



**ΑΛΕΞΑΝΔΡΕΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ &
ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Υπολογισμός του χρόνου λυοφιλίωσης τροφίμων
υπολογιστικά και πειραματικά**

**ΜΠΑΜΙΑΣ ΙΣΑΑΚ
ΠΑΝΤΑΖΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ**

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2010

Υπολογισμός του χρόνου λυοφιλίωσης τροφίμων
υπολογιστικά και πειραματικά

ΜΠΑΜΙΑΣ ΙΣΑΑΚ
ΠΑΝΤΑΖΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

Υποβολή Πτυχιακής διατριβής που αποτελεί μέρος των απαιτήσεων για την απονομή του Πτυχίου του Τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων του ΤΕΙ Θεσσαλονίκης.

Ημερομηνία. 22/9/2010

Εισηγητής Ν.ΓΕΩΡΓΙΑΔΗΣ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστούμε θερμά:

- Τον κ. Νικόλαο Γεωργιάδη Επίκουρο Καθηγητή, Εισηγητή της παρούσης εργασίας, για την καθοδήγηση και στήριξη του κατά την διεξαγωγή του πειραματικού μέρους, αλλά και για την βοήθειά του κατά την συγγραφή της
- Τον κ. Δημήτριο Πετρίδη και Γεώργιο Βλαχάβα για την βοήθειά τους για την στατιστική επεξεργασία

**Υπολογισμός του χρόνου λυοφιλίωσης τροφίμων υπολογιστικά και
πειραματικά**

**ΜΠΑΜΙΑΣ ΙΣΑΑΚ
ΠΑΝΤΑΖΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ**

ΤΕΙ Θεσσαλονίκης, Σχολή Τεχνολογίας Τροφίμων & Διατροφής, Τμήμα
Τεχνολογίας Τροφίμων, 57400 Θεσσαλονίκη Τ.Θ. 141

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τρείς ομάδες τροφίμων με διαφορετική δομή, όπως στερεά με κυτταρική υφή (πατάτες, καρότα, μήλα), υγρά (πολτός πορτοκαλιού, γάλα) και πηκτές (ζελατίνης, πηκτίνης, αμύλου) λυοφιλοποιήθηκαν και έγινε σύγκριση του απαιτούμενου χρόνου λυοφιλίωσης που προέκυψε πειραματικά με την χρησιμοποίηση ιδιοκατασκευασμένου λογισμικού στο Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων και υπολογιστικά με την επίλυση εξίσωσης. Στην περίπτωση των κύβων μήλου, πατάτας και καρότου, της πηκτής πηκτίνης και του γαλακτος, ο χρόνος λυοφιλίωσης που υπολογίστηκε με την εξίσωση του Karel (1974) δεν διέφερε στατιστικά σημαντικά από τον πραγματικό, σε αντίθεση με την πηκτή αμύλου, ζελατίνης και πολτός πορτοκαλιού, όπου ο χρόνος λυοφιλίωσης που υπολογίστηκε με την εξίσωση ήταν μικρότερος από τον πραγματικό.

Περιεχόμενα

| | |
|--|----|
| 1. Εισαγωγή | 2 |
| 2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση | 3 |
| 2.1 Θεωρητικές αρχές της αφυδάτωσης | 3 |
| 2.2 Η λυοφιλίωση | 3 |
| 2.2.1 Στάδια λυοφιλίωσης..... | 5 |
| 2.2.2 Μέθοδοι μεταφοράς της θερμότητας κατά την εξάχνωση..... | 10 |
| 2.2.3 Χρόνος λυοφιλίωσης..... | 11 |
| 3. Σκοποί της εργασίας | 12 |
| 4. Πειραματικό μέρος | 13 |
| 4.1 Υλικά – Μέθοδοι | 13 |
| 4.1.1 Πρώτη ύλη..... | 13 |
| 4.1.2 Αντιδραστήρια..... | 13 |
| 4.2 Μέθοδοι | 13 |
| 4.2.1 Προσδιορισμός υγρασίας..... | 13 |
| 4.2.2 Προσδιορισμός της φαινόμενης πυκνότητας..... | 14 |
| 4.2.3 Προσδιορισμός θερμικής αγωγιμότητας..... | 14 |
| 4.2.4 Πορεία εργασίας..... | 14 |
| 4.2.5 Στατιστική επεξεργασία..... | 15 |
| 5. Αποτελέσματα – Συζήτηση | 15 |
| 6. Συμπεράσματα | 19 |
| 7. Προτάσεις για παραπέρα έρευνα | 20 |
| 8. Βιβλιογραφία | 21 |
| 9. Παραρτήματα | 24 |

1. Εισαγωγή

Η λυοφιλίωση είναι μία μέθοδος αφυδάτωσης κατά την οποία οι υδρατμοί απομακρύνονται με εξάχνωση από το καταψυγμένο υλικό, συνήθως σε συνθήκες χαμηλής πίεσης και θερμοκρασίας. Το κύριο πλεονέκτημα της επεξεργασίας αυτής είναι η υψηλή ποιότητα του τελικού προϊόντος, όμως το κόστος επεξεργασίας είναι αποτρεπτικό για επεξεργασία τροφίμων χαμηλής προστιθέμενης αξίας (Lombrana et al., 1997). Το μειονέκτημα αυτό σχετίζεται με τους μεγάλους χρόνους επεξεργασίας, οι οποίοι με την σειρά τους προκύπτουν από την μεγάλη αντίσταση στην μεταφορά θερμότητας στην διάρκεια της επεξεργασίας (Sagara and Ichiba, 1994), το είδος του τροφίμου, τις ιδιότητές του και τις συνθήκες επεξεργασίας. Αρκετά θεωρητικά μοντέλα που αφορούν την μεταφορά θερμότητας και μάζας κατά την λυοφιλίωση αναφέρονται στην βιβλιογραφία [Karel (1975), Mellor (1978), Liapis and Bruttini (1995), Lombraña et al. (1997)]. Όμως στις περισσότερες περιπτώσεις απαιτείται η χρησιμοποίηση ρυθμιζόμενων παραμέτρων ώστε η πρόβλεψη του μοντέλου να συμφωνεί με τα πειραματικά δεδομένα, ενώ σε άλλες περιπτώσεις δεν δίνονται συγκρίσεις των αποτελεσμάτων.

Η παρούσα εργασία επικεντρώθηκε στην δοκιμή λογισμικού καταγραφής και αναπαράστασης σε πραγματικό χρόνο της μεταβολής της θερμοκρασίας κατά την λυοφιλίωση που κατασκευάστηκε στο Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων από τον Δρ. Xu Zhenmiao και τα δεδομένα των μετρήσεων συγκρίθηκαν με εκείνα από την χρησιμοποίηση εξίσωσης.

2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση

2.1 Θεωρητικές αρχές της αφυδάτωσης

Η διεργασία της αφυδάτωσης περιλαμβάνει συγχρόνως μεταφορά θερμότητας, μάζας και ορμής κατά την οποία η θερμότητα εισέρχεται στο τρόφιμο και η υγρασία απάγεται με εξάτμιση σε μια ακόρεστη αέρια φάση. Επί τη βάση της συμπεριφοράς κατά την ξήρανση, τα τρόφιμα διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες: (1) Υγρά διαλύματα και πηκτές (gels) όπως γάλα, φρουτοχυμοί, ζελατινοποιημένο άμυλο, κλπ, (2) πορώδους υφής στερεά τρόφιμα όπως σιτηρά και (3) πορώδους (κυτταρικής) υφής, κολλοειδή τρόφιμα όπως κρέας, λαχανικά και διάφοροι ιστοί. Στα υγρά διαλύματα και τις πηκτές, η υγρασία μετακινείται από το εσωτερικό προς την επιφάνεια με μοριακή διάχυση και από εκεί προς το περιβάλλον με εξάτμιση. Στην περίπτωση των πορωδών υλικών όπου υπάρχουν εσωτερικά διάκενα, τριχοειδείς αγωγοί, κοιλότητες γεμάτες με αέρα ή αέρια μέσα στο πλέγμα της μάζας του υλικού, η μεταφορά του νερού γίνεται με διάφορους πιθανούς μηχανισμούς που δρουν σε διάφορους συνδυασμούς και είναι: τριχοειδής κίνηση, συρρίκνωση, στερεή διάχυση, επιφανειακή διάχυση, διαφορική πίεση ατμών και αέρια διάχυση. Η τελευταία αποτελεί τον κύριο μηχανισμό της λυοφιλίωσης, όπου τριχοειδείς δυνάμεις και δυνάμεις συρρίκνωσης δεν είναι αποτελεσματικές (Ραφαηλίδης,2008)

2.2 Η Λυοφιλίωση

Η λυοφιλίωση είναι μια μέθοδος αφυδάτωσης κατά την οποία, η απομάκρυνση της υγρασίας επιτυγχάνεται με εξάχνωση από το κατεψυγμένο υλικό, συνήθως σε συνθήκες χαμηλής πίεσης και θερμοκρασίας. Το κύριο πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου σχετίζεται με την υψηλή ποιότητα του τελικού προϊόντος(DeIgado & Sun, 2001). Αυτό έχει σχέση με δύο βασικά χαρακτηριστικά της μεθόδου:

α. Το νερό, που αποτελεί περισσότερο από το 80% της σύστασης των περισσότερων τροφίμων, είναι παγωμένο και επομένως δεν μπορεί να λειτουργήσει ως διαλύτης κατά την διαδικασία της εξάχνωσης.

β. Οι θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται είναι χαμηλές (συνήθως μεταξύ -20° και -40°C κατά τη διάρκεια της εξάχνωσης (main drying) και από 20° έως 50°C στην δεύτερη

φάση της ξήρανσης (secondary drying). Έτσι, αντιδράσεις όπως της ενζυμικής αμαύρωσης συμβαίνουν αργά ή σταματούν τελείως.

Τα τρόφιμα που έχουν αφυδατωθεί με λυοφιλίωση, διατηρούν πολύ μεγάλο μέρος των οργανοληπτικών ιδιοτήτων και θρεπτικών συστατικών τους και έχουν διάρκεια ζωής περισσότερο από 12 μήνες, όταν συσκευασθούν σωστά (Delgado & Sun, 2001). Τα πτητικά δε, αρωματικά συστατικά κατακρατούνται κατά 80 έως και 100% (Khalloufi et al., 2004). Ωστόσο, απώλειες θρεπτικών συστατικών κατά την διάρκεια της προετοιμασίας του τροφίμου πριν την λυοφιλίωση, ιδίως κατά το ζεμάτισμα των λαχανικών, μπορεί να επιδράσουν σημαντικά στην τελική ποιότητα (Jennings, 1999).

Η υφή των λυοφιλοποιημένων τροφίμων διατηρείται σε καλό επίπεδο, με κάποια μικρή συρρίκνωση, χωρίς όμως την δημιουργία επιφανειακής σκληρής στοιβάδας (case hardening). Η ανοικτή πορώδης δομή ευνοεί την γρήγορη και πλήρη ενυδάτωση, αλλά ταυτόχρονα επειδή καθιστά το προϊόν εύθρυπτο, απαιτείται κατάλληλη συσκευασία για προστασία από μηχανικές βλάβες. Ωστόσο, η ανοικτή πορώδης δομή επιτρέπει την είσοδο του οξυγόνου, γεγονός που αυξάνει την πιθανότητα οξειδωτικών αντιδράσεων για αυτό και τα τρόφιμα αυτά συσκευάζονται σε συνθήκες αδρανούς αερίου.

Η λυοφιλίωση είναι γενικά πιο αργή διεργασία σε σχέση με τις συνήθεις μεθόδους αφυδάτωσης. Το ενεργειακό κόστος για την κατάψυξη είναι υψηλό και σ' αυτό προστίθεται το κόστος δημιουργίας και διατήρησης του απαραίτητου υψηλού κενού. Αυτοί οι λόγοι, σε συνδυασμό με το υψηλή τιμή αγοράς των λυοφιλοποιητών, έχουν σαν αποτέλεσμα το υψηλό κόστος παραγωγής για τα λυοφιλοποιημένα τρόφιμα.

Παρόλα αυτά, η λυοφιλίωση θεωρείται σύγχρονη και σημαντική διεργασία και χρησιμοποιείται για την ξήρανση ακριβών τροφίμων, τα οποία έχουν ευαίσθητη υφή ή σημαντικά πτητικά συστατικά (για παράδειγμα: καφές, μανιτάρια, βότανα και μπαχαρικά, χυμοί φρούτων, κρέας, ιχθυηρά, λαχανικά και έτοιμα γεύματα για διάφορες χρήσεις) για τα οποία ο καταναλωτής είναι διατεθειμένος να δαπανήσει μεγαλύτερο ποσό για να έχει την καλύτερη ποιότητα που προσφέρει η συγκεκριμένη διεργασία. Ένας άλλος τομέας όπου η μέθοδος αυτή βρίσκει εφαρμογή, είναι η παρασκευή καθαροποιημένων

μικροβιακών καλλιεργειών που προορίζονται για βιομηχανικές εφαρμογές (Sagara and Ichiba, 1994).

| Τρόφιμο | Απώλειες (%) | | | | | | |
|-------------------|--------------|------------|----------|-------------|------------|---------|-----------------|
| | Βιταμίνη C | Βιταμίνη A | Θειαμίνη | Ριβοφλαβίνη | Φολικό Οξύ | Νιασίνη | Παντοθενικό Οξύ |
| Φασόλια (πράσινα) | 26-60 | 0-24 | - | 0 | - | 10 | - |
| Αρακάς | 8-30 | 5 | 0 | - | - | 0 | 10 |
| Χυμός Πορτοκάλι | 3 | 3-5 | - | - | - | - | - |
| Βαδινό | - | - | 2 | 0 | + | 0 | 13 |
| Χοιρινό | - | - | < 10 | 0 | - | 0 | 56 |

* Φαινομενική αύξηση

Πίνακας 1: Απώλειες βιταμινών κατά την λυοφιλίωση (Schafer & Stahnke, 1979)

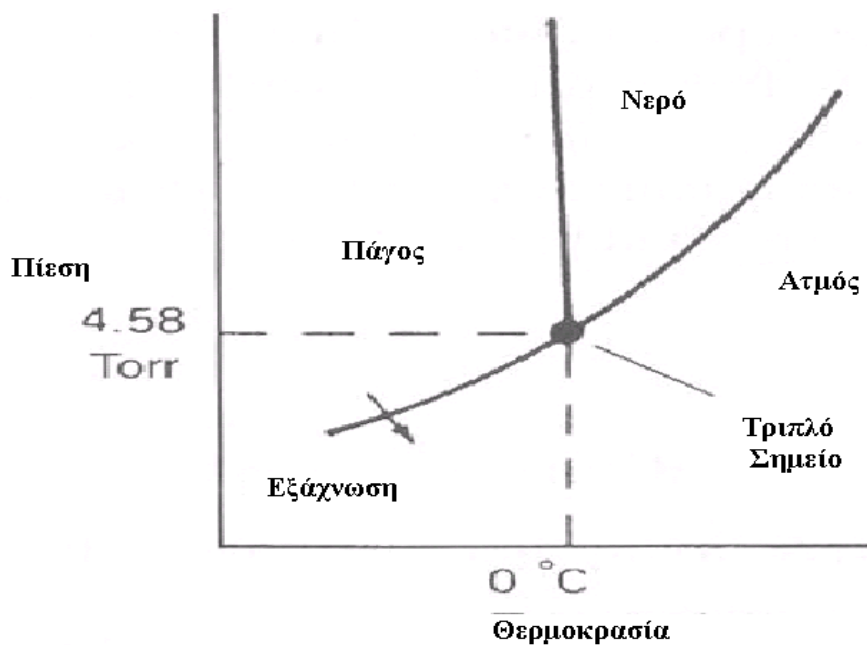
2.2.1 Στάδια λυοφιλίωσης

Η διαδικασία λυοφιλίωσης περιλαμβάνει τρία στάδια:

- κατάψυξη, που προετοιμάζει το προϊόν για τη διαδικασία εξάχνωσης,
- πρωτογενή ξήρανση (main drying), στην οποία ο πάγος εξαχνώνεται, χωρίς τήξη
- δευτερογενή ξήρανση (secondary drying), στην οποία το μεγαλύτερο μέρος του δεσμευμένου νερού, απομακρύνεται αφήνοντας ένα ξηρό προϊόν. Αυτό το στάδιο είναι κρίσιμο για τη σταθερότητα του δείγματος (Labconco, 1992).

Το πρώτο στάδιο της λυοφιλίωσης αφορά την κατάψυξη του τροφίμου με συμβατικές μεθόδους. Μικρά κομμάτια τροφίμου καταψύχονται γρήγορα για την παραγωγή μικρών παγοκρυστάλλων, που αποσκοπεί στη μείωση της βλάβης στη κυτταρική δομή του τροφίμου. Στα υγρά τρόφιμα, η αργή κατάψυξη χρησιμοποιείται για την δημιουργία χωροπλέγματος κρυστάλλων πάγου, το οποίο παρέχει κανάλια (πόρους) για την κίνηση των υδρατμών.

Το επόμενο στάδιο αφορά την αφαίρεση του νερού κατά την διάρκεια της ξήρανσης του τροφίμου. Αν η τάση ατμών του νερού στο τρόφιμο είναι κάτω από τα 610.6 Pa και το νερό είναι παγωμένο, τότε στο τρόφιμο που θερμαίνεται ο πάγος μετατρέπεται κατευθείαν σε υδρατμό, δηλαδή έχουμε το φαινόμενο της εξάχνωσης (**Σχήμα 1**). Οι υδρατμοί συνεχώς απομακρύνονται από το τρόφιμο, διατηρώντας την πίεση στον θάλαμο της ξήρανσης κάτω από την τάση ατμών που επικρατεί στην επιφάνεια του πάγου και εν συνεχεία συμπυκνώνονται σε σερπαντίνα (συμπυκνωτής υδρατμών). Καθώς η διεργασία της ξήρανσης προχωρά, το μέτωπο της εξάχνωσης υποχωρεί μέσα στο κατεψυγμένο τρόφιμο αφήνοντας πίσω του μερικώς αποξηραμένο τρόφιμο (Fellows, 2000).



Σχήμα 1. Διάγραμμα φάσεων για το νερό, στο οποίο απεικονίζεται την εξάχνωση του πάγου (Fellows, 2000)

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την κλίση της τάσης των υδρατμών είναι οι εξής:

- Η πίεση στο θάλαμο ξήρανσης, που πρέπει να είναι όσο το δυνατόν χαμηλότερη.
- Η θερμοκρασία του συμπυκνωτή υδρατμών, που πρέπει να είναι όσο το δυνατόν χαμηλότερη.
- Η θερμοκρασία του πάγου στο μέτωπο της εξάχνωσης, που πρέπει να είναι όσο το δυνατόν υψηλότερη, χωρίς να προκαλεί τήξη.

Στην πράξη, η πίεση στο θάλαμο λυοφιλίωσης διατηρείται περίπου στα 13 Pa και η θερμοκρασία του συμπυκνωτή των υδρατμών στους -35°C . Θεωρητικά, η θερμοκρασία του πάγου μπορεί να ανεβεί μέχρι και λίγο πριν το σημείο πήξης. Ωστόσο, πάνω από κάποια οριακή θερμοκρασία (collapse temperature) τα διαλυμένα στερεά στο τρόφιμο αποκτούν επαρκή κινητικότητα, με τη βοήθεια δυνάμεων που δρουν μέσα στην δομή των τροφίμων (Πίνακας 2). Όταν συμβαίνει αυτό, λαμβάνει χώρα μια μη αντιστρεπτή κατάρρευση της δομής του τροφίμου, η οποία εμποδίζει τη μεταφορά των υδρατμών και ουσιαστικά τερματίζει την διεργασία. Στη πράξη, υπάρχει μια μέγιστη θερμοκρασία πάγου, μια ελάχιστη θερμοκρασία του συμπυκνωτή και μια ελάχιστη πίεση του θαλάμου ξήρανσης. Αυτοί οι παράγοντες ελέγχουν τον ρυθμό μεταφοράς μάζας.

Κατά την διάρκεια της ξήρανσης, η περιεχόμενη υγρασία μειώνεται από το αρχικό υψηλό επίπεδο στην κατεψυγμένη ζώνη σε χαμηλότερο επίπεδο στην αποξηραμένη στοιβάδα (Σχήμα 2) και εξαρτάται από την τάση υδρατμών στο θάλαμο. Όταν η θερμότητα μεταδίδεται μέσω της αποξηραμένης στοιβάδας, η σχέση μεταξύ της πίεσης στον θάλαμο και της πίεσης στην επιφάνεια του πάγου είναι:

$$P_i = P_s + \frac{k_d}{b \cdot \lambda_s} (\theta_s - \theta_i) \quad (1)$$

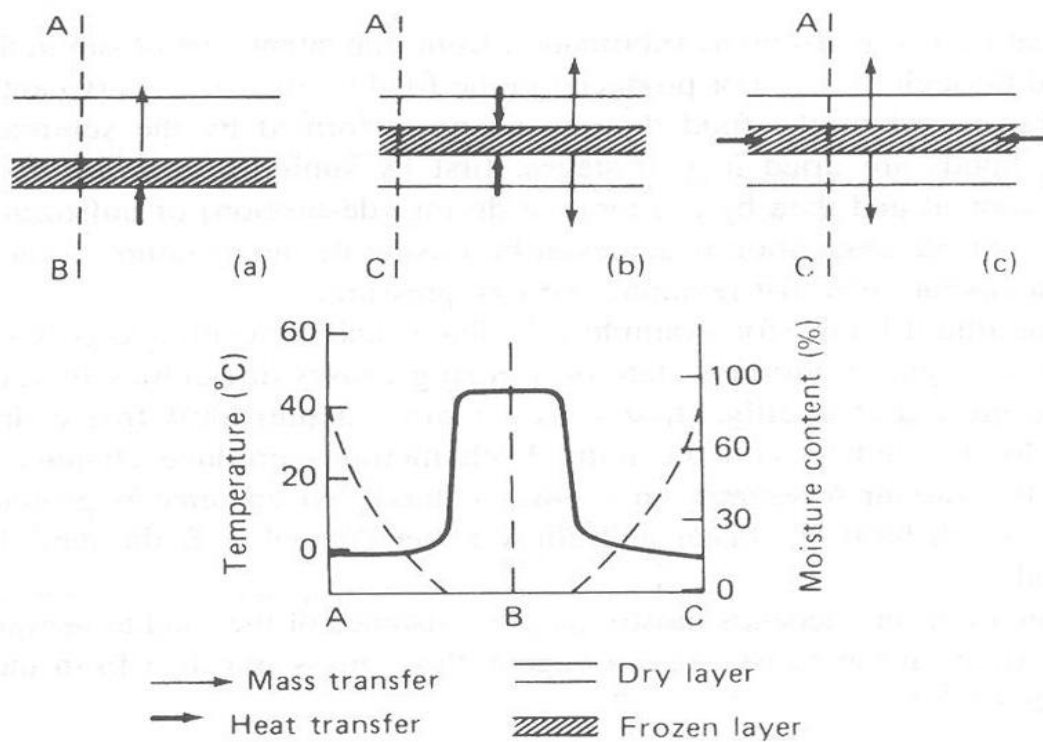
όπου P_i είναι η μερική πίεση του υδρατμού στο μέτωπο εξάχνωσης του πάγου (Pa), P_s είναι η μερική πίεση του υδρατμού στην επιφάνεια (Pa), k_d είναι η θερμική αγωγιμότητα της ξηρής στοιβάδας ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$), b είναι η διαπερατότητα της ξηρής στοιβάδας ($\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-1}$), λ_s είναι η λανθάνουσα θερμότητα εξάχνωσης (J kg^{-1}), θ_s είναι θερμοκρασία στην επιφάνεια ($^{\circ}\text{C}$) και θ_i είναι η θερμοκρασία στο μέτωπο της εξάχνωσης ($^{\circ}\text{C}$) (Fellows, 2000).

Η θερμότητα που απαιτείται για να κινηθεί το μέτωπο της εξάχνωσης (λανθάνουσα θερμότητα εξάχνωσης), είτε παρέχεται μέσα από το τρόφιμο με αγωγή ή παράγεται στο τρόφιμο με μικροκύματα. Οι υδρατμοί κινούνται μέσα στο τρόφιμο μέσω των πόρων που δημιουργούνται από τον εξαχνωμένο πάγο και στη συνέχεια απομακρύνονται. Με την πρωτογενή ξήρανση (main drying) επιδιώκεται η περιεχόμενη υγρασία να φτάσει περίπου το 15% και κατόπιν με την δευτερογενή ξήρανση, μέσω εξάτμισης (secondary or evaporative drying) του μη παγωμένου νερού η περιεχόμενη υγρασία να φτάσει το 2%. Το τελευταίο στάδιο επιτυγχάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας στον θάλαμο του ξηραντηρίου κοντά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος, διατηρώντας ταυτόχρονα την πίεση χαμηλή.

Ο ρυθμός ξήρανσης εξαρτάται κυρίως από την αντίσταση του τροφίμου στην μετάδοση θερμότητας και σε μικρότερο βαθμό στην αντίσταση στην ροή των υδρατμών (μεταφορά μάζας) από το μέτωπο της εξάχνωσης.

| Τρόφιμο | Οριακή (collapse) θερμοκρασία (°C) |
|-----------------------|------------------------------------|
| Εκχύλισμα καφέ (25%) | - 20 |
| Χυμός μήλου (22%) | - 41.5 |
| Χυμός Σταφυλιού (16%) | - 46 |
| Τομάτα | - 41 |
| Καλαμπόκι | - 8 μέχρι - 15 |
| Πατάτα | - 12 |
| Παγωτό | - 31 μέχρι - 33 |
| Τυρί Cheddar | - 24 |
| Ψάρι | - 6 μέχρι - 12 |
| Βοδινό | - 12 |

Πίνακας 2: Οριακές τιμές θερμοκρασίας (collapse) για διάφορα τρόφιμα στην λυοφιλίωση (Oetjen & Haseley, 2004)



Σχήμα 2: Μεταφορά θερμότητας και υγρασίας κατά την λυοφιλίωση: **a.** Μετάδοση θερμότητας μέσω της παγωμένης στοιβάδας, **b.** Μετάδοση θερμότητας από θερμές επιφάνειες μέσω της αποξηραμένης στοιβάδας, **c.** Παραγωγή θερμότητας μέσα στον πάγο με μικροκύματα. Το γράφημα απεικονίζει μεταβολές της θερμοκρασίας (- - -) και της περιεχόμενης υγρασίας (-----)(Oetjen & Haseley, 2004).

Σε μερικά υγρά τρόφιμα (για παράδειγμα: χυμοί φρούτων και συμπυκνωμένα εκχυλίσματα καφέ) η δημιουργία μιας *υαλώδους κατάστασης* (glassy state) κατά την κατάψυξη, δημιουργεί δυσκολίες στην μεταφορά των υδρατμών. Σε τέτοιες περιπτώσεις, το υγρό είτε καταψύχεται σαν αφρός (vacuum puff freeze drying) ή ο χυμός ξηραίνεται μαζί με τον πολτό στην περίπτωση χυμού φρούτων. Και δυο μέθοδοι δημιουργούν πόρους στο τρόφιμο για την απομάκρυνση των υδρατμών. Σε μια τρίτη μέθοδο, ο κατεψυγμένος χυμός επεξεργάζεται κατάλληλα για την δημιουργία τεμαχιδίων, που και εύκολα ξηραίνονται και υπάρχει μεγαλύτερος έλεγχος στο μέγεθος των αποξηραμένων σωματιδίων (Fellows, 2000).

2.2.2 Μέθοδοι μεταφοράς της θερμότητας κατά την εξάχνωση

Υπάρχουν τρεις μέθοδοι για την μεταφορά της λανθάνουσας θερμότητας εξάχνωσης στο μέτωπο της εξάχνωσης (Karel, 1975)

α. Μεταφορά της θερμότητας μέσω της παγωμένης στοιβάδας (**Σχήμα 2a**). Ο ρυθμός μεταφοράς θερμότητας στην περίπτωση αυτή εξαρτάται από το πάχος και τη θερμική αγωγιμότητα της στοιβάδας του πάγου. Καθώς προχωρά η ξήρανση, το πάχος της στοιβάδας του πάγου ελαττώνεται και ο ρυθμός μετάδοσης θερμότητας αυξάνεται. Το εύρος της θερμοκρασίας της επιφάνειας θέρμανσης περιορίζεται για την αποφυγή τήξης του πάγου.

β. Μεταφορά θερμότητας μέσω της αποξηραμένης στοιβάδας (**Σχήμα 2b**). Ο ρυθμός μεταφοράς θερμότητας στο μέτωπο της εξάχνωσης εξαρτάται από το πάχος και την επιφάνεια του τροφίμου, τη θερμική αγωγιμότητα της αποξηραμένης στοιβάδας και τη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του τροφίμου και του μετώπου του πάγου. Σε σταθερή πίεση θαλάμου η θερμοκρασία του μετώπου του πάγου παραμένει σταθερή. Η αποξηραμένη στοιβάδα του τροφίμου έχει πολύ χαμηλή θερμική αγωγιμότητα (παρόμοια με αυτή που έχουν τα μονωτικά υλικά) και συνεπώς παρουσιάζει μεγάλη αντίσταση στην μετάδοση θερμότητας. Καθώς η ξήρανση προχωρά, το πάχος της στοιβάδας αυτής αυξάνει και ο ρυθμός εξάχνωσης ελαττώνεται. Όπως και σε άλλες διεργασίες, μείωση του μεγέθους ή του πάχους του τροφίμου και αύξηση στην διαφορά θερμοκρασίας, αυξάνει και το ρυθμό μεταφοράς θερμότητας. Ωστόσο στη λυοφιλίωση, η θερμοκρασία στην επιφάνεια του τροφίμου περιορίζεται στους $40^{\circ} - 65^{\circ}\text{C}$, για την αποφυγή μετουσίωσης των πρωτεϊνών και άλλων χημικών αντιδράσεων που υποβαθμίζουν την ποιότητα των τροφίμων.

γ. Μεταφορά θερμότητας με μικροκύματα (**Σχήμα 2c**). Η θερμότητα παράγεται στο μέτωπο του πάγου και ο ρυθμός μεταφοράς θερμότητας δεν επηρεάζεται από τη θερμική αγωγιμότητα του πάγου ή το πάχος της αποξηραμένης στοιβάδας. Ωστόσο, η θέρμανση με μικροκύματα δεν ελέγχεται πλήρως και υπάρχει ο κίνδυνος της τοπικής υπερθέρμανσης, αν ο πάχος λιώσει.

Όταν η θερμότητα φτάσει στο μέτωπο της εξάχνωσης, αυξάνει τη θερμοκρασία και την τάση ατμών του πάγου. Στη συνέχεια οι υδρατμοί κινούνται μέσω του αποξηραμένου τροφίμου, σε ένα περιβάλλον με χαμηλή τάση ατμών στον θάλαμο ξήρανσης. Οι

εξαχνούμενοι υδρατμοί έρχονται σε επαφή με την επιφάνεια ψυκτικού στοιχείου όπου και συμπυκνώνονται.

2.2.3 Χρόνος λυοφιλίωσης

Ένα από τα παλαιότερα και γνωστότερα μοντέλα για τον υπολογισμό του χρόνου λυοφιλίωσης είναι του Karel (1974), όταν η μεταφορά θερμότητας και μάζας γίνεται μέσω της ξηραμένης στοιβάδας:

$$t_d = \frac{x^2 \rho (M_1 - M_2) \lambda_s}{8k_d (\theta_s - \theta_i)} \quad (2)$$

όπου t_d είναι ο χρόνος ξήρανσης σε s, x είναι το πάχος του τροφίμου σε m, ρ είναι η πυκνότητα του αποξηραμένου τροφίμου, M_1 είναι η αρχική περιεχόμενη υγρασία και M_2 είναι η τελική περιεχόμενη υγρασία της αποξηραμένης στοιβάδας, λ_s η λανθάνουσα θερμότητα εξαχνωσης, K_d η θερμική αγωγιμότητα της ξηραμένης στοιβάδας, θ_s και θ_i οι θερμοκρασία της ξηραμένης και παγωμένης στοιβάδας αντίστοιχα. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι ο χρόνος ξήρανσης είναι ανάλογος με το τετράγωνο του πάχους του τροφίμου: διπλασιάζοντας το πάχος, αυξάνει ο χρόνος ξήρανσης κατά ένα παράγοντα του τέσσερα. Αργότερα, μαθηματικά μοντέλα με ιδιαίτερα αναλυτικές εξισώσεις αναπτύχθηκαν από τους Liapis and Bruttini (1995), Lombraña and Izgara (1996), Lombraña et al. (1997), Brülls and Rasmuson (2002), George and Datta (2002). Όμως στις περισσότερες περιπτώσεις απαιτείται η χρησιμοποίηση ρυθμιζόμενων παραμέτρων για εναρμονισμό της μαθηματικής πρόβλεψης του χρόνου λυοφιλίωσης με τα πειραματικά δεδομένα [Liapis and Marchello (1984), Sharma and Arora (1993), Sadikoglu and Liapis (1997), Sheehan and Liapis (1998), George and Datta (2002). Σε άλλες περιπτώσεις δεν παρουσιάζεται η σύγκριση των αποτελεσμάτων. Επιπρόσθετα, τα περισσότερα μαθηματικά μοντέλα αφορούν υγρά και όχι στερεά προϊόντα.

3.ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ο σκοπός της εργασίας ήταν:

Να γίνει σύγκριση του απαιτούμενου χρόνου λυοφιλίωσης για διαφορετικές κατηγορίες τροφίμων, που προσδιορίστηκε πειραματικά αλλά και υπολογιστικά.

Να δοκιμαστεί στην πράξη, λογισμικό καταγραφής και απεικόνισης της μεταβολής της θερμοκρασίας στο δείγμα κατά την λυοφιλίωση, μέσω υπολογιστή που κατασκευάστηκε στο Βιομηχανικό Εργαστήριο του τμήματος.

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 Υλικά-Μέθοδοι

4.1.1 Η πρώτη ύλη

Η προμήθεια των τροφίμων γινόταν από Σούπερ μάρκετ της περιοχής. Τα μήλα, οι πατάτες και τα καρότα ήταν νωπά και προέρχονταν από την ίδια παρτίδα. Το γάλα ήταν άπαχο (0.3% UHT) της ΜΕΒΓΑΛ και ως πολτός πορτοκαλιού ορίστηκε το προϊόν που παρασκευάστηκε με πολτοποίηση του βρώσιμου μέρους των φρούτων σε blender χωρίς αφαίρεση του χυμού.

4.1.2 Αντιδραστήρια

Η πηκτίνη ήταν 150 USA-Sag, DE 65-72%, medium rapid set της Aromat Hellas (Αθήνα), το κανονικό άμυλο καλαμποκιού της Tate and Lyle Ltd, (Θεσσαλονίκη) και η ζελατίνη της Merck (4078, Darmstadt, Germany). Το εξάνιο ήταν της Riedel-deHaën (32293, Germany).

4.2 Μέθοδοι

4.2.1 Προσδιορισμός υγρασίας

Ποσότητα δείγματος (κύβων καρότου, μήλου, ή πατάτας) 5-7 g ζυγισμένου με ακρίβεια 0.1 mg τοποθετούνταν σε προζυγισμένο τρυβλίο petri και ξηραίνονταν (8-20 h), ή μέχρι σταθερού σταθερού βάρους σε φούρνο κενού (Thelco, model 29, U. K.) στους 60°C (30 in Hg). Τα υγρά δείγματα προξηραίνονταν για 1 h στους 70°C σε κλίβανο (Memmert, Schwabach, Germany) πριν από την τοποθέτησή τους στον φούρνο κενού. Ο προσδιορισμός της υγρασίας των πηκτών έγινε με θέρμανση σε κλίβανο στους 105°C για 24 h ή μέχρι σταθερού βάρους. Οι προσδιορισμοί γινόταν εις τριπλούν (Barbosa et al., 1996).

$$\text{Υγρασία (\%)} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100$$

όπου,

W_1 = αρχικό βάρος του δείγματος (g)

W_2 = βάρος δείγματος μετά την ξήρανση (g) (3)

4.2.2 Προσδιορισμός της φαινόμενης πυκνότητας (Bulk density)

Ο προσδιορισμός της έγινε με την μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε από τους Raphaelides et al., (2009). Σε προζυγισμένο ογκομετρικό κύλινδρο 250 mL, γινόταν προσθήκη 140 mL εξανίου και ο κύλινδρος ζυγιζόταν. Ποσότητα ζυγισμένου λυοφιλοποιημένου δείγματος βυθιζόταν στο εξάνιο με την βοήθεια λεπτού σύρματος ή ατράκτου (για τους κύβους). Ο εκτοπισμένος όγκος του εξανίου παραλαμβάνονταν με πιπέτα θετικής εκτόπισης και μεταφερόταν προσεκτικά σε προζυγισμένο ποτήρι ζέσεως όπου και ζυγιζόταν. Δεδομένου ότι η πυκνότητα του εξανίου ήταν γνωστή (655 kg/m^3), ο όγκος του εκτοπισμένου εξανίου υπολογιζόταν εύκολα με ακρίβεια. Ο όγκος του εκτοπισμένου εξανίου είναι ίσος με τον όγκο του δείγματος, οπότε η φαινόμενη πυκνότητα του δείγματος υπολογιζόταν διαιρώντας το βάρος του δείγματος με τον όγκο του. Οι μετρήσεις γινόταν εις τριπλούν (Raphaelides et al., 2009).

4.2.3 Προσδιορισμός θερμικής αγωγιμότητας

Η θερμική αγωγιμότητα του ξηρού τροφίμου υπολογιζόταν με τον τύπο (Sweat, 1974):

$$k = 0.148 + 0.00493 \times W$$

όπου W , η % υγρασία

(4)

4.2.4 Πορεία εργασίας

Οι πατάτες, τα μήλα και τα καρότα, μετά την αποφλοιώσή τους τεμαχιζόταν σε κύβους (1x1x1 cm) με την βοήθεια του κόφτη λαχανικών (Henry Biaugeaud, Γαλλία) του Βιομηχανικού Εργαστηρίου και ακολουθούσε κοσκίνηση για την απομάκρυνση κομματιών με ανομοιόμορφο σχήμα. Ο πολτός πορτοκαλιού παρασκευαζόταν με πολτοποίηση του βρώσιμου μέρους πορτοκαλιών σε blender. Οι πηκτές παρασκευαζόνταν με προσθήκη ορισμένης ποσότητας αμύλου ή πηκτίνης σε απεσταγμένο νερό (συγκέντρωση 10% β/β) και θέρμανση του μίγματος μέχρι βρασμού. Η πηκτή ζελατίνης παρασκευαζόταν με ανάμιξη κρύου νερού με την ζελατίνη, διαλυτοποίηση με θέρμανση στους 60°C σε υδατόλουτρο και ψύξη.

Μετά την προετοιμασία τους, οι κύβοι τοποθετούνταν στα προζυγισμένα δέκα ράφια του λυοφιλοποιητή σε μορφή απλού στρώματος για κάθε ράφι. Τα υγρά δείγματα και οι

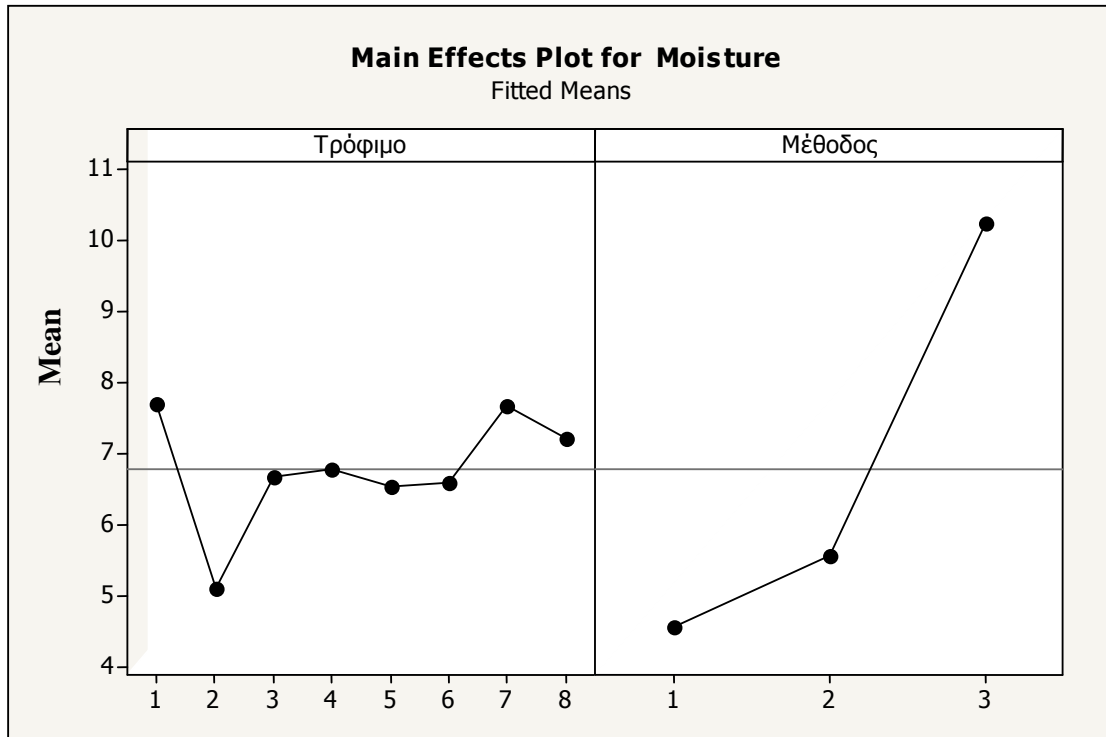
πηκτές τοποθετούνταν σε πλαστικά τρυβλία petri, ζυγίζονταν και τοποθετούνταν ανά τρία στα ράφια του λυοφιλοποιητή. Το θερμοστοιχείο για την καταγραφή της θερμοκρασίας στερεωνόταν είτε σε έναν κύβο λαχανικού, είτε μέσα σε τρυβλία petri που περιείχε δείγμα. Ένα δεύτερο θερμοστοιχείο PT-100 τοποθετούνταν στο δείγμα για σύγκριση των θερμοκρασιών σε τακτά χρονικά διαστήματα. Ακολουθούσε λυοφιλίωση των δειγμάτων (14-30 h) ανάλογα με το δείγμα και καταγραφή της μεταβολής της θερμοκρασίας με την βοήθεια του λογισμικού και τέλος, ζύγισή τους για προσδιορισμό της απώλειας υγρασίας και προσδιορισμός της φαινόμενης πυκνότητας.

4.2.5 Στατιστική επεξεργασία

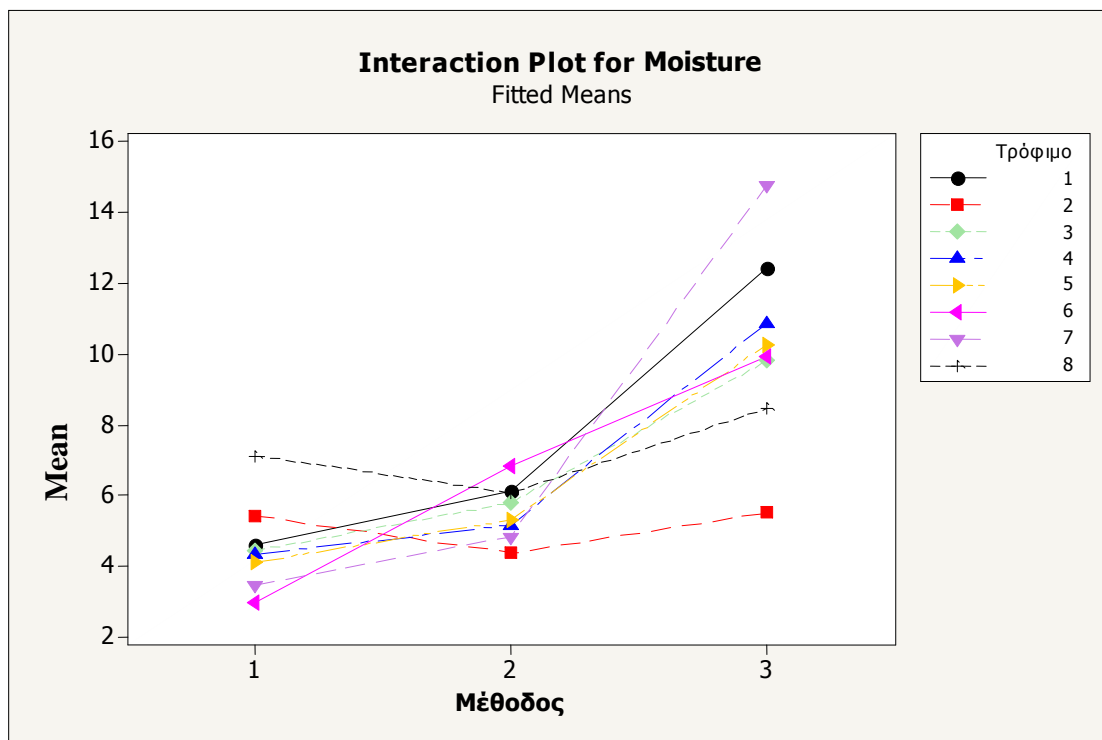
Για την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε ANOVA δύο παραγόντων και σύγκριση μέσων όρων όπου χρησιμοποιήθηκε το στατιστικό πακέτο MINITAB 15.0.

5.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Για τον προσδιορισμό της υγρασίας που απομακρύνθηκε από τα διάφορα τρόφιμα κατά την λυοφιλίωσή τους, χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές μέθοδοι. Η στατιστική ανάλυση έδειξε (**Σχήμα 3, Παράρτημα Α**) ότι η μέθοδος προσδιορισμού της υγρασίας αλλά και το είδος του τροφίμου είναι σημαντικοί παράγοντες ($P < 0,001$). Γενικά, η μέθοδος με επίλυση της εξίσωσης (**Σχήμα 4**) έδινε υψηλότερες τιμές απομάκρυνσης υγρασίας, ενώ ακολουθούν σε φθίνουσα σειρά η μέθοδος με ξήρανση μέχρι σταθερού βάρους και αυτή με ζύγιση των δειγμάτων πριν και μετά την λυοφιλίωση. Πιο συγκεκριμένα, για τους κύβους μήλου, η τρίτη μέθοδος έδωσε υψηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης υγρασίας και η δεύτερη μέθοδος (ξηρανση μέχρι σταθερού βάρους) το μικρότερο. Για τους κύβους πατάτας, οι μέθοδοι 2 και 3 δεν διαφέρουν στατιστικά σημαντικά μεταξύ τους ($P = 0,942$) και δίνουν υψηλότερες τιμές σε σχέση με την πρώτη μέθοδο ($P = 0,0001$). Για τα υπόλοιπα τρόφιμα, τις υψηλότερες τιμές τις έδωσε η μέθοδος με την επίλυση της εξίσωσης, και τις μικρότερες η μέθοδος με την διαφορά βάρους πριν και μετά την λυοφιλίωση. Οι διαφορές είναι στατιστικά σημαντικές για όλα τα τρόφιμα ($P < 0,05$) για όλες τις συγκρίσεις.



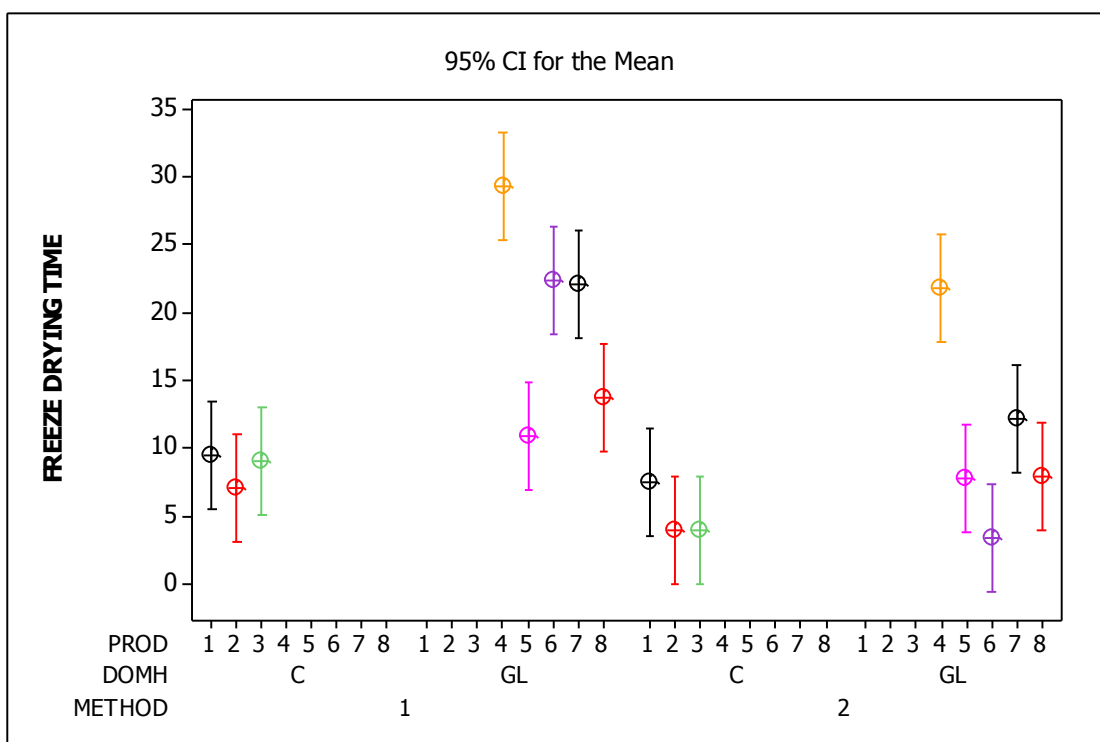
Σχήμα 3: Μεταβολή της απώλειας υγρασίας ως προς το είδος του τροφίμου και την μέθοδο προσδιορισμού υγρασίας κατά την λυοφιλίωση. **Τρόφιμο** 1: μήλο, 2: πατάτα, 3: καρότο, 4: άμυλο, 5: πηκτίνη, 6: ζελατίνη, 7: πολτός πορτοκαλιού, 8: γάλα. **Μέθοδος προσδιορισμού υγρασίας** 1: με διαφορά βάρους πριν και μετά την λυοφιλίωση, 2: ξήρανση μέχρι σταθερού βάρους, 3: με επίλυση εξίσωσης



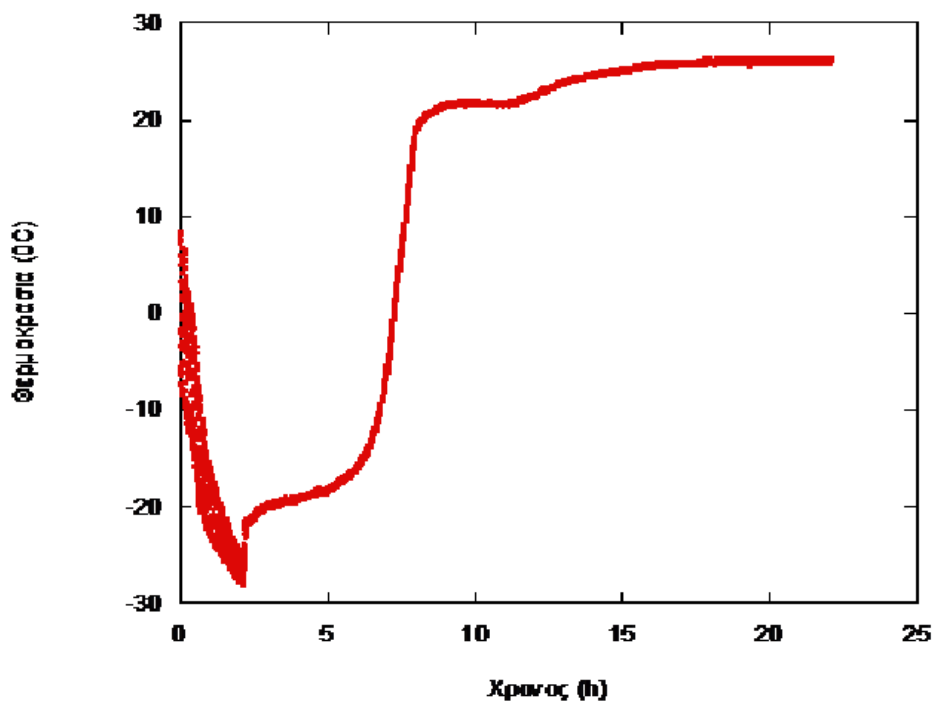
Σχήμα 4: Αλληλεπίδραση των παραγόντων. **Τρόφιμο** 1: μήλο, 2: πατάτα, 3: καρότο, 4: άμυλο, 5: πηκτίνη, 6: ζελατίνη, 7: πολτός πορτοκαλιού, 8: γάλα. **Μέθοδος προσδιορισμού υγρασίας** 1: με διαφορά βάρους πριν και μετά την λυοφιλίωση, 2: ξήρανση μέχρι σταθερού βάρους, 3: με επίλυση εξίσωσης

Στο **Σχήμα 5** δίνεται η σύγκριση των μέσων όρων του χρόνου λυοφιλίωσης που προσδιορίστηκε πειραματικά και υπολογιστικά. Όπως φαίνεται, στην περίπτωση των στερεών τροφίμων (κύβι μήλου, πατάτας, καρότου), της πηκτής πηκτίνης και του γάλακτος, ο χρόνος λυοφιλίωσης που υπολογίστηκε με την εξίσωση του Karel (1974) δεν διαφέρει στατιστικά σημαντικά με τον πραγματικό. Στο **Σχήμα 6**, δίνεται ενδεικτικά η μεταβολή της θερμοκρασίας των κύβων μήλου κατά την λυοφιλίωσή τους από την οποία προσδιορίστηκε ο πραγματικός χρόνος λυοφιλίωσης, ενώ στο **Παράρτημα Β** οι μεταβολές θερμοκρασίας για όλα τα τρόφιμα που μελετήθηκαν. Αντίθετα, στην περίπτωση της πηκτής αμύλου, ζελατίνης και πολτός πορτοκαλιού, ο χρόνος λυοφιλίωσης που υπολογίστηκε με την εξίσωση ήταν μικρότερος από τον πραγματικό. Αυτό θα μπορούσε να οφείλεται στο γεγονός ότι ο προσδιορισμός της υγρασίας που απομακρύνθηκε κατά την λυοφιλίωση όπως προέκυψε από την επίλυση της εξίσωσης, ήταν στατιστικά σημαντικά διαφορετικός από τις δύο άλλες μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν. Ακόμη, η εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της θερμικής αγωγιμότητας της ξηραμένης

στοιβάδας στα δείγματα, ενδείκνυται κυρίως για φρούτα και λαχανικά με υγρασία μεγαλύτερη του 60% και μπορεί να δώσει σφάλμα $\pm 15\%$ (Sweat, 1974). Προσπάθεια να υπολογιστεί η θερμική αγωγιμότητα με βάση την σύσταση του τροφίμου σύμφωνα με την εξίσωση των Choi and Okos (1986), δεν έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα. Εν τούτοις, τα αποτελέσματα της εργασίας δείχνουν ότι η εξίσωση του Karel (1974), θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί αξιόπιστα για την πρόβλεψη του χρόνου που θα απαιτηθεί για την λυοφιλίωση διάφορων ειδών τροφίμων, ενώ ταυτόχρονα είναι μια σχετικά απλή εξίσωση με ορισμένες όμως προϋποθέσεις: (1) Η μέγιστη επιτρεπόμενη θερμοκρασία στην επιφάνεια του τροφίμου επιτυγχάνεται στιγμιαία, (2) Η παρεχόμενη θερμότητα πρέπει να είναι τέτοια ώστε να εξασφαλίζεται σταθερή θερμοκρασία στην επιφάνεια του τροφίμου κατά την διάρκεια της ξήρανσης, (3) Η μερική πίεση στον θάλαμο λυοφιλίωσης διατηρείται σταθερή, (4) όλη η παρεχόμενη θερμότητα χρησιμοποιείται για την εξάχνωση των υδρατμών (Karel, 1975). Απαιτείται όμως παραπέρα μελέτη με την χρησιμοποίηση μιας ευρύτερης γκάμας τροφίμων.



Σχήμα 5: Σύγκριση μέσων όρων του χρόνου λυοφιλίωσης όπως επηρεάζεται από το είδος του τροφίμου και την μέθοδο προσδιορισμού. **Τρόφιμο** 1: μήλο, 2: πατάτα, 3: καρότο, 4: άμυλο, 5: πηκτίνη, 6: ζελατίνη, 7: πολλτός πορτοκαλιού, 8: γάλα. **Χρόνος λυοφιλίωσης** 1: πειραματικός 2: υπολογιστικός



Σχήμα 6: Μεταβολή της θερμοκρασίας σε συνάρτηση με τον χρόνο κατά την λυοφιλίωση κύβων μήλου

6.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η εξίσωση του Karel (1974) θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί αξιόπιστα για την πρόβλεψη του χρόνου λυοφιλίωσης σε τρόφιμα υγρά, με κυτταρική δομή, ή πηκτές. Το λογισμικό καταγραφής της θερμοκρασίας κατά την λυοφιλίωση που χαρακτηρίζεται από την απλή κατασκευή και το μηδαμινό κόστος θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την παραπέρα μελέτη της λυοφιλίωσης αλλά και κατάψυξης τροφίμων με διαφορετική υφή και σύσταση.

7. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΑΡΑΠΕΡΑ ΕΡΕΥΝΑ

1. Μελέτη της επίδρασης παραγόντων όπως γεωμετρικά χαρακτηριστικά του τροφίμου και μέθοδος υπολογισμού της θερμικής αγωγιμότητας στον υπολογισμό του χρόνου λυοφιλίωσης με την εξίσωση του Karel για περισσότερα είδη τροφίμων
2. Δημιουργία μαθηματικού μοντέλου για τον υπολογισμό του χρόνου λυοφιλίωσης

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική βιβλιογραφία

Ραφαηλίδης Σ. (2008) Επεξεργασία τροφίμων ΙΙ, pp 113-116, Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων, ΑΤΕΙ Θεσσαλονίκης

Ξένα βιβλιογραφία

Brülls, M. and Rasmuson, A. (2002). Heat transfer in vial lyophilization. *Int. J. Pharm.* 246, 1–16.

Choi, Y. and Okos, M.R. (1986). Effects of Temperature and Composition on the Thermal Properties of Foods. In: *Food Engineering and Process Applications, Vol. 1, Transport Phenomenon*, L. Maguer and P. Jelen (eds.). Elsevier, New York. pp. 93–101.

Delgado, A. E. and Sun D.W. (2001). Heat and mass transfer models for predicting freezing process – a review In: *Journal of Food Engineering*, 47, pp. 157–174.

Fellows, P. J. (2000). Freeze Drying and Freeze Concentration In: *Food Processing Technology, Principles and Practices*, Fellows, P. J. (Ed), 2nd Edition, CRC Press, Boca Raton, USA, pp 441-451.

George, J.P. and DATTA, A.K. (2002). Development and validation of heat and mass transfer models for freeze-drying of vegetable slices. *J. Food Eng.* 52, 89–93.

G.W. Oetjen and P. Haseley. (2004). *Freeze-Drying second, Completely Revised and Extended Edition*. Strass offsetdruck GmbH, Morlenbach.

G..V.Barbosa, Canovas and H.V.Mercado, (1996). *Dehydration of Foods* , Chapman and Hall, New York.

Karel, M. (1974). Fundamentals of dehydration processes. In: A. Spicer (ed.) *Advances in Preconcentration and Dehydration*. Applied Science, London, pp. 45–94.

Karel, M. (1975). Heat and mass transfer in freeze drying. In: Goldbith, S.A., Rey, L. and Rothamayr, W.W. (eds.). *Freeze Drying and Advanced Food Technology*, Academic Press, New York, pp. 177–202.

Khalloufi ,S., J.L. Robert, J.L., and Ratti C. (2004). *Solid Foods Freeze-Drying Simultion and Experimental Data*,Laval University Sainte-Foy G1K7P4, QC Canada,6 June 2004

Labconco Corporation (1992). *Lyph-Lock Freeze Dry Systems. A Complete Guide to laboratory Lyophilization Products*. Missouri, USA.

Liapis, A.I. and Marchello, J.M. (1984). Freeze drying a frozen liquid in a phial. *Drying Technol.* 2(2), 203–217.

Liapis, A.I. and Bruttini, R. (1995). Freeze drying. In: *Handbook of Industrial Drying*, 2nd Ed., Mujumdar, A.S. (ed.), Marcel Dekker, Inc., New York. pp. 309–343.

Lombrana, J. I., De Elvira, C. and Villaran, M. (1997). Analysis of operating strategies in the production special foods in vials by freeze drying. *Int. J. Food Sci.*

Lombrana, J.I. and Izkara, J. (1996). Experimental estimation of effective transport coefficients in freeze drying for simulations and optimization purposes. *Drying Technol.* 14(3 and 4), 743–763
Technology, 32, 107-115

Mellor, J. D. (1978). *Fundamentals of Freeze Drying*. Academic Press Inc, London, England.

Millman, M.J., Liapis, I.A. and Marchello, J.M. (1985). An analysis of lyophilization process using a sorption–sublimation model and various operational policies. *Aiche J.* 31(10), 1594–1604.

Raphaelides S., K. Arsenoudi, S.Exarhopoulos and Z.-M. Xu (2009), Effect of processing history on the functional and structural characteristics of starch-fatty acid extrudates. *Food Research International*.

Sadikoglu, H. and Liapis, A.I. (1997). Mathematical modeling of the primary and secondary drying stages of bulk solution freeze-drying in trays: Parameter estimation and model discrimination by comparison of theoretical results with experimental data. *Drying Technol.* 15(3 and 4), 791–810.

Sagara, Y. and Ichiba, J. (1994). Measurement of transport properties for the dried layer of coffee solution undergoing freeze drying. *Drying Technol.* 12(5), 1081–1103.

Mellor, J. D. 1978. *Fundamentals of Freeze Drying*. Academic Press Inc, London, England.

Schafer ,W., and Stahnke, O. (1979). Freeze-drying of foodstuffs In: *Chemistry and Industry* (July 21), pp. 461-465.

Sharma, N.K. and Arora, C.P. (1995). Influence of product thickness, chamber pressure and heating conditions on production rate of freeze dried yoghurt. *Int. J. Refrig. (UK)* 18(5), 297–307.

Sheehan, P. and Liapis, A.I. (1998). Modeling of primary and secondary drying stages of freeze drying of pharmaceutical products in vials: Numerical results obtained from solution of dynamic and spatially multidimensional lyophilization model for different operational policies. *Biotechnol. Bioeng.* 60(6), 712–728.

Singh, R. P. (2007). Heating and Cooling Processes for Foods In: *Handbook of Food Engineering*, Heldman, D. R. and Lund, D. B. (Eds), 2nd Edition, CRC Press, Boca Raton, USA, pp 397-426.

Sweat, V.E. (1974). Experimental values of thermal conductivity of selected fruits and vegetables. *J. Food Science*, 39, 1080.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

Παράρτημα Α **ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ**

Minitab Project Report

General Linear Model: Υγρασία versus Τρόφιμο; Μέθοδος

| Factor | Type | Levels | Values |
|---------|-------|--------|------------------------|
| Τρόφιμο | fixed | 8 | 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8 |
| Μέθοδος | fixed | 3 | 1; 2; 3 |

Analysis of Variance for Υγρασία, using Adjusted SS for Tests

| Source | DF | Seq SS | Adj SS | Adj MS | F | P |
|-----------------|-----|---------|---------|---------|---------|-------|
| Τρόφιμο | 7 | 130,663 | 59,763 | 8,538 | 53,91 | 0,000 |
| Μέθοδος | 2 | 479,723 | 480,346 | 240,173 | 1516,50 | 0,000 |
| Τρόφιμο*Μέθοδος | 14 | 222,845 | 222,845 | 15,918 | 100,51 | 0,000 |
| Error | 199 | 31,516 | 31,516 | 0,158 | | |
| Total | 222 | 864,747 | | | | |

S = 0,397961 R-Sq = 96,36% R-Sq(adj) = 95,93%

Unusual Observations for Υγρασία

| Obs | Υγρασία | Fit | SE Fit | Residual | St Resid |
|-----|---------|--------|--------|----------|----------|
| 20 | 5,7800 | 4,5895 | 0,0890 | 1,1905 | 3,07 R |
| 40 | 4,5700 | 5,4135 | 0,0890 | -0,8435 | -2,17 R |
| 97 | 4,9300 | 4,1015 | 0,0890 | 0,8285 | 2,14 R |
| 100 | 2,6700 | 4,1015 | 0,0890 | -1,4315 | -3,69 R |
| 149 | 6,3200 | 7,1175 | 0,0890 | -0,7975 | -2,06 R |
| 159 | 7,9500 | 7,1175 | 0,0890 | 0,8325 | 2,15 R |
| 169 | 5,3000 | 4,3700 | 0,1625 | 0,9300 | 2,56 R |
| 171 | 3,6400 | 4,3700 | 0,1625 | -0,7300 | -2,01 R |
| 187 | 4,2600 | 5,2983 | 0,1625 | -1,0383 | -2,86 R |

| | | | | | |
|---|---|-------|--------|-------|--------|
| 1 | 2 | 1,504 | 0,1852 | 8,12 | 0,0001 |
| 1 | 3 | 7,810 | 0,2951 | 26,46 | 0,0001 |

Τρόφιμο = 1

Μέθοδος = 2 subtracted from:

| Τρόφιμο | Μέθοδος | Difference of Means | SE of Difference | T-Value | Adjusted P-Value |
|---------|---------|---------------------|------------------|---------|------------------|
| 1 | 3 | 6,307 | 0,3249 | 19,41 | 0,0001 |

Τρόφιμο = 2

Μέθοδος = 1 subtracted from:

| Τρόφιμο | Μέθοδος | Difference of Means | SE of Difference | T-Value | Adjusted P-Value |
|---------|---------|---------------------|------------------|---------|------------------|
| 2 | 2 | -1,043 | 0,1852 | -5,63 | 0,0001 |
| 2 | 3 | 0,086 | 0,2951 | 0,29 | 1,0000 |

Τρόφιμο = 2

Μέθοδος = 2 subtracted from:

| Τρόφιμο | Μέθοδος | Difference of Means | SE of Difference | T-Value | Adjusted P-Value |
|---------|---------|---------------------|------------------|---------|------------------|
| 2 | 3 | 1,130 | 0,3249 | 3,478 | 0,0942 |

Τρόφιμο = 3

Μέθοδος = 1 subtracted from:

| Τρόφιμο | Μέθοδος | Difference of Means | SE of Difference | T-Value | Adjusted P-Value |
|---------|---------|---------------------|------------------|---------|------------------|
| 3 | 2 | 1,342 | 0,1852 | 7,25 | 0,0001 |
| 3 | 3 | 5,364 | 0,2951 | 18,17 | 0,0001 |

Τρόφιμο = 3

Μέθοδος = 2 subtracted from:

| Τρόφιμο | Μέθοδος | Difference of Means | SE of Difference | T-Value | Adjusted P-Value |
|---------|---------|---------------------|------------------|---------|------------------|
| 3 | 3 | 4,022 | 0,3249 | 12,38 | 0,0001 |

Τρόφιμο = 4

Μέθοδος = 1 subtracted from:

| Τρόφιμο | Μέθοδος | Difference of Means | SE of Difference | T-Value | Adjusted P-Value |
|---------|---------|---------------------|------------------|---------|------------------|
|---------|---------|---------------------|------------------|---------|------------------|

| | | | | | |
|---|---|-------|--------|-------|--------|
| 4 | 2 | 0,839 | 0,1852 | 4,53 | 0,0024 |
| 4 | 3 | 6,527 | 0,2951 | 22,12 | 0,0001 |

Τρόφιμο = 4

Μέθοδος = 2 subtracted from:

| Τρόφιμο | Μέθοδος | Difference of Means | SE of Difference | T-Value | Adjusted P-Value |
|---------|---------|---------------------|------------------|---------|------------------|
| 4 | 3 | 5,688 | 0,3249 | 17,51 | 0,0001 |

Τρόφιμο = 5

Μέθοδος = 1 subtracted from:

| Τρόφιμο | Μέθοδος | Difference of Means | SE of Difference | T-Value | Adjusted P-Value |
|---------|---------|---------------------|------------------|---------|------------------|
| 5 | 2 | 1,197 | 0,1852 | 6,461 | 0,0001 |
| 5 | 3 | 6,149 | 0,2951 | 20,833 | 0,0001 |

Τρόφιμο = 5

Μέθοδος = 2 subtracted from:

| Τρόφιμο | Μέθοδος | Difference of Means | SE of Difference | T-Value | Adjusted P-Value |
|---------|---------|---------------------|------------------|---------|------------------|
| 5 | 3 | 4,952 | 0,3249 | 15,24 | 0,0001 |

Τρόφιμο = 6

Μέθοδος = 1 subtracted from:

| Τρόφιμο | Μέθοδος | Difference of Means | SE of Difference | T-Value | Adjusted P-Value |
|---------|---------|---------------------|------------------|---------|------------------|
| 6 | 2 | 3,8558 | 0,1852 | 20,815 | 0,0001 |
| 6 | 3 | 6,9725 | 0,2951 | 23,625 | 0,0001 |

Τρόφιμο = 6

Μέθοδος = 2 subtracted from:

| Τρόφιμο | Μέθοδος | Difference of Means | SE of Difference | T-Value | Adjusted P-Value |
|---------|---------|---------------------|------------------|---------|------------------|
| 6 | 3 | 3,117 | 0,3249 | 9,59 | 0,0001 |

Τρόφιμο = 7

Μέθοδος = 1 subtracted from:

| | | Difference | SE of | | Adjusted |
|---------|---------|------------|------------|---------|----------|
| Τρόφιμο | Μέθοδος | of Means | Difference | T-Value | P-Value |
| 7 | 2 | 1,403 | 0,1864 | 7,531 | 0,0001 |
| 7 | 3 | 11,318 | 0,2958 | 38,258 | 0,0001 |

Τρόφιμο = 7

Μέθοδος = 2 subtracted from:

| | | Difference | SE of | | Adjusted |
|---------|---------|------------|------------|---------|----------|
| Τρόφιμο | Μέθοδος | of Means | Difference | T-Value | P-Value |
| 7 | 3 | 9,915 | 0,3249 | 30,514 | 0,0001 |

Τρόφιμο = 8

Μέθοδος = 1 subtracted from:

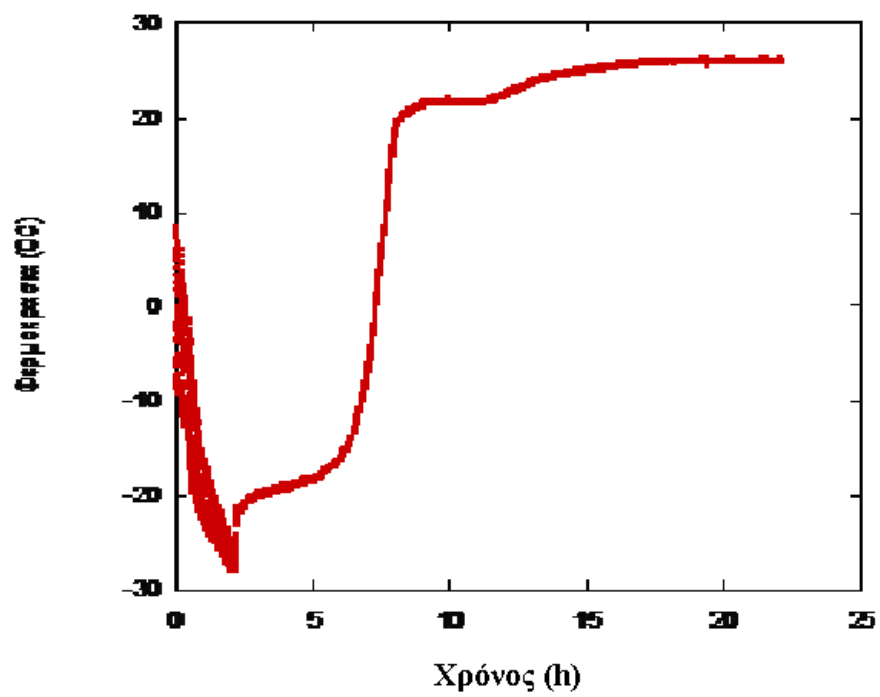
| | | Difference | SE of | | Adjusted |
|---------|---------|------------|------------|---------|----------|
| Τρόφιμο | Μέθοδος | of Means | Difference | T-Value | P-Value |
| 8 | 2 | -1,048 | 0,1852 | -5,655 | 0,0001 |
| 8 | 3 | 1,332 | 0,2951 | 4,515 | 0,0026 |

Τρόφιμο = 8

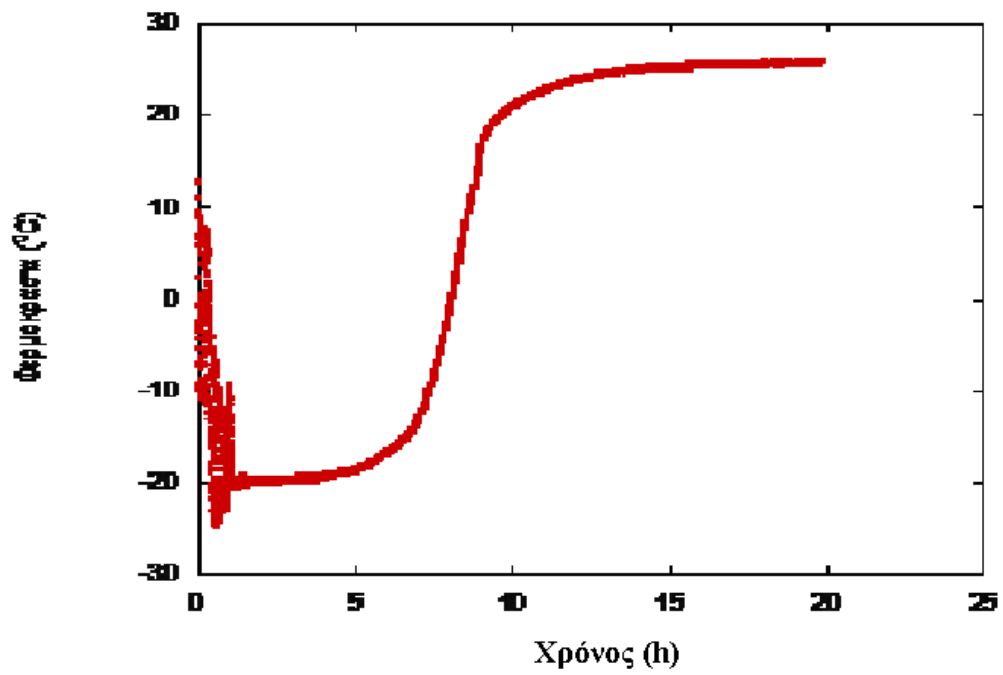
Μέθοδος = 2 subtracted from:

| | | Difference | SE of | | Adjusted |
|---------|---------|------------|------------|---------|----------|
| Τρόφιμο | Μέθοδος | of Means | Difference | T-Value | P-Value |
| 8 | 3 | 2,380 | 0,3249 | 7,325 | 0,0001 |

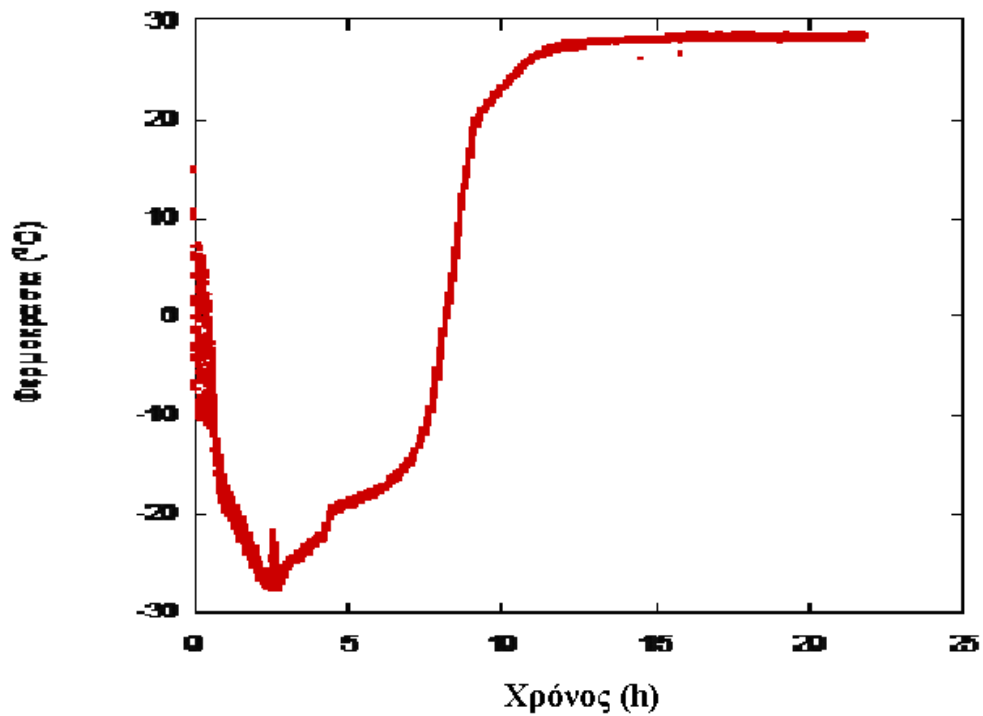
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β



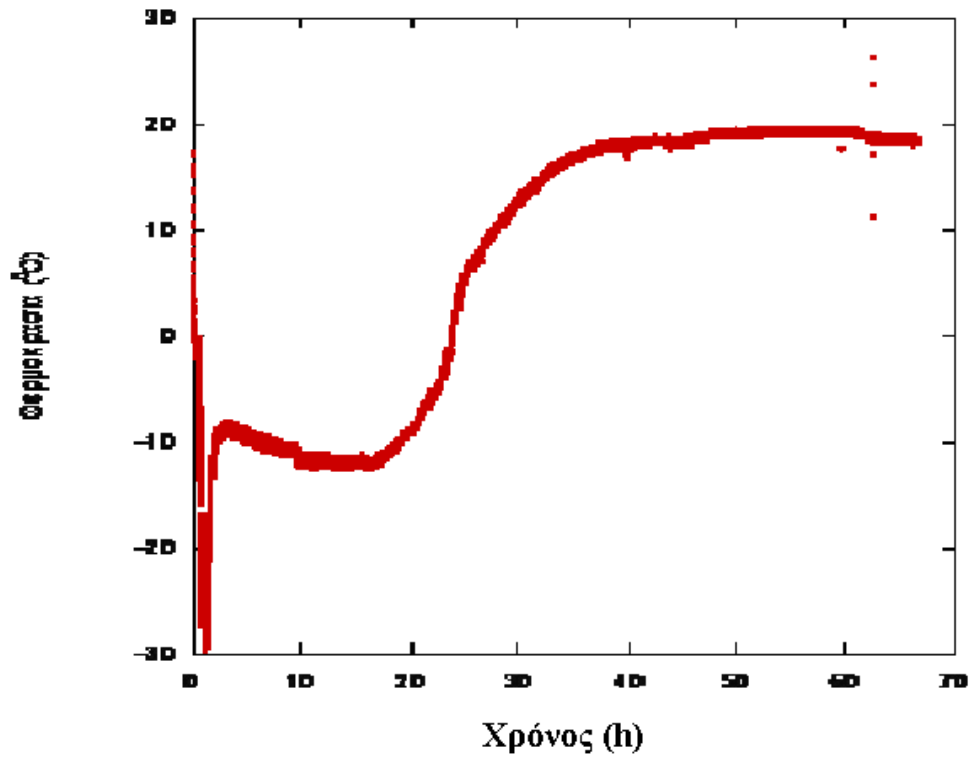
Σχήμα 7: Μεταβολή της θερμοκρασίας κατά την λυοφιλίωση κύβων μήλου



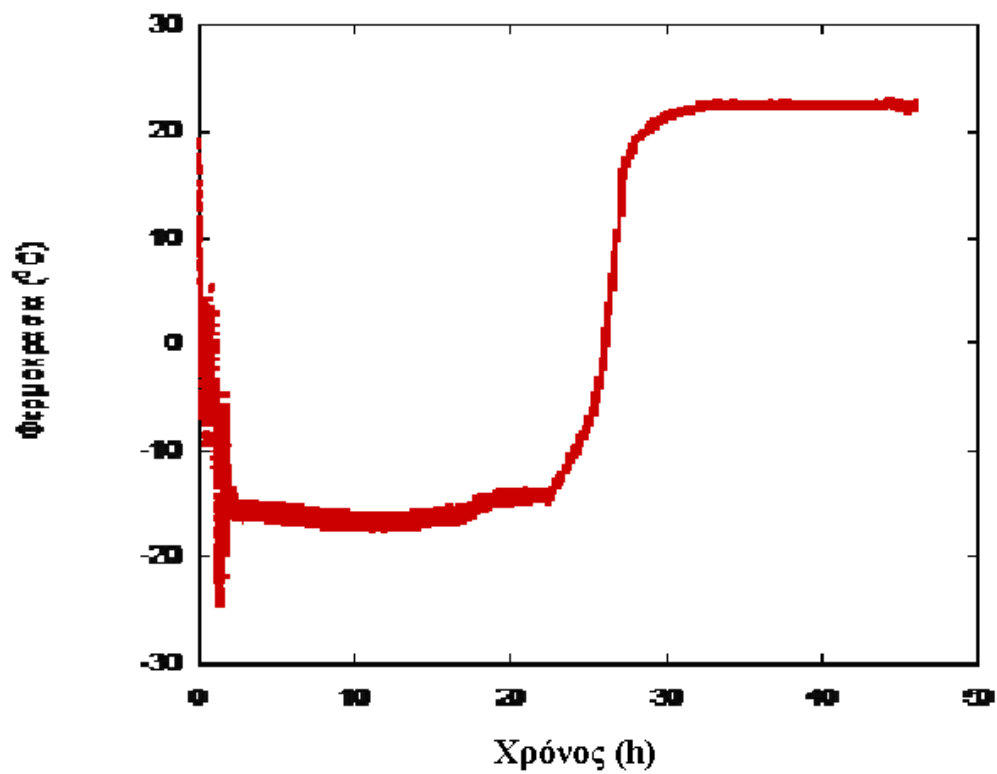
Σχήμα 8: Μεταβολή της θερμοκρασίας κατά την λυοφιλίωση κύβων πατάτας



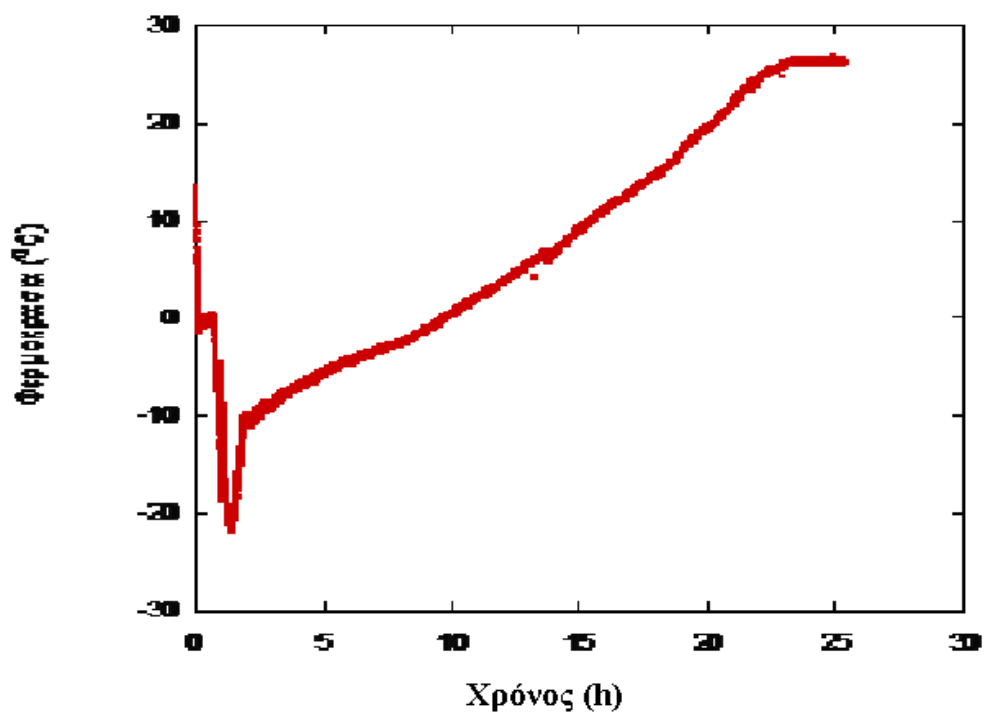
Σχήμα 9: Μεταβολή της θερμοκρασίας κατά την λυοφιλίωση κύβων καρότου



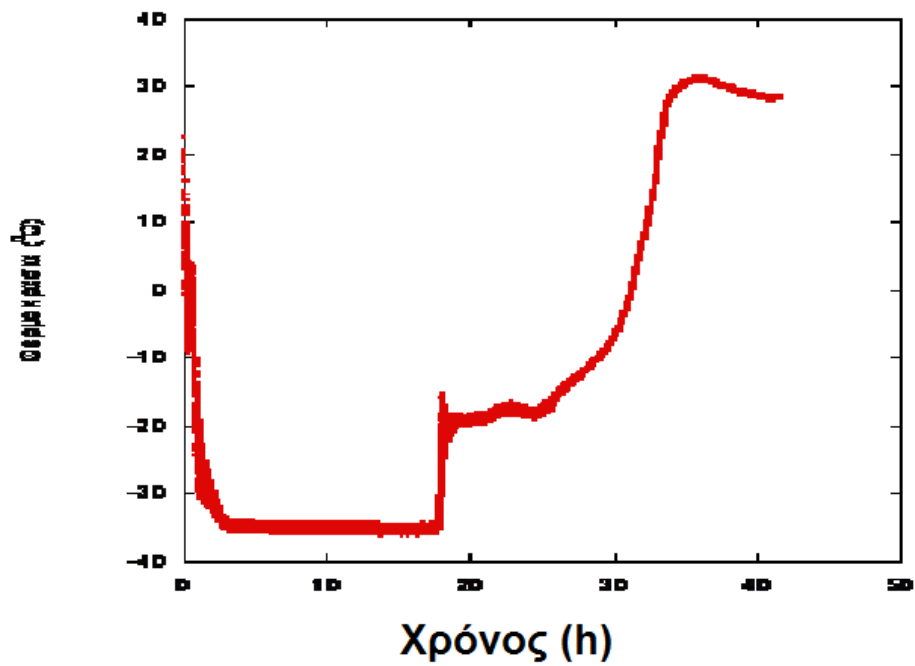
Σχήμα 10: Μεταβολή της θερμοκρασίας κατά την λυοφιλίωση πηκτής αμόλου



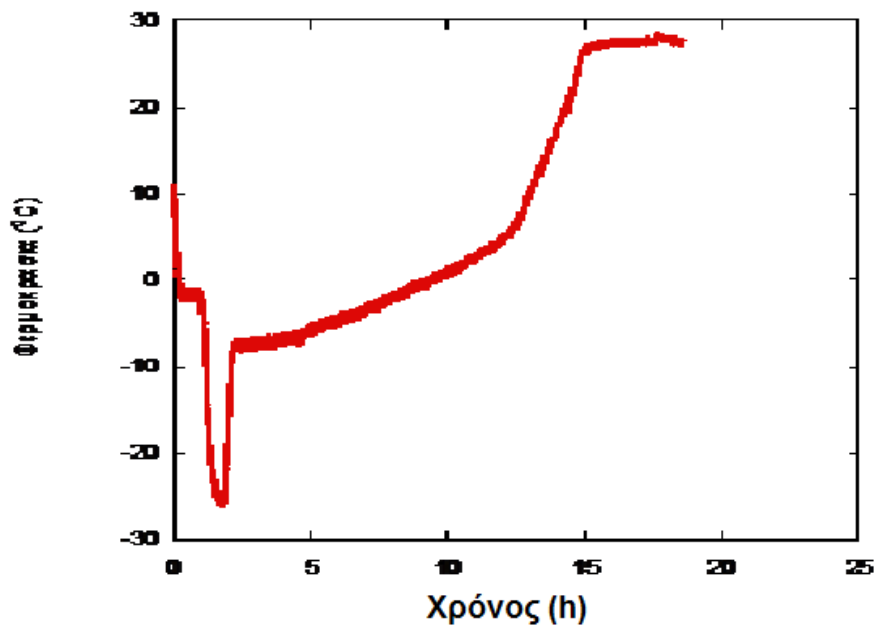
Σχήμα 11: Μεταβολή της θερμοκρασίας κατά την λυοφιλίωση πηκτής πηκτίνης



Σχήμα 12: Μεταβολή της θερμοκρασίας κατά την λυοφιλίωση πηκτής ζελατίνης



Σχήμα 13: Μεταβολή της θερμοκρασίας κατά την λυοφιλίωση πολτού πορτοκαλιού



Σχήμα 14: Μεταβολή της θερμοκρασίας κατά την λυοφιλίωση γάλακτος

