

FUNGICIDAS NATURALES: UNA ALTERNATIVA A LOS QUÍMICOS CONVENCIONALES EN LA POSTCOSECHA DE LA PRODUCCIÓN ECOLÓGICA

Sánchez, L; González-Martínez, Ch.; Chiralt, A. ; Cháfer M. *

Instituto Universitario de Ingeniería de Alimentos para el Desarrollo (IUIAD)
Universidad Politécnica de Valencia
Camino de Vera, s/n 46022 Valencia
* e-mail: mtchafer@tal.upv.es

RESUMEN

En la actualidad la investigación en postcosecha se ha centrado en el uso de químicos de baja toxicidad y sustancias naturales como alternativa a los químicos convencionales comúnmente utilizados. Esto tiene un especial interés en lo que a producción ecológica se refiere, ya que supone una alternativa real y sostenible al principal problema de deterioro de las frutas y hortalizas destinadas al mercado en fresco: control de podredumbres y seguridad alimentaria. El principal inconveniente de algunos de estos compuestos antimicrobianos reside en su baja persistencia debido a la gran volatilidad de sus principios activos. La incorporación de los mismos en una matriz que sirva de soporte permitiría aumentar la persistencia, actividad y disminuir el coste de estas aplicaciones. En este sentido, la tecnología de los recubrimientos comestibles ofrece soluciones sostenibles a la vez que sanas y seguras a la conservación de alimentos. No obstante, en la actualidad la mayoría de estos recubrimientos no están autorizados a nivel comercial y siguen en fase de investigación.

Diferentes trabajos realizados en el grupo de Recubrimientos Comestibles del IUIAD de la Universidad Politécnica de Valencia ponen de manifiesto que la incorporación de diferentes compuestos naturales (microorganismos eficaces, quitosano, aceites esenciales y própolis) a matrices comestibles de hidrocoloides (proteínas y polisacáridos) permite formular recubrimientos biodegradables con buenas propiedades para su aplicación a productos hortofrutícolas. En las aportaciones que se presentan se resumen los principales resultados de las investigaciones realizadas en los últimos años sobre compuestos naturales divididos en 3 grandes grupos: aceites esenciales, quitosano y própolis. En estos trabajos se indican además resultados obtenidos en el grupo en cuanto a las propiedades de los recubrimientos secos aislados en aras a su aplicación y ejemplos de aplicación de estos a distintos frutos como fresas, naranjas y uvas. En todos los casos se obtuvieron diferentes mejoras en aspectos tales como calidad postcosecha, control de podredumbres, estabilidad microbiológica y percepción sensorial. En el presente trabajo el análisis se centra en los aceites esenciales como fungicidas naturales para el control de podredumbres.

Palabras clave: recubrimientos, aceites esenciales, propiedades, calidad, seguridad microbiológica

INTRODUCCIÓN

Los tratamientos aplicables en el período postcosecha tienen como objetivo fundamental el control de podredumbres, y éste tiene muchos posibles puntos de actuación desde la etapa precosecha hasta la confección y expedición al punto de venta. Al igual que sucedía con los químicos convencionales utilizados en campo, son numerosos los resultados de las investigaciones médicas que señalan los posibles efectos perjudiciales en la salud de los productos que se utilizan en el control postcosecha de las podredumbres. Esto ha hecho que en los últimos años se haya reducido enormemente la lista de los permitidos en la producción convencional, ya que el riesgo de que queden como residuo en el fruto para consumo es muy alto. Además, los químicos todavía autorizados han creado fenómenos de resistencia en los patógenos contra los que se utilizaban, lo que hace más necesario encontrar alternativas para conseguir un control efectivo de las podredumbres.

En el presente trabajo se lleva a cabo un análisis sobre las principales investigaciones que se están llevando a cabo sobre fungicidas naturales en aras su posible uso en la poscosecha de la producción ecológica.

Situación legislativa

En el ámbito de la postcosecha de la producción ecológica (en adelante PE), además de una materia prima obtenida con unos sistemas agrarios diferenciados, existen diferentes pautas a tener en cuenta según la legislación de obligado cumplimiento. El nuevo reglamento aplicable a partir del 1 de enero es el Reglamento (CE) 834/2007 sobre producción y etiquetado de los productos ecológicos, con respecto a la producción ecológica, su etiquetado y su control.

En el Reglamento CE 889/2008 se establecen las disposiciones de aplicación del 834/2007, y en los anexos se especifican las limitaciones a tener en cuenta para un producto que va a ser comercializado en el mercado en fresco en concreto la información fundamental se encuentra en los anexos: II - plaguicidas y fitosanitarios- y VIII - productos y sustancias destinados a la producción de alimentos ecológicos transformados. La prohibición de la mayoría de los químicos de síntesis sigue siendo el denominador común para el caso del producto fresco que es el que nos ocupa, mientras que en el caso de los alimentos transformados existe una gran limitación de estos químicos, pero no prohibición absoluta por razones de seguridad alimentaria. Por otra parte, ante situaciones de duda o confusión de la legislación, está establecido un procedimiento para que los organismos/autoridades de control correspondientes puedan tomar decisiones al respecto.

Fungicidas naturales

En la producción ecológica, el tipo y momento de las actuaciones así como la lista de productos autorizados se reduce notablemente tanto en el campo como cuando el producto entra en el almacén. En el campo de la postcosecha las investigaciones clave para mejorar las condiciones de conservación se centran en el uso combinado de:

- Manejo de la temperatura (bajas o altas temperaturas), combinadas o no con la modificación de las atmósferas en almacén o en el interior de envases.
- Incorporación de agentes con capacidad antimicrobiana, fundamentalmente con capacidad antifúngica por tratarse de frutas y hortalizas frescas.

Este segundo grupo es el que más innovación representa en el sector de la alimentación en general y de la producción ecológica en particular, ya que la tendencia en el consumo alimentario ha hecho converger a ambos sectores en el mismo sentido: alimentos más sanos, seguros y ausencia de químicos de síntesis, por tanto búsqueda de alternativas a los mismos.

En este sentido, la mayoría de las investigaciones se han centrado en sustancias que han demostrado poseer una actividad para el control de las podredumbres. Dentro de

estas se diferencian dos grandes grupos (Tripathi and Dubey, 2004) aditivos alimentarios y sustancias GRAS (generally recognized as safe; generalmente reconocidas como seguras) y sustancias naturales no incluidas en el grupo anterior.

En la Tabla 1 se resumen algunas de estas sustancias naturales, el hongo contra el que han demostrado efectividad, y el fruto al que han sido aplicadas. Algunos de estos compuestos se encuentran de forma natural en las plantas como:

- aromas desde aldehídos, acetaldehídos, benzaldehídos, hexenal, etc
- compuestos como los jasmonatos que intervienen y regulan el crecimiento de las plantas
- glucosinolatos, que son aproximadamente 100 compuestos producidos por la familia de la crucíferas. La hidrólisis de los glucosinolatos produce d-glucosa, ion sulfato y una serie de compuestos como el isotiocianato (ITC), tiocianato y nitrilo
- fusapironas extraídas de cultivos de *Fusarium semitectum*, aislados del suelo.

Los compuestos de esta tabla son mayoritariamente de carácter volátil, a excepción del acético y algunos jasmonatos, lo que condiciona su forma de aplicación y la limita a ambientes en los que se genera una modificación de la atmósfera donde se van a incluir estos compuestos. Esto puede aplicarse tanto al envasado de frutas y hortalizas enteras como cortadas (atmósferas modificadas, AM) como en el almacenamiento en cámara de los frutos (atmósferas controladas, AC). El manejo de estos compuestos exige un buen control tecnológico para garantizar la persistencia y por tanto eficacia de los mismos. En el caso del ácido acético se puede incorporar en forma líquida junto a agentes de limpieza y los vapores de este ácido se pueden aplicar en AC. Los jasmonatos se pueden aplicar además de en AC y para la desinfección de las mismas, en la fabricación de materiales poliméricos (metiljasmonatos) o solubilizado en aguas de lavado o en drencher (ácido jasmónico).

Aceites esenciales

Además de las sustancias naturales arriba indicadas, existe un grupo de compuestos que se extraen de las plantas, los aceites esenciales (AE), conocidos y utilizados desde la antigüedad como perfumes, ambientadores, cosméticos y fármacos.

Los aceites esenciales contienen entorno a un 85-90% de componentes volátiles, fundamentalmente terpenos y terpenoides. En la Tabla 2 se indican algunos ejemplos de aceites esenciales y los hongos contra los que han demostrado tener actividad. Las esencias de un número importante de especies vegetales como los géneros *Cytrus*, *Thymus*, *Salvia*, *Mentha*, *Rosmarinus*, *Abies*, *Pinus*, *Lavandula*, *Origanum*, *Eucaliptus*, *Myrtus* (mirto), *Camelia*, *Cinnamomum* (canela), *Acacia*, *Artemisia*, etc entre otros, han sido evaluados por su capacidad antifúngica y algunos de los componentes terpénicos responsables de esta actividad han sido identificados, entre ellos destacan el carvacrol, el p-anisaldehído, la l-carvona, el eugenol o la d-limolina. La actividad antimicrobiana, especialmente antibacteriana, sus posibles aplicaciones en alimentos y los efectos biológicos de los aceites esenciales está ampliamente documentada por distintos autores (Burt, 2004; Bakkali et al., 2008; Fisher and Philips, 2008). En la normativa de la PE, los aceites vegetales se autorizan como productos fitosanitarios en el anexo II.

Diferentes estudios de investigación realizados en el grupo de Recubrimientos (Sánchez et al., 2009; 2010a; 2010b) han demostrado el interés de incorporar estas sustancias naturales de gran volatilidad a recubrimientos comestibles y biodegradables. De esta forma se consigue aumentar la persistencia y eficacia de los mismos a la vez que abaratar los costes de la aplicación.

METODOLOGIA

En el grupo de recubrimientos se aborda la caracterización de las propiedades de los recubrimientos antes y después de la formación del film y tras su aplicación a la superficie del alimento. Para ello se siguen las siguiente etapas:

Etapa 1. Diseño y selección de compuestos con capacidad formadora de recubrimiento en base a la comestibilidad, biodegradabilidad y funcionalidad. Dentro de estos compuestos hay unos mayoritarios que son la base del formulado (polisacáridos, proteínas, lípidos) y otros minoritarios entre los que se encuentran con los que poseen propiedades de especial interés como los antimicrobianos (antifúngicos), antioxidantes, etc.

Etapa 2. Caracterización de las formulaciones seleccionadas en cuanto a propiedades como: contenido en sólidos, viscosidad, pH, densidad, tamaño de partícula, etc.

Estas propiedades inciden directamente sobre la estabilidad del formulado y cual será su forma de aplicación. Además permiten redefinir y/o rediseñar el formulado según el objetivo de la aplicación.

Etapa 3. Caracterización de los films secos en aspectos como: espesor, capacidad de retención de agua, propiedades barrera al agua y a los gases, propiedades mecánicas, propiedades ópticas: transparencia y brillo, microestructura, microbiología (ensayos in vitro), etc.

Estas propiedades serán fundamentales para adecuar las características del film a las del producto donde se va a aplicar y conseguir los mejores resultados de conservación.

Etapa 4. Aplicación del recubrimiento a la superficie del vegetal y caracterización de los atributos de calidad y seguridad microbiológica. Como ejemplo destacar aspectos de la conservación fundamentales como: pérdida de agua (peso), firmeza, madurez (brix, acidez), contenidos nutricionales, control fúngico, capacidad antioxidante, medioambientales (residuos, biodegradabilidad, persistencia), etc.

RESULTADOS

La incorporación de AE al recubrimiento afecta de forma notable a las propiedades y funcionalidad del mismo (Sánchez et al., 2009; 2010a; 2010b). En la tabla 3 se resumen algunos de los efectos que tiene la incorporación de AE a materiales celulósicos sobre las principales propiedades del film seco antes de su aplicación y su repercusión en los atributos de calidad del fruto durante su conservación.

Como puede observarse (Tabla 3) la incorporación de AE aumenta la barrera al agua del film y por tanto disminuirá la pérdida de agua (peso) del vegetal recubierto durante su conservación poscosecha. Las propiedades mecánicas y ópticas sólo mejoran por efecto del recubrimiento con independencia del aceite esencial. Estudios de aplicación realizados en uvas corroboran estos resultados, con una mayor resistencia a la manipulación de los frutos recubiertos (Sánchez-González et al., 2010).

En la tabla 4 se resumen algunos de las principales mejoras en los aspectos de calidad y seguridad microbiológica observados en naranjas (Vargas et al., 2007) y uvas (Sánchez-González et al., 2010) recubiertas con films celulósicos formulados a partir de diferentes aceites esenciales.

Por último la incorporación del AE le confiere al film una capacidad antifúngica que antes no tenía y sirve de soporte para que el componente bioactivo persista y sea efectivo a dosis más bajas, reduciendo también los costes de aplicación de estos productos. En las figuras 1 y 2 se muestran las curvas de crecimiento de diferentes hongos (*Penicillium italicum* y *Aspergillus niger*) en estudios in vitro llevados a cabo en condiciones ambiente. La incorporación de dosis crecientes de aceites esenciales (superiores al 1%) a los films celulósicos aumenta la efectividad antifúngica de los mismos. En el caso del *Penicillium* esta efectividad se mantiene sólo los 7 primeros días de almacenamiento, mientras que en el caso del *Aspergillus*, donde el crecimiento es más débil, se llega a prolongar durante todo el período del ensayo (12 días).

CONCLUSIONES

La incorporación de estos compuestos en dosis relativamente bajas, a matrices celulósicas permite obtener productos que son una alternativa sostenible, biodegradable y efectiva para el control de las podredumbres, principal causa de deterioro de los productos hortofrutícolas durante el período poscosecha. Además también se ha podido comprobar la mejora de algunos atributos de calidad del fruto durante su conservación como son la pérdida de peso, ralentización de la actividad respiratoria y parámetros nutricionales.

BIBLIOGRAFÍA

Delaquis, P.J., Stanich, K., Girard, B. & Mazza, G. (2002). Antimicrobial activity of individual and mixed fractions of dill, cilantro, coriander and eucalyptus essential oils. *International Journal of Food Microbiology*, 74, 101-109.

Goñi, P., López, P., Sánchez, C., Gómez-Lus, R., Becerril, R. & Nerín, C. (2009). Antimicrobial activity in the vapour phase of a combination of cinnamon and clove essential oils. *Food Chemistry*, 116, 982-989.

Juliano, C., Demurtas, C. & Piu, L. (2008). In vitro study on the anticandidal activity of *Melaleuca alternifolia* (tea tree) essential oil combined with chitosan. *Flavour and Fragrance Journal*, 23, 227-231.

Moreira, M.R., Ponce, A.G., del Valle, C.E. & Roura, S.I. (2005). Inhibitory parameters of essential oils to reduce a foodborne pathogen. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 38, 565-570.

Omidbeygi, M., Barzegar, M., Hamidi, Z. & Naghdibadi, H. (2007). Antifungal activity of thyme, summer savory and clove essential oils against *Aspergillus flavus* in liquid medium and tomato paste. *Food Control*, 18, 1518-1523.

Oyediji, A.O., Ekundayo, O., Olawore, O.N., Adeniyi, B.A. & Koenig, W.A. (1999). Antimicrobial activity of the essential oils of five *Eucalyptus* species growing in Nigeria. *Fitoterapia*, 70(5), 526-528.

Pinto, E., Ribeiro Salgueiro, L., Cavaleiro, C., Palmeira, A. & Gonçalves, M.J. (2007). In Vitro susceptibility of some species of yeasts and filamentous fungi to essential oils of *Salvia officinalis*. *Industrial Crops and Products*, 26, 135-141.

Reglamento (CE) 834/2007 Y Reglamento (CE) 889/2008. Disposiciones de aplicación del Reglamento (CE) 834/2007 del Consejo sobre producción y etiquetado de los productos ecológicos, con respecto a la producción ecológica, su etiquetado y su control.

Sacchetti, G., Maietti, S., Muzzoli, M., Scaglianti, M., Manfredini, S., Radice, M. & Bruni, R. (2005). Comparative evaluation of 11 essential oils of different origin as functional antioxidants, antiradicals and antimicrobials in foods. *Food Chemistry*, 91, 621-632.

Sánchez-González, L., Cháfer, M., Chiralt, A., González-Martínez, C., 2010b. Physical properties of edible chitosan films containing bergamot essential oil and their inhibitory action on *Penicillium italicum*. *Carbohydr. Polym.*, en prensa.

Sánchez-González, L., González-Martínez, C., Chiralt, A., Cháfer, M., 2010a. Physical and antimicrobial properties of chitosan-tea tree essential oil composite films. *J. Food Eng.*, 98, 443-452.

Sánchez-González, L., Pastor, C., Vargas, M., Chiralt, A., González-Martínez, C., Cháfer, M. 2010c. Effect of HPMC and Chitosan coatings with and without bergamot essential oil on quality and safety of cold stored grapes. *Postharvest Biol. Tec.*, en prensa.

Sánchez-González, L., Vargas, M., González-Martínez, C., Chiralt, A., Cháfer, M. 2009. Characterization of edible films based on hydroxypropylmethylcellulose and tea tree essential oil. *J. Food Hydrocolloid.*, 23, 2102-2109.

Terzi, V., Morcia, C., Faccioli, P., Valè, G., Tacconi, G. & Malnati, M. (2007). In vitro antifungal activity of the tea tree (*Melaleuca alternifolia*) essential oil and its major components against plant pathogens. *Letters in Applied Microbiology*, 44, 613-618.

Tripathi, P., Dubey, N.K., 2004. Exploitation of natural products as an alternative strategy to control postharvest fungal rotting of fruit and vegetables. *Postharvest Biol. Tec.*, 32: 235-245.

Vargas, M.; Cháfer M.; González-Martínez, Ch.; Chiralt A. 2007. Estudio preliminar del uso de recubrimientos de quitosano y de microorganismos eficaces en el control postcosecha de la podredumbre azul de naranjas. AITEP- Asoc. Iberoam. de Tec. Postcosecha, 1415-1421.

Viuda-Martos, M., Ruiz-Navajas, Y., Fernández-López, J. & Pérez-Álvarez, J. (2008). Antifungal activity of lemon (*Citrus lemon* L.), mandarin (*Citrus reticulata* L.), grapefruit (*Citrus paradisi* L.) and orange (*Citrus sinensis* L.) essential oils. *Food Control*, 19, 1130-1138.

Zivanovic, S., Chi, S. & Draughon, F. (2005). Antimicrobial activity of chitosan films enriched with essential oils. *Journal of Food Science*, 70, 45-51.

Tabla 1. Sustancias naturales con actividad antifúngica (adaptado Tripathi and Dubey, 2004).

Compuesto natural	Efecto contra	Aplicación
acetaldehído	<i>Botrytis. cinerea</i> <i>Rhizopus stolonifer</i> <i>Penicillium spp</i>	Fresas
benzaldehídos	<i>Rhizopus</i> <i>Botrytis cinerea</i> <i>Monilia fructicola</i>	Guisantes
2-hexenal y vapor	<i>Penicillium expansum</i> <i>Botrytis cinerea</i>	Uvas y manzanas
aldehídos	<i>Alternaria alternata</i> <i>Botrytis cinerea</i>	Peras, manzanas, fresas, bananas, piñas y melones
ácido acético	<i>Botrytis cinerea</i>	Manzanas Uva de mesa Albaricoques y ciruelas
jasmonatos	<i>Botrytis. Cinerea</i> <i>Penicillium digitatum</i>	Fresas pomelos
glucosinolatos	<i>Monilinia laxa</i> <i>Penicillium italicum</i> <i>Penicillium expansum</i>	Peras
fusapirona	<i>Botrytis cinerea</i>	Uva

Tabla 2. Ejemplos de aceites esenciales con actividad antifúngica y especies vegetales susceptibles de este tipo de podredumbres.

Nombre común del AE	Nombre en latin de la planta de la que se extrae	Propiedades fungicidas contra	Referencias
canela	<i>Cinnamomum zeylandicum</i>	<i>Aspergillus</i> <i>Fusarium</i> <i>Penicillium</i>	Goñi et al., 2009
cilantro	<i>Coriandrum sativum</i> (seeds)	<i>Saccharomyces</i>	Delaquis et al., 2002
clavo	<i>Syzygium aromaticum</i>	<i>Aspergillus</i>	Goñi et al., 2009 Omidbeygi et al., 2007
eucaliptus	<i>Eucalyptus globulus</i>	<i>Candida</i> <i>Saccharomyces</i> <i>Rhodotorula</i>	Oyedjei et al., 1999 Sacchetti et al., 2005 Delaquis et al., 2002
limón	<i>Citrus limon</i>	<i>Aspergillus</i> <i>Penicillium</i>	Viuda-Martos et al., 2008
orégano	<i>Origanum vulgare</i>	<i>Botrytis</i> <i>Fusarium</i> <i>Clavibacter</i> <i>Candida</i> <i>Saccharomyces</i> <i>Rhodotorula</i>	Zivanovic et al., 2005
romero	<i>Rosemarinus officinalis</i>	<i>Candida</i> <i>Saccharomyces</i> <i>Rhodotorula</i>	Sacchetti et al., 2005
salvia	<i>Salvia officinalis</i> L.	<i>Candida</i> <i>Aspergillus</i> <i>Penicillium</i> <i>Fusarium</i>	Pinto et al., 2007
tomillo	<i>Thymus vulgaris</i>	<i>Aspergillus</i> <i>Candida</i> <i>Saccharomyces</i> <i>Rhodotorula</i>	Sacchetti et al., 2005
Árbol del té	<i>Melaleuca alternifolia</i>	<i>Fusarium</i> <i>Pyrenophora</i> <i>Candida</i>	Terzi et al., 2007 Juliano et al., 2008 Moreira et al., 2005

Tabla 3. Propiedades del film seco con y sin la incorporación de AE. Efecto sobre los atributos de calidad y seguridad microbiológica durante la conservación del fruto.

PROPIEDAD DEL FILM SECO	barrera al agua	propiedades ópticas	propiedades mecánicas	efectividad antifúngica
Film HPMC	aumenta	más brillo	aumenta	no tiene
Adición de AE al film HPMC	aumenta	menos brillo	disminuye ligeramente	aumenta respecto al polímero celulósico
CONSERVACIÓN DE LA FRUTA RECUBIERTA	pérdida de agua (peso) de la fruta	aspecto visual	resistencia a la manipulación	control de la incidencia y severidad de podredumbres

HPMC: hidroxipropil metilcelulosa

Tabla 4. Algunos resultados sobre la calidad y conservación poscosecha al aplicar aceites esenciales incorporados en recubrimientos comestibles

FRUTA	RECUBRIMIENTOS	Propiedades que se mejoran
NARANJAS	HPMC con AE de árbol del te	Disminución pérdidas de peso Mejor conservación calidad composicional (niveles más altos de vitamina C) Reducción deterioro fúngico
UVAS	HPMC con AE de bergamota	Disminución pérdidas de peso Ralentización metabolismo respiratorio Mejor conservación microbiológica

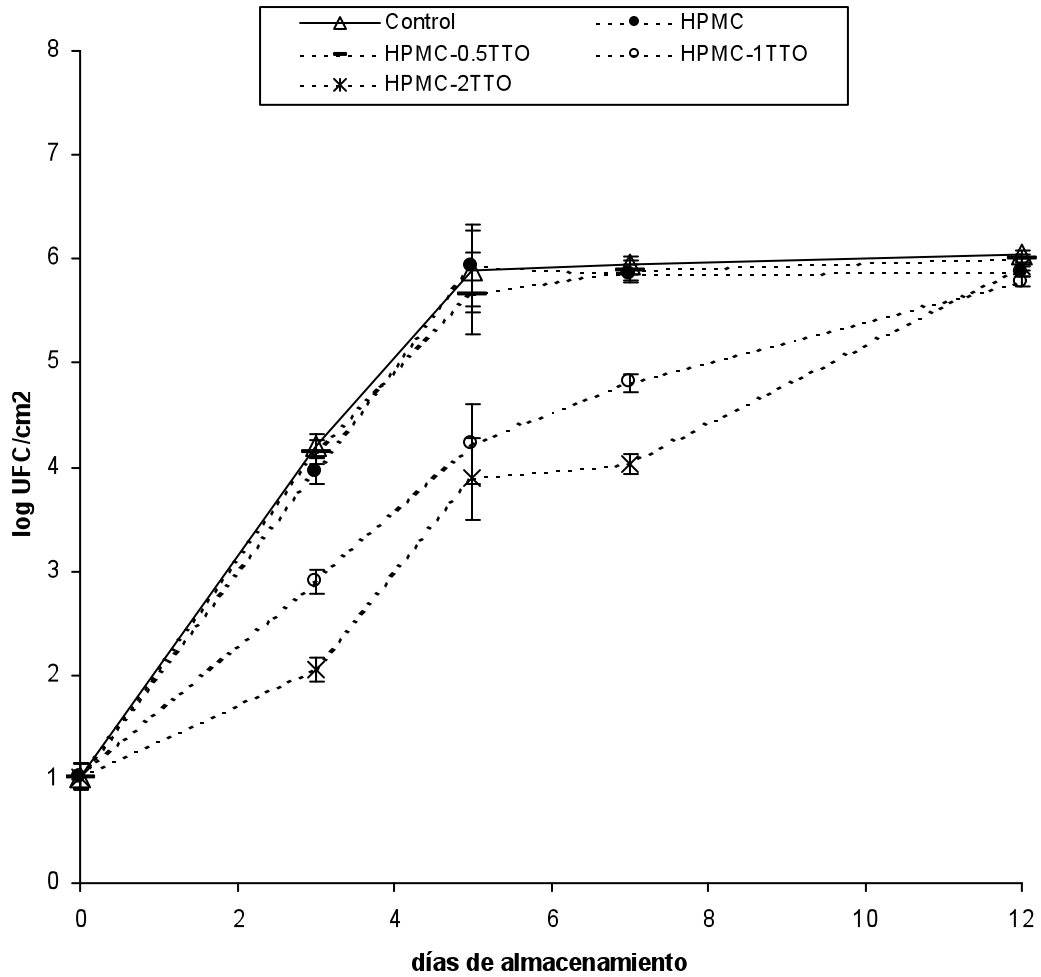


Figura 1. Efecto de films de HPMC con y sin AE del árbol del té en el crecimiento y supervivencia de *Penicillium italicum*. Valores medios e intervalos LSD de los resultados de los ensayos in vitro.

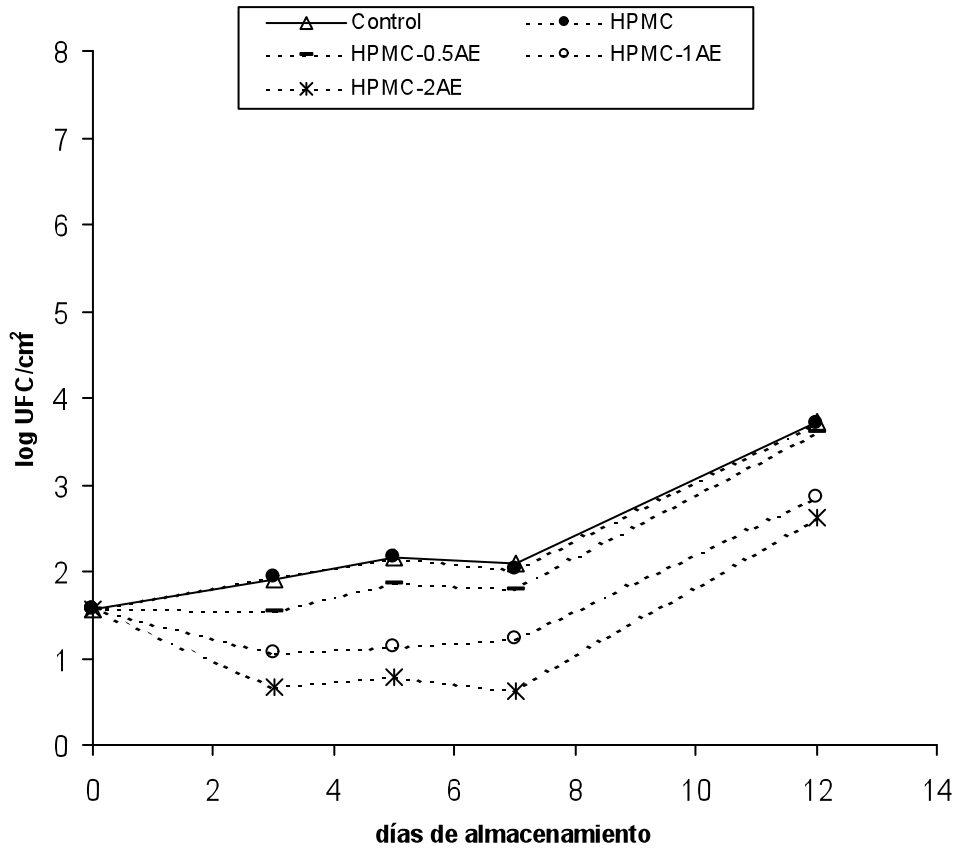


Figura 2. Efecto de films HPMC con y sin AE de bergamota en el crecimiento y supervivencia de *Aspergillus niger*. Valores medios e intervalos LSD de los resultados de los ensayos in vitro.