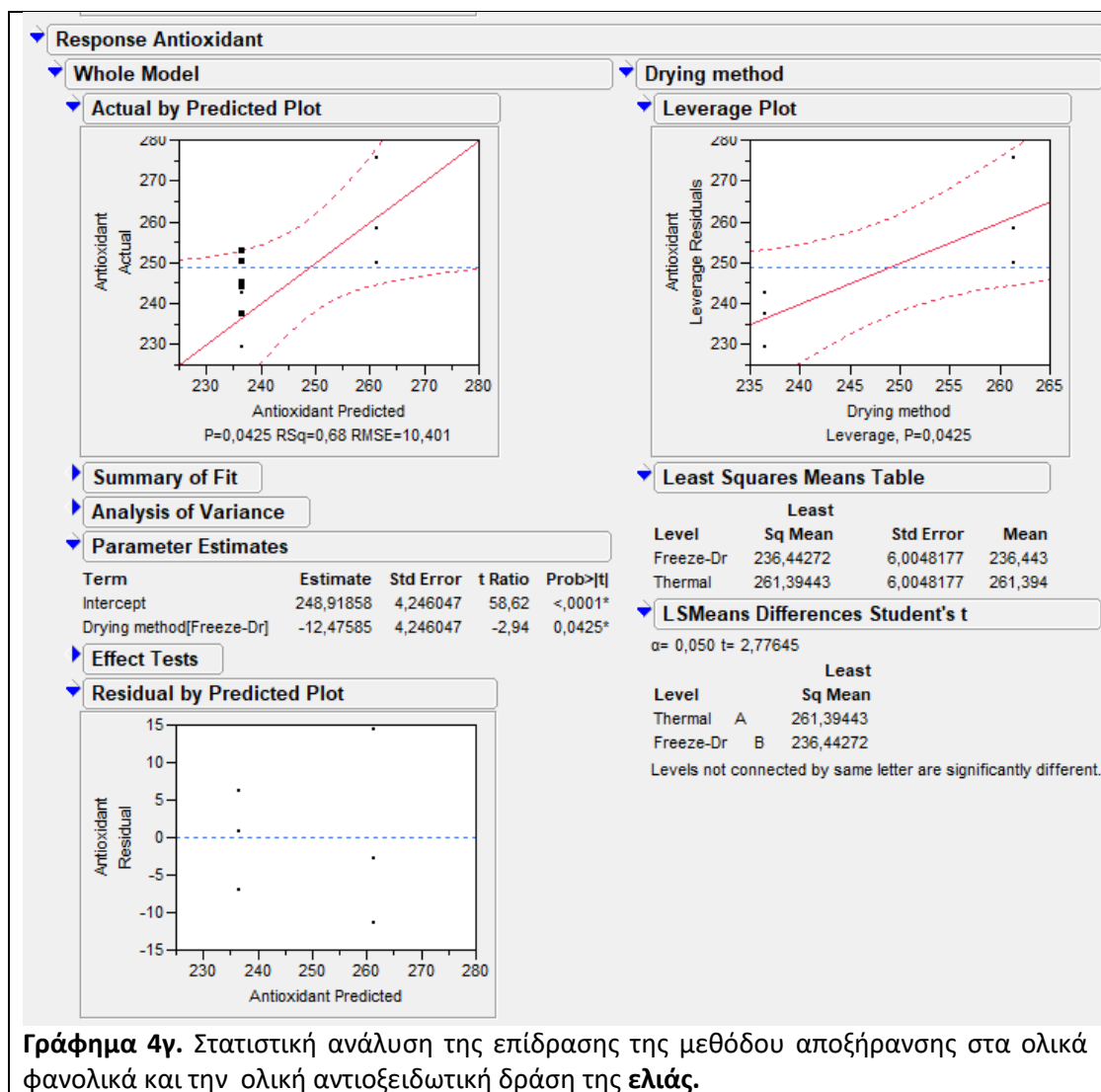




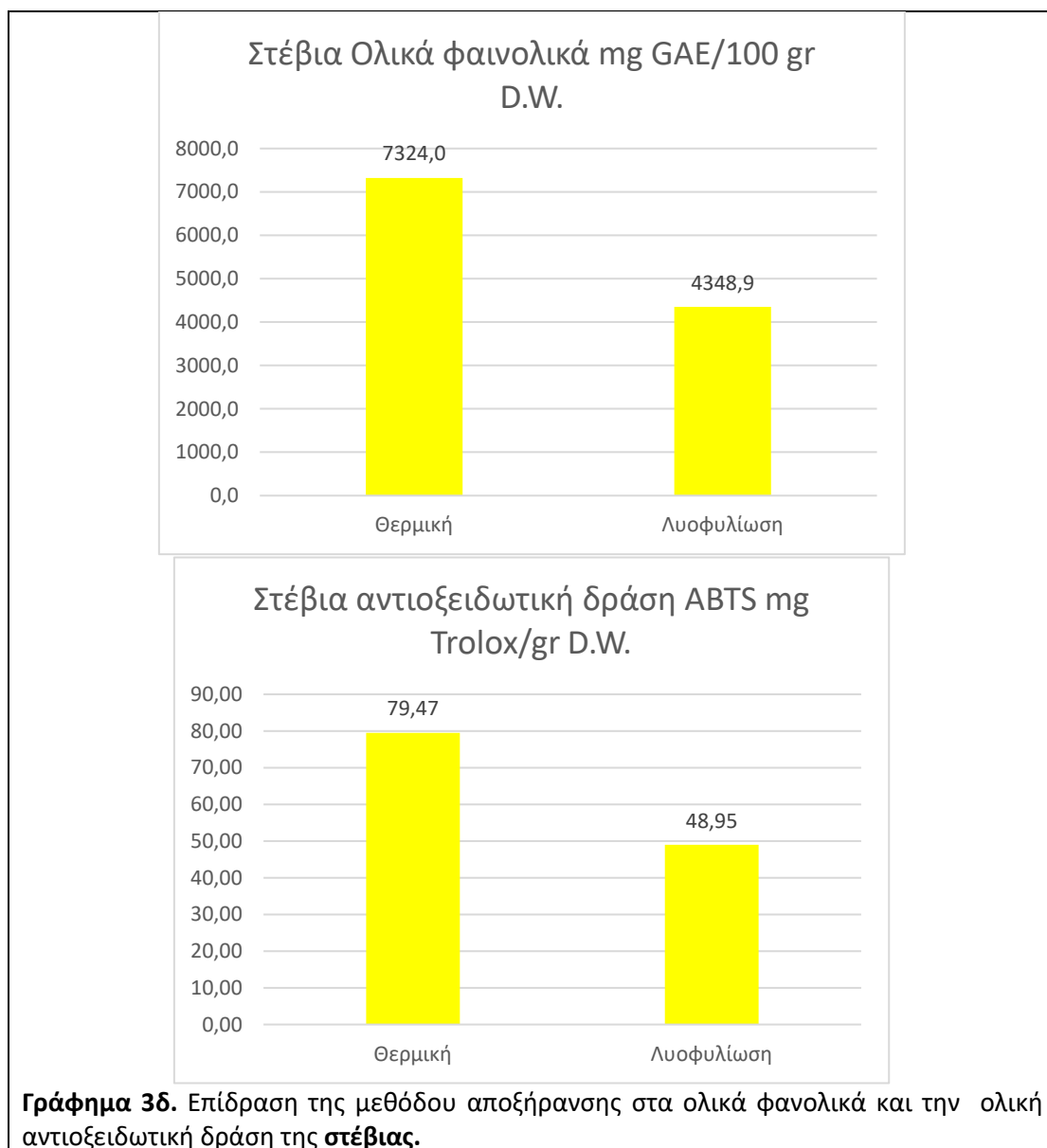
Τα αποτελέσματα των ολικών φανολικών και της ολικής αντιοξειδωτικής δράσης στα δείγματα **ελιάς** παρουσιάζονται στα παρακάτω γραφήματα.

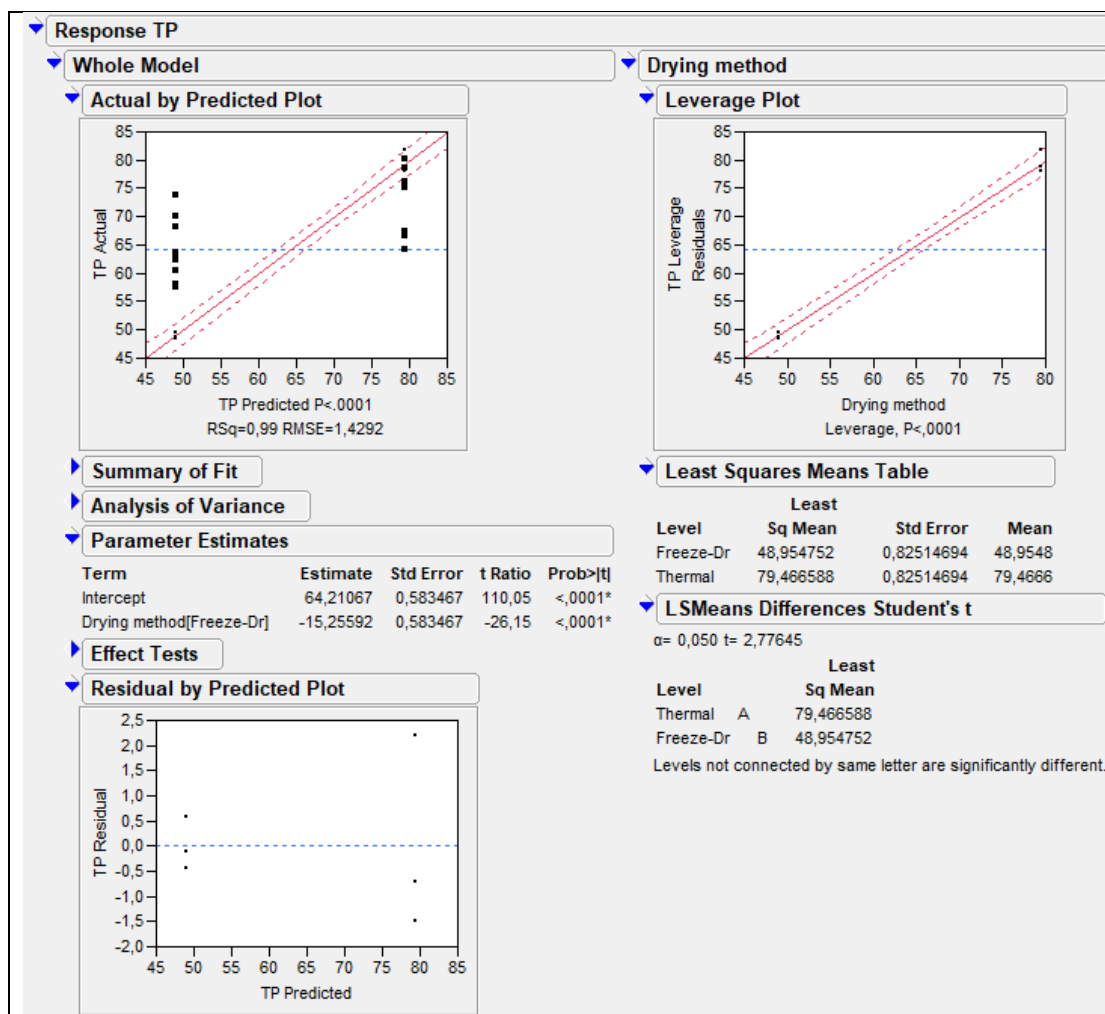


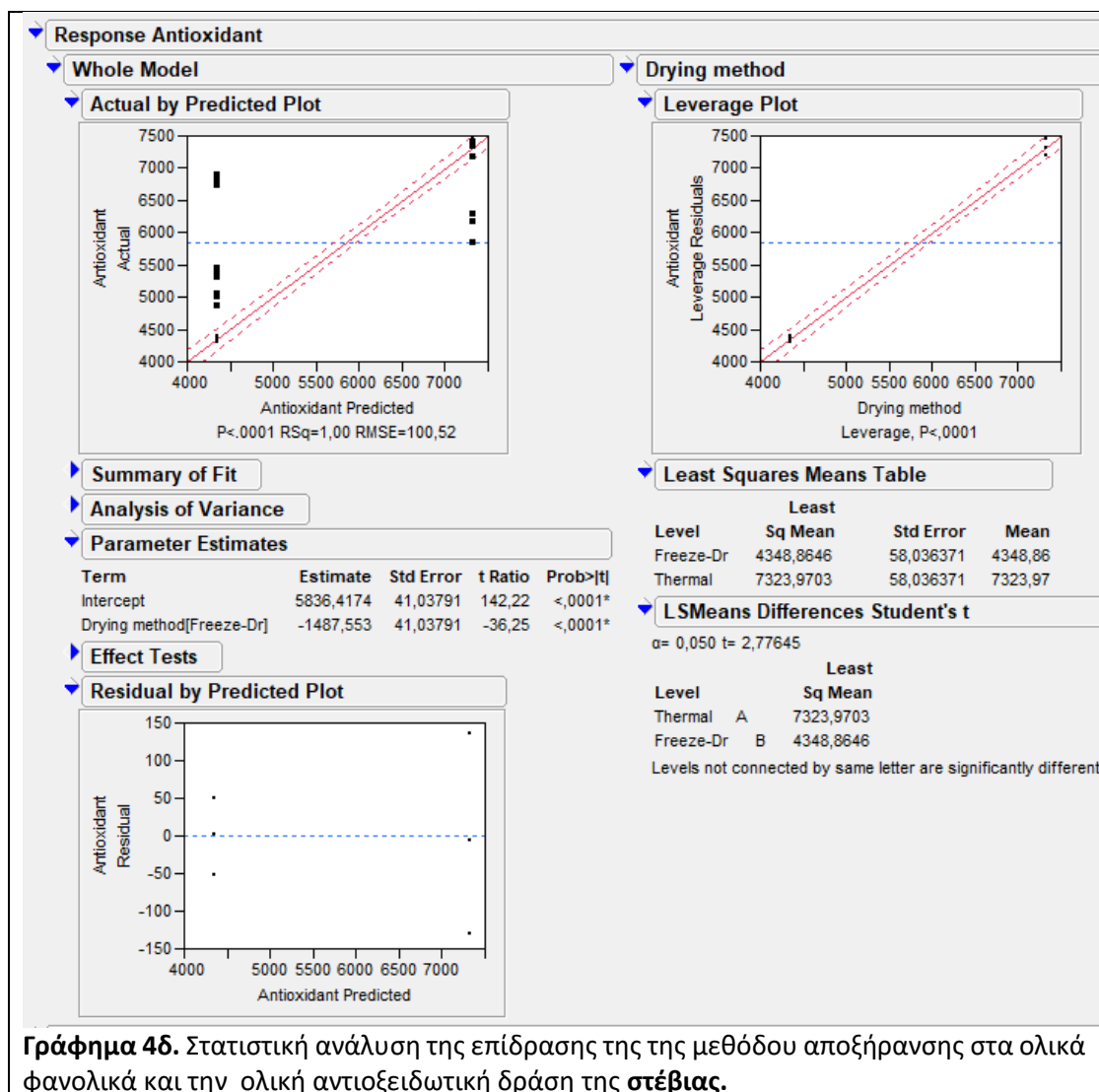




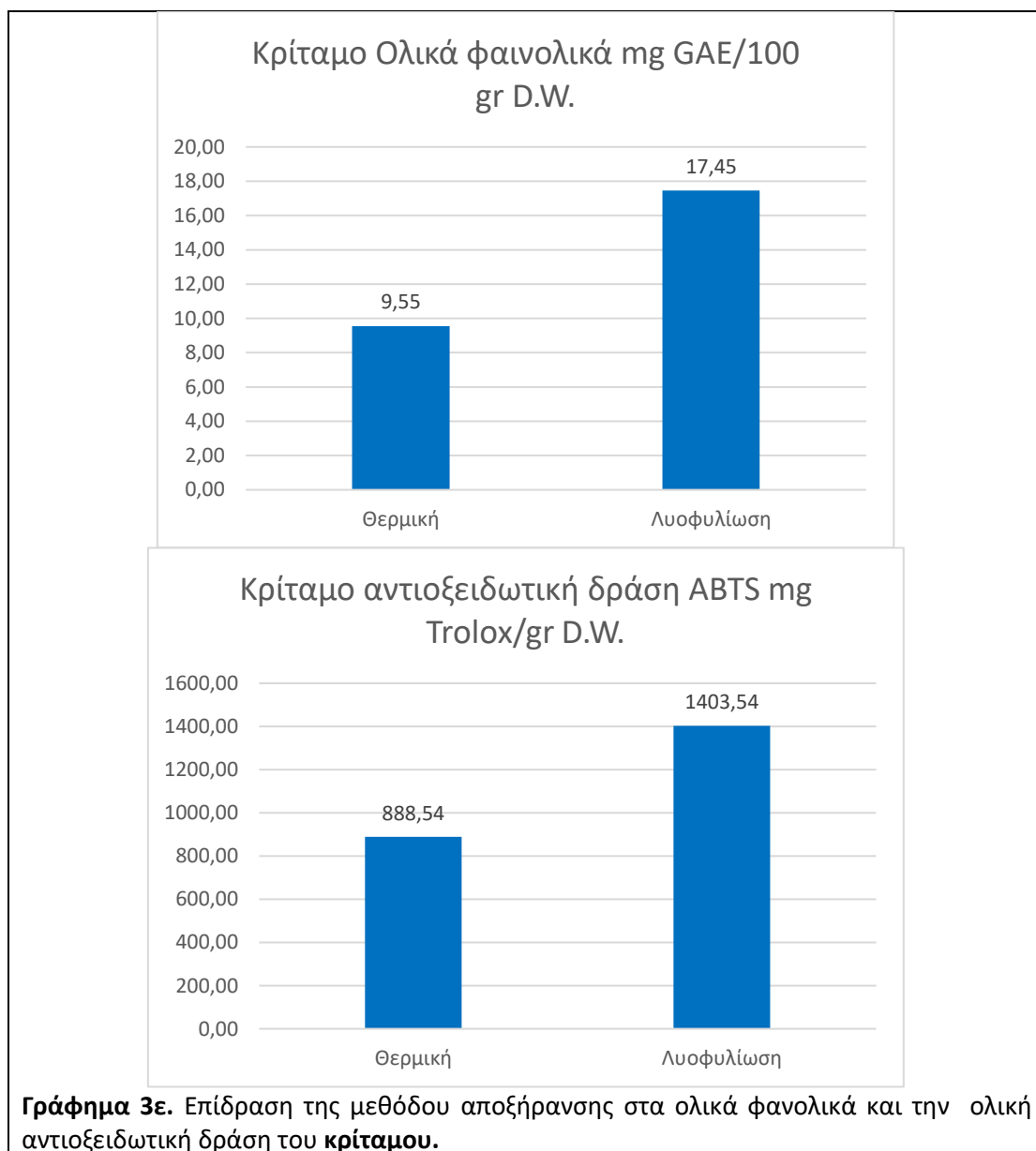
Τα αποτελέσματα των ολικών φανολικών και της ολικής αντιοξειδωτικής δράσης στα δείγματα **στεβίας** παρουσιάζονται στα παρακάτω γραφήματα.

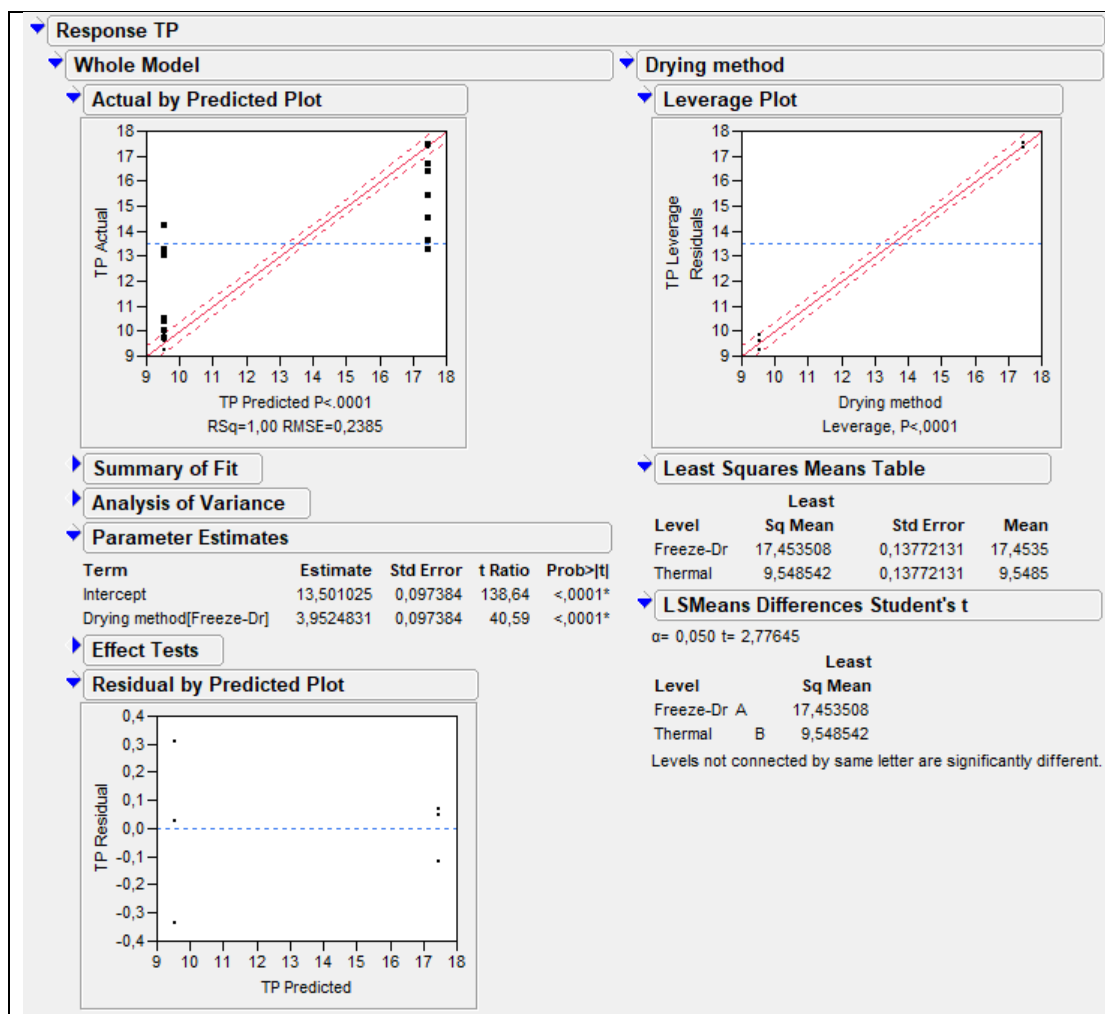


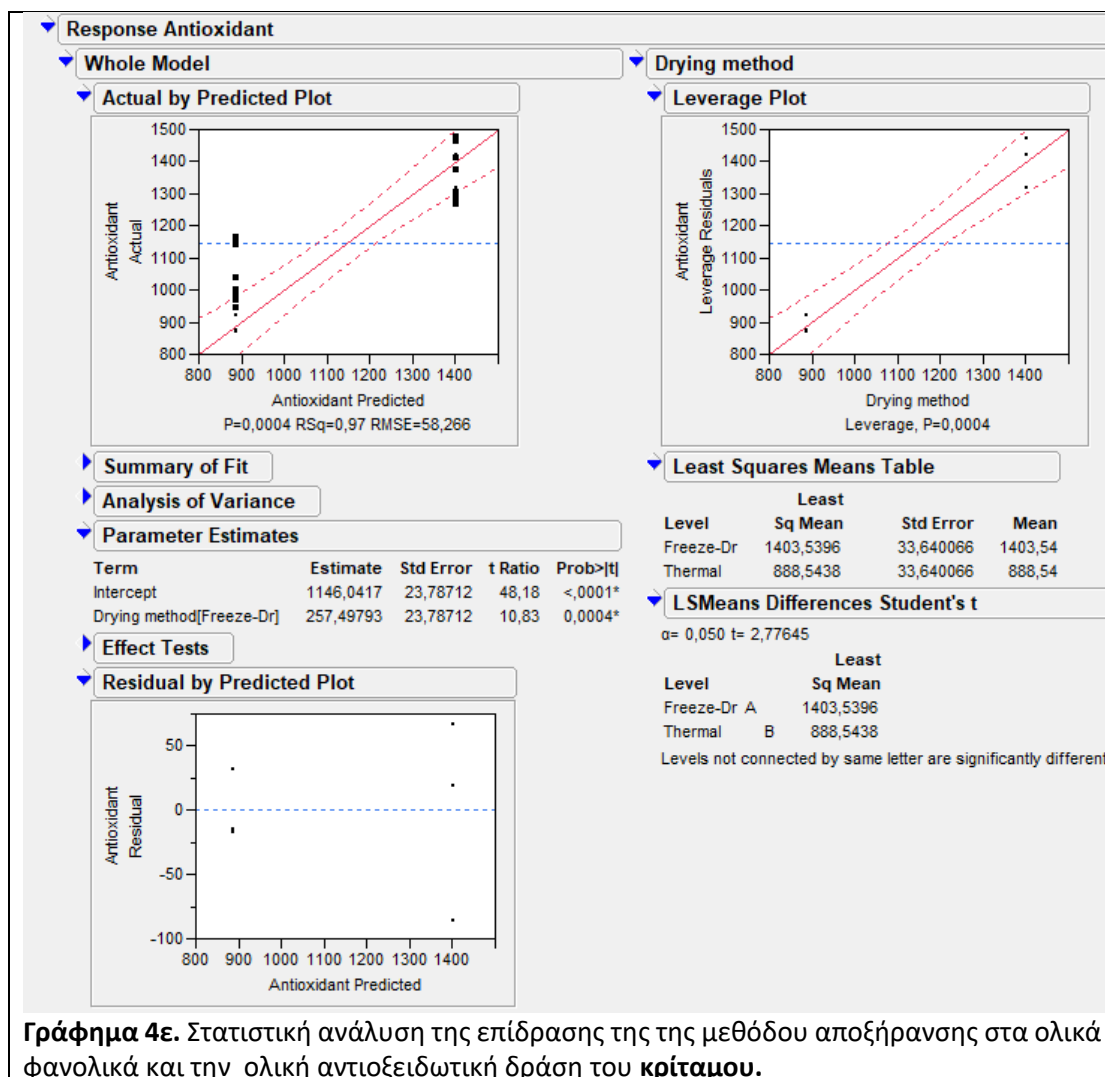




Τα αποτελέσματα των ολικών φανολικών και της ολικής αντιοξειδωτικής δράσης στα δείγματα **κρίταμου** παρουσιάζονται στα παρακάτω γραφήματα.







4 Συμπεράσματα

- Η μέθοδος της λυοφιλίωσης, με βάση τα δεδομένα της 2^{ης} in-situ δοκιμής, βρέθηκε αποτελεσματική στη βελτίωση του χρώματος, εκτιμώμενο με βάση τις παραμέτρους L^* , a^* και b^* , για την αποξήρανση και των πέντε ειδών προϊόντων (μελιτζάνα, πιπεριά, ελιά, στέβια, και κρίταμο). Το χρώμα των προϊόντων της λυοφιλίωσης ήταν καλύτερο από τα προϊόντα της συμβατικής θερμικής αποξήρανσης. Το χρώμα των προϊόντων της λυοφιλίωσης ήταν σχεδόν παρόμοιο με το χρώμα των ντίστοιχων νωπών-φρέσκων προϊόντων.
- Η μέθοδος της λυοφιλίωσης, με βάση τα δεδομένα της 2^{ης} in-situ δοκιμής, οδήγησε σε μειωμένες τιμές ολικών φαινολικών και αντιοξειδωτικής δράσης στα τέσσερα προϊόντα (μελιτζάνα, πιπεριά, ελιά και στέβια), σε σχέση με τη συμβατική θερμική αποξήρανση. Αντίθετα οδήγησε σε αυξημένες τιμές ολικών φαινολικών και αντιοξειδωτικής δράσης στο κρίταμο.

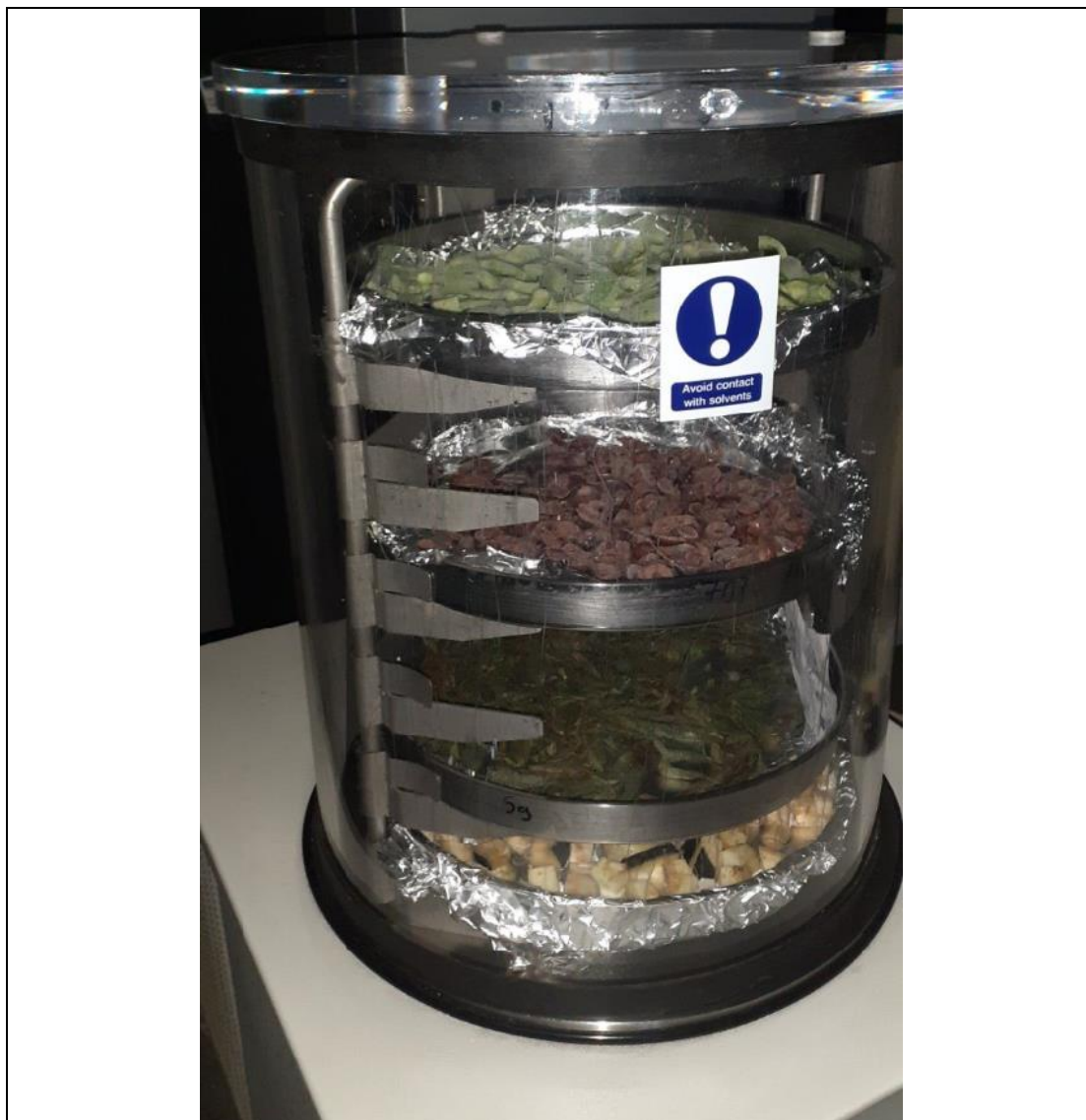
5 Παράρτημα φωτογραφιών



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

- 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.