

## ΝΕΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΣΤΗ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΟΠΩΡΟΚΗΠΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

M. Βασιλακάκης, Ι.Σ. Μηνάς & Κ. Γιαννούσης

Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Γεωπονική Σχολή, Εργαστήριο Δενδροκομίας, 54124 Θεσσαλονίκη

### Περίληψη

Τα οπωροκηπευτικά είναι πολύ ευπαθή προϊόντα και ως εκ τούτου απαιτούν κατάλληλες μετασυλλεκτικές μεταχειρίσεις. Οι ποσοτικές απώλειες και η υποβάθμιση της ποιότητας των οπωροκηπευτικών μετασυλλεκτικά οφείλονται κυρίως σε τραυματισμούς, αφυδάτωση, παρουσία αιθυλενίου στους θαλάμους συντήρησης, μετασυλλεκτικές ασθένειες και ακατάλληλες συνθήκες συντήρησης. Τα διαθέσιμα εργαλεία για τον περιορισμό των απωλειών ή της υποβάθμισης της ποιότητας και την παράταση της διάρκειας συντήρησης είναι οι χαμηλές θερμοκρασίες, η ελεγχόμενη ατμόσφαιρα, ο έλεγχος της σχετικής υγρασίας, η χρήση απολυμαντικών και φυτοφαρμάκων και η αφαίρεση του αιθυλενίου από τους χώρους συντήρησης. Η χρήση αναστολέων δράσης ή παραγωγής του αιθυλενίου και ιδιαίτερα του 1-μεθυλκυκλοπροπένιου (1-MCP) εφαρμόζεται όλο και περισσότερο σε πολλά οπωροκηπευτικά, αντικαταθιστώντας σε αρκετές περιπτώσεις την ελεγχόμενη ατμόσφαιρα. Η εφαρμογή της τεχνολογίας του όζοντος βρίσκει τελευταία τεράστια εφαρμογή στη συντήρηση των οπωροκηπευτικών. Το όζον σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις οξειδώνει το αιθυλένιο, αναστέλλει την σποριοποίηση των μυκήτων, καταστρέφει τα βακτήρια, απολυμαίνει τους αποθηκευτικούς χώρους ενώ σε κάποιες περιπτώσεις επιδρά στη φυσιολογία των καρπών (ακτινίδια) αυξάνοντας την αντοχή τους σε προσβολές από παθογόνα και παρεμποδίζοντας την παραγωγή του αιθυλενίου καθυστερώντας την ωρίμανση. Όμως το όζον σε υψηλή συγκέντρωση ( $> 1 \mu\text{L L}^{-1}$ ) προκαλεί ζημία σε φρούτα και λαχανικά και σε συγκέντρωση  $> 0,3 \mu\text{L L}^{-1}$  είναι επικίνδυνο για τον άνθρωπο. Στην παρούσα εργασία δίνεται έμφαση στη χρήση του όζοντος για την αντιμετώπιση των μετασυλλεκτικών ασθενειών και του αιθυλενίου κατά τη συντήρηση των φρούτων και των λαχανικών.

**Λέξεις κλειδιά:** όζον, αιθυλένιο, μετασυλλεκτική σήψη, ακτινίδια, μήλα, φυτοτοξικότητα, υπολείμματα φυτοφαρμάκων

### Μετασυλλεκτικές ασθένειες

Οι μετασυλλεκτικές ασθένειες των νωπών φρούτων και λαχανικών, που εκδηλώνονται κατά τη διάρκεια της συντήρησης στα ψυγεία ή και στα ράφια των καταστημάτων αποτελούν τον κύριο παράγοντα πρόκλησης ποσοτικών απωλειών αλλά και ποιοτικής υποβάθμισης και οφείλονται σε μη παρασιτικά και παρασιτικά αίτια (μύκητες, βακτήρια). Οι μη παρασιτικές μετασυλλεκτικές ασθένειες ή φυσιολογικές ανωμαλίες συνήθως οφείλονται σε ανισορροπία ή έλλειψη ανόργανων στοιχείων (Ca, K, Mg, B, Zn), ακατάλληλο στάδιο ωρίμανσης για συγκομιδή (πρώιμη ή πολύ όψιμη συγκομιδή), σε ακατάλληλες συνθήκες συντήρησης (θερμοκρασία, υγρασία) και σε παρατεταμένη διάρκεια συντήρησης (Βασιλακάκης, 2010). Οι μετασυλλεκτικές παρασιτικές ασθένειες ή μετασυλλεκτικές σήψεις προκαλούνται κυρίως από μυκητολογικής αιτιολογίας παθογόνα, ενώ σπανιότερα από τη δράση φυτοπαθογόνων βακτηρίων. Οι μετασυλλεκτικές σήψεις οφείλονται σε προ- και μετα- συλλεκτικούς παράγοντες και μπορεί να είναι το αποτέλεσμα προσυλλεκτικών λανθανουσών μολύνσεων ή επιμολύνσεων και προσβολών από μύκητες και βακτήρια κατά τη συγκομιδή. Τα συμπτώματα των προσβολών εμφανίζονται κατά την αποθήκευση, τη μεταφορά ή και μετά την αγορά των νωπών προϊόντων από τον καταναλωτή. Η αντιμετώπισή τους στηρίζεται κυρίως στην εφαρμογή χημικών φυτοπροστατευτικών προϊόντων (ΦΠΠ) προσυλλεκτικά (μυκητοκτόνα) και σε ορισμένες περιπτώσεις μετασυλλεκτικά (απολυμαντικά με βάση το χλώριο, SOPP, διάφορα μυκητοκτόνα κ.α.). Χρήση μυκητοκτόνων μετασυλλεκτικά επιτρέπεται μόνο σε ορισμένα φρούτα (π.χ. imazalil σε εσπεριδοειδή) των οποίων ο φλοιός δεν αποτελεί το εδώδιμο τμήμα του καρπού. Η ολοένα αυξανόμενη ανησυχία των καταναλωτών

για τα θέματα της ασφάλειας των τροφίμων οδήγησε την Ευρωπαϊκή Ένωση στην επιβολή περιορισμών στη χρήση ΦΠΠ κατά τη διαδικασία της παραγωγής των αγροτικών προϊόντων. Οι περιορισμοί αυτοί είναι ακόμη μεγαλύτεροι για την αγορά της Ρωσίας που αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους προορισμούς για τα Ελληνικά αγροτικά προϊόντα. Επομένως η στροφή προς μεθόδους φιλικές για τον καταναλωτή και το περιβάλλον, εναλλακτικές της χημικής αντιμετώπισης των μετασυλλεκτικών ασθενειών είναι επιτακτική.

### Αιθυλένιο

Το αιθυλένιο είναι υδρογονάνθρακας με ένα διπλό δεσμό ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ), αέριο άοσμο και άχρωμο και ελαφρύτερο από τον αέρα. Είναι αέρια φυτική ορμόνη ωρίμανσης και γηρασμού. Σχηματίζεται κατά την ωρίμανση των κλιμακτηρικών καρπών (μήλο, ακτινίδιο, μπανάνα, τομάτα κ.ά.), αλλά και από την καύση οργανικών ενώσεων. Επηρεάζει σημαντικά τη διάρκεια της μετασυλλεκτικής ζωής των οπωροκηπευτικών (γηρασμός, υπερ-ωρίμανση), την εμφάνιση φυσιολογικών ασθενειών (κιτρίνισμα, μαλάκωμα σάρκας, κηλιδώσεις) και την ευαισθησία τους στις σήψεις. Στη βιομηχανία των οπωροκηπευτικών χρησιμοποιείται ευρέως για την τεχνητή ωρίμανση της μπανάνας, του ακτινιδίου, τον αποπρασινισμό των εσπεριδοειδών κ.ά. Ενώ θα πρέπει να αποφεύγεται η άμεση έκθεση των ευαίσθητων προϊόντων στο εξωγενές αιθυλένιο (ακτινίδιο, σπαράγγι, αντίδια, ρόκα, αγγούρι, κουνουπίδι, μπρόκολο, μαρούλι, γαρύφαλλο κ.ά.), ακόμη και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις ( $0,01 \mu\text{L L}^{-1}$ ), κατά τη διάρκεια της συντήρησής τους. Η αντιμετώπιση του αιθυλενίου στους χώρους συντήρησης των οπωροκηπευτικών γίνεται με την αφαίρεση ή οξείδωση του αιθυλενίου από τους ψυκτικούς χώ-

ρους, τη χρήση αναστολέων σχηματισμού αιθυλενίου AVG, (aminoethoxyvinylglycine, εμπορικό σκεύασμα Re-Tain™), STS (silver thiosulfate, χρήση σε δρεπτά άνθη) και ανταγωνιστών δράσης αιθυλενίου (CO<sub>2</sub>, έλεγχος κατά τη διάρκεια του αποπρασινισμού, 1-MCP, 1-methylcyclopropene, εμπορικά σκευάσματα Smart Fresh™ και EthylBloc™) (Βασιλακάκης κ.ά., 2010).

Για την αφαίρεση του αιθυλενίου από τους θαλάμους ψυχρής συντήρησης έχουν αναπτυχθεί εδώ και αρκετά χρόνια διάφορες τεχνικές που βασίζονται στον εξαερισμό των θαλάμων, την προσρόφηση του αιθυλενίου με χρήση φίλτρων ενεργού άνθρακα και την οξειδωτική του αιθυλενίου. Στην κατηγορία της οξειδωτικής βρίσκονται και οι πιο αποτελεσματικές μέθοδοι αφαίρεσης του αιθυλενίου και ως στόχο έχουν τη διάσπαση του διπλού δεσμού μεταξύ των δύο ατόμων άνθρακα στο μόριο του, όπως τα φίλτρα υπερμαγγανικού καλίου (KMnO<sub>4</sub>), η καταλυτική οξειδωτική και το όζον (Martinez-Romero et al., 2007). Η καταλυτική οξειδωτική είναι η μέθοδος που χρησιμοποιείται σε ευρεία κλίμακα για την απομάκρυνση του αιθυλενίου από χώρους που αποθηκεύονται ευαίσθητα στο εξωγενές αιθυλένιο προϊόντα. Οι συσκευές οξειδωτικής του αιθυλενίου είναι πολύ αποτελεσματικές, καταναλώνουν μεγαλύτερες ποσότητες ενέργειας από ότι τα φίλτρα με KMnO<sub>4</sub> και απαιτούν σημαντική επένδυση κεφαλαίου για την αγορά και εγκατάστασή τους (Βασιλακάκης, 2010).

Το 1-MCP με την εμπορική ονομασία SmartFresh™ εφαρμόζεται κυρίως ως αέριο σε κλειστούς χώρους συντήρησης φρούτων και λαχανικών για να παρατείνει την μετασुλλεκτική τους ζωή, παρεμποδίζοντας την δέσμευση του αιθυλενίου στους υποδοχείς του και ως εκ τούτου περιορίζοντας τη βιοσύνθεση του και κατ'επέκταση την ωρίμανση των καρπών κατά τη συντήρηση. Το σκεύασμα έχει πάρει άδεια χρήσης για διάφορα φρούτα και λαχανικά σε 34 χώρες μεταξύ άλλων και στη χώρα μας. Έχει δώσει πολύ καλά αποτελέσματα συντήρησης σε μήλα, αχλάδια και δαμάσκηνα. Με το εμπορικό όνομα EthylBloc™, το 1-MCP χρησιμοποιείται στα δρεπτά άνθη και φυλλώδη καλλωπιστικά για να προλαμβάνει τη μαραση, το κιτρίνισμα των φύλλων, το πρόωρο άνοιγμα και πρόωρο θάνατο των ανθέων (Βασιλακάκης κ.ά., 2010).

## Όζον (O<sub>3</sub>)

Τα τελευταία χρόνια έχει αρχίσει να αξιολογείται ερευνητικά αλλά και να εφαρμόζεται σε εμπορικό επίπεδο η χρήση του O<sub>3</sub>, είτε ως απολυμαντικό είτε για την οξειδωτική του αιθυλενίου και ταυτόχρονα για την αναστολή αύξησης των μυκήτων, που προκαλούν μετασुλλεκτικές σήψεις ή ακόμη και για τη διάσπαση των υπολειμμάτων των φυτοπροστατευτικών ουσιών.

Το O<sub>3</sub> είναι αέριο ανοικτού κυανού χρώματος και απαντάται στα χαμηλότερα επίπεδα της στρατόσφαιρας ως 'στιβάδα του όζοντος'. Η οσμή του είναι χαρακτηριστική, γίνεται αντιληπτή από τον άνθρωπο όταν η ελάχιστη συγκέντρωση κυμαίνεται ανάμεσα σε 0.005 και 0.020 μL L<sup>-1</sup>. Σχηματίζεται κυρίως από την αντίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) με το οξυγόνο σύμφωνα με την αντίδραση: 3O<sub>2</sub> + 2O<sub>3</sub> + θερμότητα + φως. Η υπεριώδης ακτινοβολία διασπά το μοριακό O<sub>2</sub> σε δυο μονήρη O<sup>·</sup>, μερικά από αυτά αντιδρούν με το O<sub>2</sub> και έτσι σχηματίζεται το όζον (O<sub>3</sub>). Το O<sub>3</sub> σχηματίζεται επίσης στην ατμόσφαιρα από τις ηλεκτρικές εκκενώσεις κατά τη διάρκεια καταιγίδων. Η σύντομη εισπνοή O<sub>3</sub> σε μεγάλες σχετικές συγκεντρώσεις αφήνει την αίσθηση φρέσκου και καθαρού αέρα για αρκετή ώρα μετά την εισπνοή και στη συνέχεια μπορεί να απευαισθητοποιήσει την όσφρηση (Βαλαβανίδης & Ευσταθίου, 2009).

Το O<sub>3</sub> έχει μοριακό βάρος 48 (βαρύτερο από τον αέρα), πυκνότητα 2,144 g L<sup>-1</sup> (1 μL L<sup>-1</sup> O<sub>3</sub> = 1 mL m<sup>-3</sup> = 2,14 mg m<sup>-3</sup> O<sub>3</sub>, v/v), οξειδοαναγωγικό δυναμικό 2,07 V (πολύ ισχυρό οξειδωτικό) και διαλυτότητα στο νερό 190

mg L<sup>-1</sup> (0°C). Το O<sub>3</sub> είναι ασταθές και από τη στιγμή που σχηματίζεται αμέσως αρχίζει και διασπάται σε μονήρες O<sup>·</sup> και O<sub>2</sub>. Πέρα από το μονήρες οξυγόνο, που είναι πολύ ενεργό, παρουσία νερού ή υψηλής σχετικής υγρασίας σχηματίζεται και η ρίζα του OH<sup>·</sup> η οποία μαζί με το O<sub>3</sub> και το O<sup>·</sup> συμπεριλαμβάνεται στις ενεργές μορφές οξυγόνου (Reactive Oxygen Species, ROS), οι οποίες οξειδώνουν οργανικές ενώσεις και είναι υπεύθυνες για το οξειδωτικό στρες των ζωικών και φυτικών οργανισμών. Το O<sub>3</sub> αντιδρά με οσμές, καπνό, βακτήρια, σπόρια μυκήτων και υδρατμούς που αιωρούνται στην ατμόσφαιρα και η ημιζωή του στον αέρα δεν διαρκεί περισσότερο από 30 min, ενώ στο νερό είναι πολύ συντομότερη. Το O<sub>3</sub> είναι 13 φορές πιο διαλυτό στο νερό από ότι είναι το οξυγόνο και διασπάται ταχύτατα σε όξινα διαλύματα, ενώ είναι σταθερότερο σε αλκαλικά (Βαλαβανίδης & Ευσταθίου, 2009). Τα παραπάνω φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του O<sub>3</sub> από άποψη διαλυτότητας στο νερό και δραστηριότητας το καθιστούν χρήσιμο εργαλείο στη βιομηχανία τροφίμων, ως εναλλακτικό της χρήσης ενώσεων χλωρίου, για την αποστείρωση του εξοπλισμού και την απολύμανση των τροφίμων (απολυμαντικό και αποστειρωτικό).

Το όζον όμως δεν είναι τοξικό μόνο για τους μικροοργανισμούς είναι εξίσου τοξικό και για τον άνθρωπο. Οι εργαζόμενοι που έρχονται σε επαφή με το O<sub>3</sub> πρέπει να λαμβάνουν μέτρα ατομικής προστασίας, από τη στιγμή που το αέριο επιδρά άμεσα στο αναπνευστικό σύστημα, προκαλώντας ζαλάδα και ερεθισμό στα μάτια και στον λάρυγγα. Ωστόσο, σε χαμηλές συγκεντρώσεις το O<sub>3</sub> δεν είναι τοξικό για τον άνθρωπο (Artes et al., 2009). Με βάση αυτά τα δεδομένα ο οργανισμός ασφαλείας και υγείας των εργαζομένων των ΗΠΑ (Occupational Safety & Health Administration, OSHA) έχει προτείνει ως ανώτατο όριο έκθεσης για τους εργαζομένους τα 15min σε συγκέντρωση 0,3 μL L<sup>-1</sup> (Mahapatra et al., 2005) και 8h σε συγκέντρωση 0,1 μL L<sup>-1</sup> (Smilanick, 2003). Πάνω από συγκέντρωση 0,2 μL L<sup>-1</sup> μπορεί να προκαλέσει ζημιά στο αναπνευστικό σύστημα του ανθρώπου (Artis κ.ά., 2009), ενώ τα 5 μL L<sup>-1</sup> θεωρούνται ως συγκέντρωση άμεσα επικίνδυνη για τη ζωή και την υγεία του ανθρώπου. Αυτή είναι και η μέγιστη συγκέντρωση για την οποία υπάρχουν εγκεκριμένες αναπνευστικές μάσκες και υψηλότερα επίπεδα O<sub>3</sub> από αυτή τη συγκέντρωση είναι επικίνδυνα και απαιτούν ειδικό ατομικό αναπνευστικό εξοπλισμό (Smilanick, 2003). Σε εμπορική κλίμακα υπάρχουν δύο τρόποι παραγωγής O<sub>3</sub> με βάση τη UV ακτινοβολία και με ηλεκτρικές εκκενώσεις. Ο δεύτερος τρόπος αφορά τη διοχέτευση αέρα εμπλουτισμένου με O<sub>2</sub> ή O<sub>2</sub> υψηλής καθαρότητας σε υψηλή ηλεκτρική τάση η οποία είναι συνήθως γνωστή ως γεννήτρια εκκένωσης τύπου στεφάνης (Corona Discharge) (Martinez-Romero et al., 2007). Οι γεννήτριες τύπου στεφάνης είναι ακριβότερες από τις UV όμως έχουν το πλεονέκτημα της παραγωγής υψηλότερων συγκεντρώσεων O<sub>3</sub> (Suslow, 2004). Αυτός ο τύπος είναι ο πιο συνήθης για βιομηχανική ή οικιακή χρήση. Παράγουν οξειδία του αζώτου, ως παραπροϊόντα, τα οποία περιορίζονται με τη χρήση υδροσκοπικού μέσου για την μείωση της ατμοσφαιρικής υγρασίας. Η δυναμικότητα παραγωγής O<sub>3</sub> των γεννητριών εκφράζεται σε g h<sup>-1</sup>.

## Εφαρμογές όζοντος σε φρούτα και λαχανικά

Το O<sub>3</sub> από το 1997 είχε χαρακτηριστεί ως GRAS (Generally Recognized As Safe) από τον οργανισμό τροφίμων και φαρμάκων των Η.Π.Α. (Food & Drug Administration, FDA) και το 2001 εγκρίθηκε για χρήση κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των τροφίμων (νωπά και επεξεργασμένα φρούτα και λαχανικά) και για την εφαρμογή του στους χώρους αποθήκευσης ως αέριο ή διαλυμένο στο νερό (Suslow, 2004). Το O<sub>3</sub> εφαρμόζεται ως αέριο α) για την

απολύμανση θαλάμων συντήρησης τροφίμων και εξοπλισμού στη βιομηχανία τροφίμων και β) για τη συντήρηση φρούτων και λαχανικών σε θαλάμους ψυχρής συντήρησης, για τον περιορισμό των σήψεων συγχρόνως με την απομάκρυνση του αιθυλενίου, όταν δεν εφαρμόζεται άλλη μέθοδος απομάκρυνσης (η παροχή μπορεί να είναι συνεχής ή κατά διαστήματα). Το O<sub>3</sub> εφαρμόζεται στο νερό για το πλύσιμο ή την εμβάπτιση φρούτων και λαχανικών σε οξονισμένο νερό. Επίσης, μπορεί να εφαρμοστεί κατά την υδρόψυξη, όπου αυτή εφαρμόζεται, για την απολύμανση του νερού. Με τον τρόπο αυτό εκτός από ευεργετικό αποτέλεσμα στην υγιεινή των φρούτων γίνεται και μεγάλη εξοικονόμηση στο νερό. Το O<sub>3</sub> χρησιμοποιείται πάντοτε σε καθαρό νερό και απουσία οργανικών ενώσεων, διότι στην αντίθετη περίπτωση μειώνεται η αποτελεσματικότητά του (αναποτελεσματικό στην απολύμανση τεμαχισμένων λαχανικών). Πέραν της ευεργετικής δράσης του O<sub>3</sub> εναντίων των φυτοπαθογόνων μυκήτων και βακτηρίων εξίσου ευεργετική είναι και χρήση του O<sub>3</sub> για τη διάσπαση του αιθυλενίου η οποία έχει καλά τεκμηριωθεί εδώ και αρκετά χρόνια (Dickson et al., 1992). Η αποτελεσματικότητα του O<sub>3</sub> και μάλιστα σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση (0,04 μL L<sup>-1</sup>), στην οξειδωση του αιθυλενίου σε ψυκτικούς θαλάμους όπου συντηρούνταν μήλα και αχλάδια (Skog & Chu, 2001).

Μια πρώτη έρευνα από τον Spalding (1968) και κατόπιν από τον Palou και τους συνεργάτες του (2002) έδειξαν ότι ατμόσφαιρες εμπλουτισμένες με 0,3 ως 0,5 μL L<sup>-1</sup> O<sub>3</sub> επιβράδυναν σημαντικά την ανάπτυξη των μυκήτων *Monilinia fructicola* (φαιά σήψη), *Rhizopus stolonifer*, *Botrytis cinerea* (τεφρά σήψη) σε τεχνητά προσβεβλημένους καρπούς ροδακινιάς, ενώ δεν παρατηρήθηκε καμία επίδραση στην μυκηλιακή ανάπτυξη του μύκητα *Mucor pyriformis*. Οι Liew και Prange (1994) ανέφεραν μια μείωση της τάξης του 50% στον ημερήσιο ρυθμό αύξησης του μύκητα *B. cinerea* και του μύκητα *Sclerotinia sclerotiorum* σε καρότα που εκτέθηκαν σε 60 μL L<sup>-1</sup> O<sub>3</sub> με δράση του όζοντος καθαρά μυκοστατική και όχι μυκοτοξική. Η Barth και οι συνεργάτες της (1995) επίσης ανέφεραν ότι ο εμπλουτισμός με O<sub>3</sub> (0,3 μL L<sup>-1</sup> στους 2 °C) αναστέλλει την ανάπτυξη των μυκήτων *B. cinerea* και *R. stolonifer* κατά τη συντήρηση βατόμουρων. Όμοια, η έκθεση πορτοκαλιών (ποικ. 'Valencia') και λεμονιών (ποικ. 'Eureka') σε O<sub>3</sub> (1 ± 0,05 μL L<sup>-1</sup> στους 10 °C) καθυστέρησε την προσβολή από τους μύκητες *Penicillium digitatum* και *P. italicum* και μείωσε το ρυθμό εξάπλωσης της σήψης που προκαλούνται από τα συγκεκριμένα παθογόνα (Palou et al., 2001). Το O<sub>3</sub> δεν εισέρχεται σε βάθος στους προσβεβλημένους ιστούς και ως εκ τούτου δεν επηρεάζει την ανάπτυξη των μυκήτων εφόσον εισέλθουν στο εσωτερικό του καρπού. Ωστόσο, η παραγωγή σπορίων σε πληγές εσπεριδοειδών που είχαν μολυνθεί με τους μύκητες *Penicillium digitatum* (πράσινη σήψη) και *P. italicum* (μπλε σήψη) μειώθηκε ύστερα από έκθεση σε O<sub>3</sub> (Palou et al., 2001). Οι Margosan και Smilanick (2000) ανέφεραν ότι η βλάστηση των σπορίων των μυκήτων *B. cinerea*, *M. fructicola*, *P. digitatum* και *R. stolonifer* αναστέλλεται από τον εμπλουτισμό της ατμόσφαιρας με O<sub>3</sub>. Ο Tzortzakis και οι συνεργάτες του (2007) ανέφεραν ότι το O<sub>3</sub> (0,1 μL L<sup>-1</sup>, 13 °C) επέδρασε σημαντικά στην αναστολή της σποριοποίησης και της μυκηλιακής ανάπτυξης του μύκητα *B. cinerea* τόσο *in vitro* όσο και *in vivo* σε καρπούς τομάτας, φράουλας, δαμασκηνιάς και σε σταφύλια, ωστόσο η επίδραση του O<sub>3</sub> ήταν πιο έντονη *in vivo*.

Σε *in vitro* πειράματα που εκπονήθηκαν στο Εργαστήριο Δενδροκομίας σε συνεργασία με το εργαστήριο Φυτοπαθολογίας της Γεωπονικής του Α.Π.Θ. παρατηρήθηκε σημαντική μείωση κατά 75% στη βλάστηση και τελικά νέκρωση των κονιδίων του μύκητα *B. cinerea* μετά από 8h έκθεση στο θάλαμο ψυχρής συντήρησης (0 °C, Σ.Υ. 95%) με O<sub>3</sub> (0,3 μL L<sup>-1</sup>) σε σχέση με αυτά που εκτέθηκαν σε θάλαμο που εφαρμοζόταν το σύστημα της καταλυτικής οξει-

δωσης του αιθυλενίου (μάρτυρας). Επίσης καταγράφηκε σημαντική αναστολή της μυκηλιακής ανάπτυξης του μύκητα *B. cinerea* παρουσία O<sub>3</sub>, όμως ο μύκητας επανεδραστηριοποιήθηκε μετά από την έξοδο των καλλιεργειών από τον θάλαμο ψυχρής συντήρησης. Σε *in vivo* πειράματα σε τεχνητά μολυσμένους καρπούς ακτινιδιάς που εκπονήθηκαν από την ίδια ερευνητική ομάδα παρατηρήθηκε μείωση κατά 56% του ποσοστού των καρπών που προσβλήθηκαν από την ασθένεια της τεφράς σήψης, με τον μύκητα *B. cinerea*, μετά από 4 μήνες ψυχρή συντήρηση σε θάλαμο με O<sub>3</sub> (0,3 μL L<sup>-1</sup>) σε σχέση με τον μάρτυρα. Επιπλέον, στους καρπούς που συντηρήθηκαν με O<sub>3</sub> και εμφανίσαν συμπτώματα της ασθένειας παρεμποδίστηκε η σποριοποίηση του μύκητα και παρατηρήθηκε ο σχηματισμός σκληρωτίων, γεγονός που συνδέεται με την αδυναμία του μύκητα να αναπτυχθεί στην εμπλουτισμένη με O<sub>3</sub> ατμόσφαιρα. Αυτή η επίδραση του O<sub>3</sub> στην παρεμπόδιση ανάπτυξης του μύκητα είναι ιδιαίτερης σημασίας καθώς συμβάλλει στην αποτροπή της μετάδοσης της ασθένειας από καρπό σε καρπό με επαφή κατά τη διάρκεια της συντήρησης (αποφυγή δημιουργίας φωλιών) περιορίζοντας με τον τρόπο αυτό τις ποσοτικές απώλειες (Minas et al., 2010).

Η προ-έκθεση καρπών τομάτας και ακτινιδιών σε O<sub>3</sub> για διάφορα χρονικά διαστήματα ενίσχυσε την αντοχή των καρπών στην προσβολή από τον μύκητα *B. cinerea* (Tzortzakis et al., 2008, Minas et al., 2010). Αυτό πιθανά να συνδέεται με το γεγονός ότι το O<sub>3</sub> επάγει τη βιοσύνθεση φαινολικών ουσιών που είναι υπεύθυνες για την αύξηση της ανθεκτικότητας των σταφυλιών σε σήψεις κατά τη συντήρηση, όπως η φυτοαλεξίνη ρεσβερατρόλη (Sarig et al., 1996, Gonzalaz-Barrio et al., 2006). Η αποτελεσματικότητα του O<sub>3</sub> στην αντιμετώπιση των σήψεων επηρεάζεται από το είδος του παθογόνου και του συντηρούμενου φρούτου ή λαχανικού, τη θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία συντήρησης.

Καρποί ακτινιδιάς που συντηρήθηκαν σε θάλαμο με O<sub>3</sub> (0,3 μL L<sup>-1</sup>) για 5 μήνες παρουσίασαν 27% μικρότερη απώλεια βάρους, διατήρησαν την συνεκτικότητα σάρκας κατά 33% υψηλότερα και τα Δ.Σ.Σ. κατά 2,5% χαμηλότερα σε σχέση με καρπούς που συντηρήθηκαν σε θάλαμο που εφαρμοζόταν καταλυτική οξειδωση του αιθυλενίου. Η συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> κατά τον πρώτο μήνα της συντήρησης αυξήθηκε έως 2,5 φορές στο θάλαμο του O<sub>3</sub> σε σχέση με την καταλυτική οξειδωση. Οι καρποί που συντηρήθηκαν στο O<sub>3</sub> για 5 μήνες δεν εμφάνισαν κλιμακτικό μέγιστο παραγωγής αιθυλενίου κατά τη διάρκεια της διατήρησης στους 20 °C (shelf life), ενώ την πρώτη ημέρα του shelf life οι καρποί που συντηρήθηκαν στο θάλαμο με O<sub>3</sub> παρουσίασαν αυξημένη συγκέντρωση ασκορβικού οξέος, ολικών φαινολών και αντιοξειδωτική ικανότητα σε σχέση με την καταλυτική οξειδωση (Minas et al., 2012).

Καρποί των ποικιλιών μηλιάς 'Golden Delicious', 'Jonagold', 'Jonagored', 'Fuji' 'Redchief' και 'Granny Smith', τοποθετήθηκαν σε θάλαμο συντήρησης (0-1 °C, 85-90% RH) με υψηλή συγκέντρωση O<sub>3</sub> (1,5 μL L<sup>-1</sup>) για 10 ημέρες. Μετά την έκθεση των καρπών σε O<sub>3</sub> (1,5 μL L<sup>-1</sup>) για 6 ημέρες εμφανίστηκαν τα πρώτα συμπτώματα στην ποικ. 'Golden Delicious', ενώ μετά από 8 ημέρες τα συμπτώματα ήταν εμφανή και στην ποικ. 'Jonagold'. Στο τέλος της παραμονής (10 ημέρες) των καρπών σε συνθήκες υψηλής συγκέντρωσης O<sub>3</sub>, οι καρποί όλων των ποικιλιών, εκτός της ποικ. 'Granny Smith', είχαν εμφανίσει συμπτώματα. Τα συμπτώματα διακρίνονταν από μικρές, καθιζάνουσες κηλίδες καφέ χρώματος (στίγματα, pitting) στην περιοχή των φακιδίων των καρπών και η σειρά ευαισθησίας των ποικιλιών φαίνεται να είναι: 'Golden Delicious' > 'Jonagold' > 'Redchief' > 'Fuji' > 'Jonagored' > 'Granny Smith'. Επίσης, οι καρποί που είχαν υποστεί τη μεταχείριση με O<sub>3</sub>, πιθανόν να ανέπτυσαν περισσότερους κηρούς στην επιδερμίδα τους καθώς, έδιναν την αίσθηση του πιο 'λιπαρού' κατά την αφή τους και είχαν πιο 'γαλι-



στερή' εμφάνιση. Η τελευταία παρατήρηση ήταν περισσότερο αντιληπτή στους καρπούς της ποικ. 'Granny Smith'.

Γι' αυτό είναι απαραίτητο να ερευνηθούν και να προσδιοριστούν οι άριστες συνθήκες εφαρμογής (διάρκεια εφαρμογής και συγκέντρωση) για κάθε οπωροκηπευτικό ώστε να είναι αποτελεσματικό και ταυτόχρονα να μην υποβαθμίζει την ποιότητα των προϊόντων. Ενδεικτικά με τα έως τώρα ερευνητικά δεδομένα το O<sub>3</sub> βρέθηκε ότι δεν επηρεάζει καθόλου ή επηρεάζει θετικά την ποιότητα των μήλων, των αχλαδιών, της τομάτας, του ακτινιδίου, του μπρόκολου και του μαρουλιού. Αντίθετα, υπάρχουν αναφορές για υποβάθμιση της ποιότητας της φράουλας, του αγγουριού και των μανιταριών (Martinez-Romero et al., 2007).

Τα τελευταία χρόνια καταβάλλονται ερευνητικές προσπάθειες στην κατεύθυνση αξιοποίησης του O<sub>3</sub> για τη μείωση υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων που υπάρχουν σε γεωργικά προϊόντα, όπως φρούτα και λαχανικά. Πρόσφατες δημοσιεύσεις αναφέρουν ότι το O<sub>3</sub> διαλυμένο σε νερό προκαλεί ταχεία διάσπαση εντομοκτόνων ουσιών όπως το carbofuran, phorate, malathion και diazinon αλλά και ζιζανιοκτόνων όπως η ατραζίνη. Είναι επίσης γνωστό πως το O<sub>3</sub>, σε εφαρμογές στον αέρα των θαλάμων συντήρησης, σε διάφορες συγκεντρώσεις μείωσε τη συγκέντρωση των μυκητοκτόνων azinphos methyl, captan,

mancozeb, fenhexamid, pyraclostrobin από την επιφάνεια των μήλων και των σταφυλιών (Ong et al., 1996, Hwang et al., 2010, Gabler et al., 2010). Δεν είχε όμως κανένα αποτέλεσμα στα φυτοφάρμακα iprodione και boscalid, ακόμη και μετά από έκθεση σε πολύ υψηλή συγκέντρωση O<sub>3</sub> (Gabler et al., 2010). Είναι γνωστό ότι αρκετά υπό-προϊόντα που σχηματίζονται από τη διάσπαση των φυτοφαρμάκων είναι περισσότερο τοξικά από ότι το ίδιο το φυτοφάρμακο. Επομένως η έρευνα θα πρέπει να στραφεί και στην ανίχνευση των υπό-προϊόντων που δημιουργούνται μετά από τη διάσπαση των οργανικών φυτοφαρμάκων από το O<sub>3</sub> και στους κινδύνους που εγκυμονεί η παρουσία τους στην επιφάνεια των οπωροκηπευτικών για τη δημόσια υγεία.

Συνοψίζοντας το O<sub>3</sub> είναι φιλικό προς το περιβάλλον, δεν αφήνει υπολείμματα και η σύγχρονη τεχνολογία επιτρέπει την ασφαλή εφαρμογή του στη βιομηχανία των οπωροκηπευτικών. Όμως, ως πολύ ισχυρό οξειδωτικό μέσο, είναι επικίνδυνο για τον άνθρωπο και προκαλεί ανεπανόρθωτες βλάβες στο αναπνευστικό του σύστημα. Για τον λόγο αυτό έχουν θεσπιστεί ανώτερα επιτρεπτά όρια έκθεσης των εργαζομένων στους χώρους εφαρμογής του τα οποία θα πρέπει να τηρούνται αυστηρά και επιπλέον όπου εφαρμόζεται το O<sub>3</sub> θα πρέπει να εγκαθίστανται συστήματα ανίχνευσης και προειδοποίησης.

## Βιβλιογραφία

- Artes, F., Gomez, P., Aguayo, E., Escalona, V. and Artes-Hernandez, F. 2009. Sustainable sanitation techniques for keeping quality and safety of fresh-cut plant commodities. *Postharvest Biol. Technol.* 51:287–296.
- Barth, M.M., Zhou, C., Mercier, J. and Payne, F.A. 1995. Ozone storage effects on anthocyanin content and fungal growth in blackberries. *J. Food Sci.* 60:1286-1288.
- Dickson, R.G., Law, S.E., Kays, S.J. and Eiteman, M.A. 1992. Abatement of ethylene by ozone treatment in controlled atmosphere storage of fruits and vegetables. *American Society of Agricultural Engineering, Proc. Int. Winter Meeting PP*, 1–9.
- Gabler, F.M., Smilanick J.L., Mansur M.F. and Karaca H. 2010. Influence of fumigation with high concentrations of ozone gas on gray mold and fungicide residues on table grapes. *Postharvest Biol. Technol.* 55:85-90.
- Gonzalez-Barrio, R., Beltran, D., Cantos, E., Gil, M.I., Espvn J.C. and Tomas-Barberan, F.A. 2006 Comparison of ozone and UV-C treatments on the postharvest stilbenoid monomer, dimer, and trimer induction in var. 'Superior' White table grapes. *J. Agric. Food Chem.* 54:4222-4228.
- Hwang, E.S., Cash, J.N. and Zabik, M.J. 2001. Postharvest treatments for the reduction of mancozeb in fresh apples. *J. Agric. Food Chem.* 49:3127.
- Liew, C.L. and Prange, R.K 1994. Effect of ozone and storage temperature on post-harvest diseases and physiology of carrots (*Daucus carota* L.). *J. Am. Soc. Hort. Sci.* 19:563–567.
- Mahapatra, A.K., Muthukumarappan, K. and Julson, J.L. 2005. Applications of ozone, bacteriocins and irradiation in food processing: A review. *Critical Rev. Food Sci. Nutr.* 45:447–461.
- Margosan, D.A., Smilanick, J.L. 2000. Mortality of spores of *B. cinerea*, *Monilinia*, *Penicillium digitatum* and *Rizopus stolonifer* after exposure to ozone gas, and a survey of the tolerance of produce to sporicidal ozone doses. *Proc. of Postharvest Integrated Pest Management meeting, Univ. California, Davis, CA.*
- Martinez-Romero, D., Bailn, G., Serrano, M., Guilln, F., Valverde, J.M., Zapata, P., Castillo, S. and Valero, D. 2007. Tools to maintain postharvest fruit and vegetable quality through the inhibition of ethylene action: A review. *Critical Rev. Food Sci. Nutr.* 47:543–560.
- Minas, I.S., Karaoglanidis, G.S., Manganaris, G.A. and Vasilakakis, M. 2010. Effect of ozone application during cold storage of kiwifruit on the development of stem-end rot caused by *Botrytis cinerea*. *Postharvest Biol. Technol.* 53:203-210.
- Minas, I.S., Tanou, G., Belghazi, G., Job, D., Manganaris, G.A., Molassiotis, A. and Vasilakakis, M. 2012. Physiological and proteomic approaches to address the active role of ozone in kiwifruit postharvest ripening. *J. Exp. Bot.* 63:2449-2464.
- Ong, K.C., Cash, J.N., Zabik, M.J. Siddiq, M. and Jones, A.L. 1996 Chlorine and ozone washes for pesticide removal from apples and processed apple sauce. *Food Chem.* 1996, 55:153–160.
- Palou, L., Crisosto, C.H., Smilanick, J.L., Adaskaveg, J.E. and Zoffoli, J.P. 2002. Effects of continuous 0.3ppm ozone exposure on decay development and physiological responses of peaches and table grapes in cold storage. *Postharvest Biol. Technol.* 24:39–48.
- Palou, L., Smilanick, J.L., Crisoto, C.H. and Mansour, M. 2001. Effect of gaseous ozone exposure on the development of green and blue molds on cold stored citrus fruit. *Plant Dis.* 85:632–638.

- Sarig, P., Zahavi, T., Zutkhi, Y., Yannai, S., Lisker, N. and Ben-Arie, R. 1996. Ozone for control of postharvest decay of table grapes caused by *Rhizopus stolonifer*. *Physiol. Mol. Plant Pathol.* 48:403–415.
2001. Effect of ozone on qualities of fruits and vegetables in cold storage. *Can. J. Plant Sci.* 81:773–778.
- Skog, L.J. and Chu, C.L. 2001. Effects of ozone on qualities of fruits and vegetables in cold storage. *Can. J. Plant Sci.* 81:773-778.
- Smilanick, J.L. 2003. Postharvest Use of Ozone on Citrus Fruit. *Packinghouse Newsletter* 2003, 199, 1–6.
- Spalding, D.H. 1968. Effects of ozone atmospheres on spoilage of fruits and vegetables after harvest. *Marketing Research Report*, Agricultural Research Service, United States Department of Agriculture 1968, 756, pp. 11.
- Suslow, T.V. 2004. *Ozone Applications for Postharvest Disinfection of Edible Horticultural Crops*. Agriculture and Natural Resources Publications (Publication 8133), Davis, California.
- Tzortzakis, N.G., Singleton, I. and Barnes, J.D. 2007. Deployment of low-level ozone-enrichment for the preservation of chilled fresh produce. *Postharvest Biol. Technol.* 43:261–270.
- Tzortzakis, N.G., Singleton, I. and Barnes, J.D. 2008. Impact of low-level atmospheric ozone-enrichment on black spot and anthracnose rot of tomato fruit. *Postharvest Biol. Technol.* 47:1-9
- U.S. Food and Drug Administration. Substances generally recognized as safe, proposed rule. *Federal Register* 1997, 62, 18937-18964.
- Βαλαβανίδης, Θ., Ευσταθίου, Κ. 2009. Όζον η χημική ένωση του μήνα. [www.chem.uoa.gr/chemicals/chemozone.htm](http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chemozone.htm)
- Βασιλακάκης, Μ. 2010. Μετασυλλεκτική φυσιολογία, μεταχείριση οπωροκηπευτικών και τεχνολογία. Διαιτητική αξία οπωροκηπευτικών. Εκδόσεις Γαρταγάνη, Θεσσαλονίκη.