

**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΑΛΑΜΑΤΑΣ**  
**ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ**

**«Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΣΤΗ ΜΕΙΩΣΗ ΤΩΝ  
ΜΥΚΟΤΟΞΙΝΩΝ ΣΤΑ ΑΠΟΞΗΡΑΜΕΝΑ ΣΥΚΑ»**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**  
**ΤΑΒΛΑ ΑΘΑΝΑΣΙΑ**



**ΚΑΛΑΜΑΤΑ**  
**2013**

**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΑΛΑΜΑΤΑΣ**  
**ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ**

**«Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΣΤΗ ΜΕΙΩΣΗ ΤΩΝ  
ΜΥΚΟΤΟΞΙΝΩΝ ΣΤΑ ΑΠΟΞΗΡΑΜΕΝΑ ΣΥΚΑ»**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**  
**ΤΑΒΛΑ ΑΘΑΝΑΣΙΑ**

**Επιβλέπουσα: Αγριοπούλου Σοφία**  
**Καθηγήτρια Εφαρμογών**

**ΚΑΛΑΜΑΤΑ**  
**2013**

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Για την ολοκλήρωση της πτυχιακής μου μελέτης συνέβαλλαν κάποιοι άνθρωποι που χωρίς την πολύτιμη βοήθειά τους δεν θα μπορούσα να την ολοκληρώσω. Θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα της πτυχιακής μου, την κ. Αγριοπούλου Σοφία Καθηγήτρια Εφαρμογών του Τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων του ΤΕΙ Καλαμάτας, γιατί μου πρότεινε το θέμα της πτυχιακής μου εργασίας και με βοήθησε στη συγγραφή της.

Τέλος, ευχαριστώ ιδιαίτερα την οικογένεια και τους φίλους μου για την κατανόησή τους.

## **ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ**

<b>ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ</b> .....	3
<b>ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ</b> .....	4
<b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ</b> .....	7
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1</b>	
<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	
1.1 Ιστορικά στοιχεία .....	8
1.2 Βοτανικά στοιχεία .....	8
1.3 Επικονίαση και ωρίμανση των καρπών.....	9
1.4 Χώρες παραγωγής ξηρών σύκων-ποικιλίες.....	9
1.5 Συλλογή και αποξήρανση.....	10
1.6 Προετοιμασία για αποξήρανση .....	11
1.7 Μέθοδοι ξήρανσης .....	11
Παραδοσιακή αποξήρανση στον ήλιο.....	11
Ηλιακή Ξήρανση.....	12
Μηχανική Αφυδάτωση.....	12
Ωσμωτική αφυδάτωση .....	13
1.8 Κίνδυνοι μολύνσεων κατά την αποξήρανση .....	14
1.9 Πιθανοί οδοί μυκητολογικών μολύνσεων .....	14
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2</b>	
<b>ΜΥΚΟΤΟΞΙΝΕΣ</b>	
2.1 Εισαγωγή .....	15
2.2 Εμφάνιση μυκοτοξινών .....	16

2.3 Μυκοτοξίνες και μύκητες που τις παράγουν.....	17
2.4 Έκθεση σε μυκοτοξίνες.....	18
2.5 Ευρωπαϊκές οργανώσεις αξιολόγησης κινδύνων των μυκοτοξινών.....	21
2.6 Αφλατοξίνες.....	22
2.6.1 Φυσικές και χημικές ιδιότητες αφλατοξινών.....	24

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3**

#### **ΜΥΚΟΤΟΞΙΝΕΣ ΣΤΑ ΑΠΟΞΗΡΑΜΕΝΑ ΣΥΚΑ**

3.1 Ο πληθυσμός των μυκήτων.....	26
3.2 Υποστρώματα για ανάπτυξη.....	27
3.3 Αλληλεπιδράσεις μυκήτων.....	29
3.4 Συχνότητα εμφάνισης μυκοτοξινών στα σύκα.....	29
3.5 Συσχέτιση μυκήτων/τοξινών.....	32
3.6 Αναλυτικές τεχνικές για αναγνώριση.....	33

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4**

#### **ΤΟ Ο<sub>3</sub> ΩΣ ΜΕΣΟ ΜΕΙΩΣΗΣ ΤΩΝ ΑΦΛΑΤΟΞΙΝΩΝ ΣΤΑ ΑΠΟΞΗΡΑΜΕΝΑ ΣΥΚΑ**

4.1 Εισαγωγικά.....	36
4.2 Παρασκευή όζοντος.....	37
4.3 Φυσικοχημικές ιδιότητες του όζοντος.....	38
4.4 Οξειδοαναγωγικές ιδιότητες.....	39
4.5 Χρήσεις του όζοντος.....	39
4.6 Το όζον και η εφαρμογή του στα αποξηραμένα σύκα.....	41
4.6.1 Μεταβολές των αερόβιων μεσόφιλων βακτηρίων (AMB).....	43

4.6.2 Μεταβολές των <i>E. coli</i> , κολοβακτηριδίων, <i>Bacillus cereus</i> .....	43
4.6.3 Μεταβολές ζυμομυκήτων.....	44
4.6.4 Μεταβολές μυκήτων .....	44
4.6.5 Μεταβολές του επιπέδου της αφλατοξίνης Β1 .....	44
<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b> .....	47
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b> .....	49
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ</b>	
Κανονισμοί και προδιαγραφές αποξηραμένων σύκων σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή ένωση.....	53

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η συκιά, δένδρο οπωροφόρο με καρπό εξαιρετικά θρεπτικό, πλούσιο σε θερμίδες και πολύ γευστικό, υπήρξε και υπάρχει από την 4η π.χ. χιλιετία στο διαιτολόγιο του ανθρώπου όπου και πιθανότατα άρχισε η πρώτη καλλιέργειά της στη Συρία. Σήμερα καλλιεργείται σε όλο σχεδόν τον πλανήτη, ιδιαίτερα σε χώρες της εύκρατης και τροπικής ζώνης. Η σπουδαιότητά της στην ελληνική ιστορία έρχεται αμέσως μετά από αυτή της ελιάς και του αμπελιού. Εκτός από το νωπό σύκο, προκειμένου να υπάρχει καθ' όλη τη διάρκεια του έτους και να είναι εφικτή η κατανάλωσή του όλες τις εποχές, προέκυψε το αποξηραμένο σύκο, το οποίο έχει μεγαλύτερη διάρκεια ζωής. Τα αποξηραμένα σύκα μπορούν να μολυνθούν με μυκοτοξίνες και κυρίως με τις αφλατοξίνες. Γι' αυτό λοιπόν, θεωρείται αναγκαίος ο έλεγχος του σχηματισμού αφλατοξινών και η μείωση των επιπέδων τους. Ένας τρόπος αντιμετώπισης των αφλατοξινών, είναι η εφαρμογή όζοντος σε αέριο μορφή ή διαλυμένο σε νερό. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις όζοντος προστατεύονται τα αποξηραμένα σύκα από μεταγενέστερες μολύνσεις από μύκητες ενώ υψηλότερες δόσεις απαιτούνται για την θανάτωση των μυκήτων.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### 1.1 Ιστορικά στοιχεία

Η συκιά ήταν γνωστή από τους προϊστορικούς χρόνους. Στην περιοχή του Παρισιού βρέθηκαν απολιθώματα φύλλων και καρπών συκιάς από την Πλειστόκαινο εποχή της Τεταρτογενούς Περιόδου. Αυτό πιστοποιεί ότι το φυτό υπήρχε ήδη από τα προϊστορικά χρόνια στην Ευρώπη. Συγκεκριμένα στον προϊστορικό οικισμό Πολιόχνη, στο νησί της Λήμνου, έχουν βρεθεί απανθρακωμένα σύκα. Κατάγεται από τις χώρες της Ανατολικής Μεσογείου, απ' όπου και διαδόθηκε στην Ελλάδα. Καλλιεργείται σ' όλες τις μεσογειακές χώρες, στην Αφρική, την Ασία και την Αμερική. Σήμερα αμφισβητείται η φημολογούμενη ως ασιατική καταγωγή της συκιάς, επειδή κατά τον Ηρόδοτο, δεν καλλιεργούνταν ούτε στη Λυδία ούτε στην Περσία. Ο ιστορικός της αρχαιότητας αναφέρει μάλιστα ότι βασικός λόγος της εκστρατείας του βασιλιά της Περσίας Ξέρξη, ήταν η κατάκτηση της Αττικής, ώστε να έχει την δυνατότητα να τρώει όχι μόνο αποξηραμένα αλλά και νωπά σύκα [1]. Στη χώρα μας η καλλιέργειά της είναι πολύ διαδομένη, ιδιαίτερα στα νότια διαμερίσματα. Η σπουδαιότητα του σύκου στην ελληνική ιστορία έρχεται αμέσως μετά από αυτή της ελιάς και του αμπελιού και ήταν γνωστή από τα ομηρικά χρόνια και την αναφέρει ο Ηρόδοτος. Στην αρχαία Αθήνα η καλλιέργεια, η εμπορία και η εξαγωγή των σύκων, αποξηραμένων ή νωπών, ελέγχονταν από το κράτος αποφέροντας μεγάλα κέρδη στα κρατικά ταμεία [2]. Είναι δέντρο πολύ κοινό στην Ελλάδα και είναι η συκκή ή συκή των αρχαίων [3].

### 1.2 Βοτανικά στοιχεία

Η λατινική ονομασία της συκιάς είναι *Ficus carica* και ανήκει στην οικογένεια *Moraceae*, η οποία περιλαμβάνει 60 γένη και πάνω από 2.000 είδη δένδρων, θάμνων και αναρριχώμενων φυτών. Είναι δένδρο φυλλοβόλο που μπορεί να φτάσει σε μεγάλο σχετικά ύψος ενώ η διάρκεια ζωής της είναι 50-60 χρόνια [1]. Τα φύλλα της είναι μεγάλα, έχουν σχήμα καρδιάς και χωρίζονται σε λοβούς. Τα άνθη της είναι μόνοικα, έχουν μίσχο και βρίσκονται πολλά μαζί στο εσωτερικό μιας κλειστής ταξιανθικής ανθοδόχης, που έχει σχήμα αχλαδιού. Στην κορυφή της ταξιανθίας υπάρχει μια τρύπα, που ονομάζεται "αφαλός" ή "μάτι". Τα αρσενικά άνθη είναι πολύ λίγα και βρίσκονται κοντά στον αφαλό της ταξιανθίας του σύκου, ενώ τα θηλυκά είναι πολύ μικρά κάρυα (το κάρυο στη



βοτανική είναι ο καρπός με σκληρό κέλυφος ορισμένων φυτών που φέρουν αδιάρρηκτο σπόρο) σφηνωμένα μέσα στην εξογκωμένη γλυκιά και μαλακή σάρκα της ανθοδόχης. Από πολλούς ως καρπός θεωρείται η ταξικαρπία [2]. Βοτανικά η συκιά δε φέρει άνθη στα κλαδιά, τα άνθη φέρονται στο εσωτερικό του καρπού. Αυτά τα πολλά μικροσκοπικά άνθη παράγουν τα τραγανά μικρά σπόρια, τα οποία δίνουν στα σύκα τη μοναδική υφή τους [3]. Η συκιά έχει πλούσιες βαθιές ρίζες, που αναπτύσσονται ακόμα και μέσα σε σχισμές βράχων για την εξεύρεση νερού. Η κόμη του δέντρου φτάνει τα 8 μέτρα και ο κορμός του δεν είναι ίσιος. Οι νεαροί βλαστοί είναι πρασινοϊώδεις, όμως αργότερα το χρώμα τους γίνεται φαιό. Μπορεί να ευδοκιμήσει σε ξερά, αμμώδη και πετρώδη εδάφη αλλά προτιμά και αποδίδει πιο πολύ σε αμμοπηλώδη εδάφη που υποστραγγίζονται καλά και έχουν οργανική ουσία σε αρκετές ποσότητες. Πολλαπλασιάζεται με σπόρο, με μοσχεύματα, με καταβολάδες, με παραφυάδες και με εμβολιασμό, αλλά ο πιο συνηθισμένος τρόπος πολλαπλασιασμού είναι με μοσχεύματα βλαστών ενός χρόνου. Τα δέντρα της συκιάς που καλλιεργούνται είναι καλό να λιπαίνονται με αζωτούχα, φωσφορούχα και καλιούχα λιπάσματα, με 25 περίπου κιλά κάθε χρόνο για τα πρώτα, 20 κιλά κάθε δύο χρόνια για τα δεύτερα και 10 κιλά κάθε δύο χρόνια για τα τελευταία. Απαραίτητη επίσης είναι η λίπανση με κοπριά (ένας ή δύο τόνοι κάθε δύο χρόνια για κάθε στρέμμα), καθώς επίσης και η χλωρή λίπανση με φυτά βίκου, μπιζελιών, κουκιών κ.ά.[2].

### **1.3 Επικονίαση και ωρίμανση των καρπών**

Η επικονίαση της συκιάς γίνεται από ένα υμενόπτερο έντομο, το "βλαστοφάγο ψήνα", που διαχειμάζει μέσα στην ταξιανθία της άγριας συκιάς με τη μορφή προνύμφης. Όταν συμπληρώσει το βιολογικό κύκλο του ο βλαστοφάγος, βγαίνει από τον "αφαλό" της ταξιανθίας και ψάχνει θηλυκά άνθη για να τοποθετήσει τα αβγά του. Βγαίνοντας από τον αφαλό, η γύρη των αρσενικών ανθών κάθεται στο σώμα του και έτσι μεταφέρεται στα θηλυκά άνθη της ήμερης συκιάς [2]. Στη συνέχεια τα σύκα αρχίζουν να σχηματίζονται και να αποκτούν πράσινο χρώμα. Μαλακώνουν κατά το μήνα Ιούλιο. Μεταξύ 15 και 20 Αυγούστου τα σύκα αρχίζουν να ωριμάζουν, αλλά αφήνονται στο δέντρο μέχρι να ζαρώσουν και τελικά πέφτουν στο έδαφος [4].

### **1.4 Χώρες παραγωγής ξηρών σύκων-ποικιλίες**

Η Ευρώπη (Ελλάδα, Ιταλία, Ισπανία, Τουρκία, Πορτογαλία, Νότια Γαλλία), οι ΗΠΑ (Καλιφόρνια), το Ιράν, η Αφρική (Αίγυπτος, Αλγερία) η Συρία και η Αυστραλία είναι οι

μεγαλύτεροι παραγωγοί του κόσμου αποξηραμένων σύκων, με την Τουρκία να κυριαρχεί στην αγορά με περίπου 60% της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής. Με παραγωγή 68.000 τόνων το 2006 και 48.000 το 2007, (20% μείωση, λόγω της ξηρασίας) αξίας 133 εκατομμυρίων δολαρίων, τα αποξηραμένα σύκα έχουν μεγάλη εμπορική σημασία για την Τουρκία [3]. Στην Ελλάδα, οι ποικιλίες που καλλιεργούνται διακρίνονται ανάλογα με το χρώμα των σύκων, σε άσπρες και μαύρες και ανάλογα με το εάν καρποφορούν μία ή δύο φορές το χρόνο, σε μονόφορες ή δίφορες. Από τις άσπρες μονόφορες ποικιλίες, πιο γνωστές είναι τα Καλαματιανά, τα Σμυρναίικα, τα Κουμιάτικα και οι ποικιλίες Αργαλαστής. Στις μαύρες μονόφορες ποικιλίες ανήκει η Βασιλική. Άλλες ποικιλίες είναι η Αϊδινίου, τα μαύρα Αττικής και Μαρκοπούλου, τα Πολίτικα και τα Ιστιαίας [5]. Στην Τουρκία, τα σύκα τύπου γνωστά ως *Bardecik* ή *Black mission* καταναλώνονται φρέσκα ενώ τα σύκα τύπου *Sarilop* τα οποία είναι με λεπτό φλοιό είναι ικανά να ξεραίνονται φυσικά στο δέντρο και θεωρούνται ως τα πιο κατάλληλα τύπου σύκα για ξήρανση. Τα σύκα *Sarilop* έχουν παχιά σάρκα και έχουν σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε ζάχαρη σε σύγκριση με άλλες ποικιλίες. Στην Καλιφόρνια, τέσσερις είναι οι κύριες ποικιλίες σύκων: οι πορτοκαλί χρώματος *Calimyrna*, οι σκούρες πορφυροειδούς χρώματος *Mission*, οι *Adriatic* και οι *Kadota*. Οι ποικιλίες *Calimyrna* και *Mission* είναι οι πιο συνηθισμένες ποικιλίες στην αγορά σύκων και αντιπροσωπεύουν πάνω από τα 2/3 παραγωγής σύκων στην Καλιφόρνια. Η ποικιλία *Adriatic* χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά στην παραγωγή πολτού σύκου. Η ποικιλία *Kadota* χρησιμοποιείται για κονσερβοποιημένα φρέσκα σύκα, είναι πλούσια σε θείο και αποξηραίνεται για εξαγωγή [3].

### 1.5 Συλλογή και αποξήρανση

Η συλλογή των σύκων γίνεται από τον Αύγουστο μέχρι το Σεπτέμβριο. Τα ημιαποξηραμένα σύκα συλλέγονται από τους καλλιεργητές με το χέρι, αφού προηγουμένως τα ώριμα ή υπερώριμα σύκα έχουν πέσει πάνω σε δίχτυα τα οποία βρίσκονται στο έδαφος. Κατόπιν τοποθετούνται σε ράφια από 2 έως 5 ημέρες για περαιτέρω αποξήρανση στον ήλιο. Αυτή η κλασική αποξήρανση στον ήλιο ολοκληρώνεται όταν τα σύκα δεν είναι ούτε τόσο μαλακά ούτε πάρα πολύ σκληρά, για να τα επεξεργαστούν. Στο Μαρόκο όπως και στην Τουρκία όταν τα σύκα έχουν φθάσει σε ένα ικανοποιητικό βαθμό ωριμότητας, συλλέγονται και μεταφέρονται σε χώρους ξήρανσης, όπως η ταράτσα ενός σπιτιού ή στο έδαφος. Τα εδάφη σε αυτούς τους χώρους ξήρανσης καλύπτονται από δίχτυα για να αποφεύγεται η απευθείας επαφή με το έδαφος. Τα σύκα

είναι απλωμένα πάνω σε αυτές τις επιφάνειες χωρίς καμία προκαταρκτική επεξεργασία και μετά από 3-4 ημέρες ξήρανσης μαζεύονται και αποθηκεύονται. Η παραδοσιακή ηλιακή αποξήρανση των σύκων, μπορεί να αντικατασταθεί από την ηλιακή ξήρανση σε ξηραντήρες, έτσι ώστε να ελαττωθεί ο χρόνος αποξήρανσής τους. Η ηλιακή ξήρανση χρησιμοποιεί ένα σύστημα το οποίο δυνάμεις με θερμό αέρα 20 °C πάνω από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, περνούν από τα σύκα που περιέχονται σε θάλαμο ξήρανσης [3].

## 1.6 Προετοιμασία για αποξήρανση

Πριν την αποξήρανση γίνονται κατεργασίες, οι οποίες στοχεύουν στη βελτίωση της ποιότητας του παραγόμενου προϊόντος και περιλαμβάνουν τη λεύκανση των σύκων μέσα σε βραστό νερό (για 1 λεπτό) ή τη θείωση, δηλαδή, κατεργασία με διοξείδιο του θείου καιθειοδοαναγωγικά άλατα. Οι μέθοδοι αυτές, ωστόσο, δεν είναι εύκολα συμβατές με την παραδοσιακή τεχνική της αποξήρανσης στον ήλιο, αλλά εφαρμόζονται συχνά πριν από την ηλιακή ή μηχανική αφυδάτωση των σύκων. Οι κατεργασίες αυτές επιταχύνουν την αφυδάτωση, ελέγχουν την αμαύρωση της αποξήρανσης των καρπών, μπορούν να βελτιώσουν την υφή και μειώνουν τις μολύνσεις από μικροοργανισμούς [4].

## 1.7 Μέθοδοι ξήρανσης

Παραδοσιακή αποξήρανση στον ήλιο. Τα ημιαποξηραμένα σύκα που συλλέγονται από το έδαφος τοποθετούνται σε ξύλινους δίσκους. Οι δίσκοι αυτοί τοποθετούνται σε ειδικό μέρος στον οπωρώνα, το οποίο συνήθως βρίσκεται σε ανοιχτό χώρο εκτεθειμένο στον ήλιο, απαλλαγμένο από σκόνη, αλλά όχι μακριά από ένα στέγαστρο (αποθήκη) το οποίο χρησιμοποιείται για την αποθήκευση των αποξηραμένων σύκων σε σωρούς ή σακιά προτού πωληθούν σε προμηθευτές. Κατά τη διάρκεια αποξήρανσης στον ήλιο, τα σύκα πρέπει να γυρίζονται περιοδικά από τη μία πλευρά στην άλλη μέχρι να επιτευχθεί η περιεκτικότητα σε νερό από 18% έως 22%. Συνήθως παίρνει 3-5 ημέρες, ανάλογα με τις καιρικές συνθήκες. Το κύριο πρόβλημα της μεθόδου της αποξήρανσης στον ήλιο είναι ο υψηλός κίνδυνος μόλυνσης των σύκων με παθογόνα, που οφείλονται στην επαφή τους με το έδαφος και την παρατεταμένη έκθεσή τους σε ανοικτό περιβάλλον. Ο μεγαλύτερος κίνδυνος για τα αποξηραμένα σύκα στον ήλιο, είναι να προσβληθούν με τους μύκητες *Aspergillus flavus* και *Aspergillus parasiticus*, με αποτέλεσμα την παρουσία δηλητηριωδών και καρκινογόνων μυκοτοξινών (π.χ. αφλατοξίνες) στα σύκα [4].

Ηλιακή Ξήρανση. Η εισαγωγή των πιο εξελιγμένων μεθόδων ξήρανσης έχει ως στόχο να επιταχύνει την αφυδάτωση και να περιορίσει την επαφή των σύκων με το περιβάλλον, μειώνοντας έτσι τον κίνδυνο της μόλυνσης. Η ηλιακή ξήρανση, διεξάγεται εντός πλαστικού ή γυάλινου καλυμμένου χώρου χρησιμοποιώντας την ίδια πηγή ενέργειας όπως η παραδοσιακή αποξήρανση στον ήλιο, έχοντας όμως καλύτερη ενεργειακή απόδοση. Η ηλιακή ξήρανση είναι 2,5 με 3 φορές γρηγορότερη από την παραδοσιακή μέθοδο. Ωστόσο, οι αποξηραμένοι καρποί είχαν καλύτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά. Και στις δύο μεθόδους όμως βρέθηκαν δείγματα θετικά σε αφλατοξίνη Β<sub>1</sub>, αν και οι συγκεντρώσεις ήταν κάτω από το όριο που δίνει ο Οργανισμός Τροφίμων και Φαρμάκων (FDA, *Food and Drug Administration*). Ωστόσο, αναφέρθηκε η μείωση της μόλυνσης από αφλατοξίνες με τη χρήση ηλιακής ξήρανσης. Ένα απλό και ανέξοδο ηλιακό ξηραντήριο σχεδιάστηκε στην Ινδία για το οποίο αναφέρθηκε όχι μόνο ότι αποσκοπούσε στην επιτάχυνση της ξήρανσης και τη βελτίωση της ποιότητας ξήρανσης, αλλά και για τη βελτίωση της ποιότητας των καλλιεργούμενων σύκων της ποικιλίας *Bellary*. Ηλιακή στεγνωτήρια σήραγγα αναπτύχθηκε στο πανεπιστήμιο *Hohenheim* της Γερμανίας και περιελάμβανε φως και ανεμιστήρες και εφαρμόστηκε στην Τουρκία σε εμπορική κλίμακα. Έχουν αναφερθεί καλές επιδόσεις από τη νέα, ηλιακή τεχνική για τη βιομηχανική αποξήρανση σύκων στο Μαρόκο. Παρά τα ενθαρρυντικά αυτά αποτελέσματα, οι διαθέσιμες πληροφορίες δείχνουν ότι το πεδίο της εμπορικής εφαρμογής των ηλιακών τεχνολογιών στην αποξήρανση των σύκων είναι ακόμη πολύ περιορισμένο [4].

Μηχανική Αφυδάτωση. Η χρήση του βιομηχανικού εξοπλισμού (όπως για παράδειγμα, σήραγγα αφυδατώσεως με ροή θερμού αέρα) είναι μια άλλη εναλλακτική λύση. Η διεργασία της ξήρανσης πραγματοποιείται εντός μηχανικού ξηραντήριου όπου η θερμότητα μεταδίδεται στο προϊόν μέσω συναγωγής από ρεύμα προθερμασμένου αέρα ο οποίος κινούμενος παράλληλα προς την επιφάνεια του προϊόντος απάγει την υγρασία που εξατμίζεται όταν από το εσωτερικό του φθάνει στην επιφάνεια. Τα πλεονεκτήματα που περιλαμβάνει είναι καλύτερες συνθήκες υγιεινής, ελεγχόμενες και ομοιόμορφες τεχνολογικές παράμετροι και γρήγορη διαδικασία [4]. Οι *Ertekin et al.* (2003) αναφέρουν τη βελτιστοποίηση των παραμέτρων αφυδάτωσης, όπως τη ροή του αέρα και τη θερμοκρασία για τη μηχανική αφυδάτωση των σύκων. Η αφυδάτωση των σύκων, από μία ποικιλία της περιοχής της Σαρδηνίας, έδωσε προϊόν υψηλών οργανοληπτικών χαρακτηριστικών και υψηλής ποιότητας. Ωστόσο, η διαδικασία αυτή συνδέεται με



σημαντική απώλεια του ενδογενούς ασκορβικού οξέος του καρπού [6]. Οι Paroff *et al.* (1998) αναφέρουν ότι τα αποξηραμένα σύκα της ποικιλίας *Niedda Longa*, μετά από μία επτάωρη βιομηχανική αφυδάτωση έδωσαν έτοιμο προς κατανάλωση προϊόν στην αγορά εφόσον εφαρμόστηκε συντηρητικό sorβικό κάλιο. Παρόμοια ποιότητα επετεύχθη μετά την αποξήρανση στον ήλιο για χρονικό διάστημα 120 ωρών. Παράταση της βιομηχανικής αφυδάτωσης πάνω από 11 ώρες έδωσε ένα προϊόν που δεν απαιτεί χημικά πρόσθετα για τη διατήρησή του. Ωστόσο, ήταν αναγκαία η ενυδάτωση για την εξασφάλιση κατάλληλης γευστικότητας των φρούτων [7].

Ωσμωτική αφυδάτωση. Μία προσπάθεια να χρησιμοποιηθεί ωσμωτική αφυδάτωση στα σύκα αναφέρθηκε στους Piga *et al.* (2005). Χρησιμοποιείται ως προεργασία για την περαιτέρω επεξεργασία του σύκου, όπου γίνεται ξήρανση σε ρεύμα θερμού αέρα προκειμένου να βελτιωθούν οι θρεπτικές, οργανοληπτικές και λειτουργικές ιδιότητές του, μη αλλάζοντας την ακεραιότητα του. Οι συγγραφείς κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι καρποί των σύκων είναι ελάχιστα κατάλληλοι για την τεχνολογία αυτή, πιθανώς λόγω της μορφολογίας τους ή και των ανατομικών ιδιοτήτων τους [2]. Η ωσμωτική αφυδάτωση αναφέρεται στη μερική απομάκρυνση του νερού με απευθείας επαφή ενός φυτικού προϊόντος με ένα υπερτονικό (με μεγάλη ωσμωτική πίεση) μέσο, ενώ παράλληλα παρατηρείται και αντίθετης ροής μεταφορά διαλυμένων συστατικών από το διάλυμα ώσμωσης στο τρόφιμο. Κατά την ωσμωτική απομάκρυνση του νερού από τα τρόφιμα, το μέτωπο αφυδάτωσης κινείται από την επιφάνεια που βρίσκεται σε επαφή με το ωσμωτικό διάλυμα προς το κέντρο και η σχετιζόμενη ωσμωτική πίεση προκαλεί την αποσύνθεση των κυττάρων. Ο ρυθμός μεταφοράς μάζας κατά την ωσμωτική επεξεργασία είναι συνάρτηση πολλών παραμέτρων όπως, της θερμοκρασίας και το χρόνου της διεργασίας, της συγκέντρωσης και της σύστασης του ωσμωτικού διαλύματος, της ανάδευσης, της αναλογίας τροφίμου προς το ωσμωτικό διάλυμα, της δομής του τροφίμου (το πορώδες, κλπ.), του μεγέθους και της γεωμετρίας του, της φύσης και του μοριακού βάρους του ωσμωτικού διαλύματος και της ωσμωτικής πίεσης [8].

Αφού η ξήρανση έχει ολοκληρωθεί σε μια υγρασία 19–22% και ενεργότητα ύδατος ( $a_w=0,67-0,73$ ), ( $a_w$ , *water activity*), τα σύκα μεταφέρονται στο εργοστάσιο επεξεργασίας όπου εκεί απολυμαίνονται με καπνό κατά των παρασίτων, αερίζονται και στη συνέχεια ταξινομούνται. Από το 1987 υπήρξε περαιτέρω διαλογή στους μεταφορικούς μάντες κάτω

από υπεριώδες φώς, όπου κάθε σύκο το οποίο παρουσίαζε αποχρωματισμό ή είχε φωτεινά σημάδια πρασινοκίτρινου φθορισμού (BGY, *Bright Greenish Yellow*), αφαιρούνταν [3].

Στον Πίνακα 1 παρατίθενται οι χρόνοι που χρειάστηκαν οι καρποί για να αποξηρανθούν με φυσική ξήρανση αλλά και με ξήρανση με αέρα σε ένα τεχνητό ξηραντήριο.

**Πίνακας 1.** Συνθήκες και χρόνοι ξήρανσης των σύκων

Προϊόν	Συνθήκες ξήρανσης	Χρόνος ξήρανσης (ώρες)
Σύκα	Αποξήρανση στον ήλιο	160
Σύκα	Αποξήρανση με αέρα, 40 °C για 4 ώρες, 50 °C στη συνέχεια για 32 ώρες	36

Πηγή [9]

### 1.8 Κίνδυνοι μολύνσεων κατά την αποξήρανση

Η παραδοσιακή αποξήρανση στον ήλιο, όπως περιγράφηκε ανωτέρω, έχει έναν υψηλό κίνδυνο μόλυνσης από μύκητες όταν το ημιαποξηραμένο σύκο (31-36% υγρασία,  $a_w=0,8-0,87$ ) έρθει σε επαφή με το έδαφος. Υπάρχει ένας επακόλουθος κίνδυνος ανάπτυξης μυκήτων και παραγωγής τοξινών, κατά τη διάρκεια των 5 ημερών της ξήρανσης, όταν τα σύκα είναι σε μια κρίσιμη περιοχή της ενεργότητας του νερού. Ο μικρότερος χρόνος ξήρανσης ελαττώνει τους κινδύνους ανάπτυξης μυκήτων και το ηλιακό ξηραμένο προϊόν προτιμήθηκε από τους καταναλωτές από δύο απόψεις, χρώματος και γεύσης [3].

### 1.9 Πιθανοί οδοί μυκητολογικών μολύνσεων

Ο μηχανισμός της φυσικής μόλυνσης των αποξηραμένων σύκων παραμένει ασαφής. Ενώ τα πεσμένα σύκα έρχονται σε επαφή με το έδαφος και μπορούν εύκολα να μολυνθούν και στα οποία είναι εμφανή η επιφανειακή μόλυνση, ωστόσο ένας μικρός αριθμός των σύκων έχουν επίσης μολυνθεί στο εσωτερικό τους, γεγονός που υποδηλώνει μόλυνση σε πρώιμο στάδιο της ανάπτυξης. Επομένως φαίνεται πιθανό ότι ορισμένα σύκα μολύνονται κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης και της ξήρανσης πάνω στο δέντρο και ότι τα έντομα ενδέχεται να εμπλέκονται ως φορείς μόλυνσης [3]. Τόσο ο φλοιός, όσο και η εσωτερική κοιλότητα του σύκου μπορεί να μολυνθεί από μύκητες [5].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### ΜΥΚΟΤΟΞΙΝΕΣ

#### 2.1 Εισαγωγή

Η τροφή είναι βασική για τη ζωή των ανθρώπων, όμως, ο περισσότερος κόσμος δε φαίνεται να γνωρίζει πόσο σημαντικό ρόλο παίζει η αναλυτική χημεία στη διασφάλιση ασφαλών τροφίμων. Όταν τίθενται θέματα ασφάλειας της τροφής, αυτό που προκαλεί ανησυχία είναι κυρίως η παρουσία καταλοίπων από φυτοπροστατευτικά προϊόντα ή από άλλα χημικά. Υπάρχουν, όμως και χημικοί κίνδυνοι που δεν οφείλονται στον άνθρωπο, όπως οι φυσικές τοξίνες που παράγονται από μια σειρά μικροοργανισμών, που μπορεί να είναι έντονα τοξικές και καρκινογόνες και αποτελούν μια από τις μεγαλύτερες απειλές για την ασφάλεια τροφίμων. Σε αυτές τις τοξίνες συγκαταλέγονται και οι μυκοτοξίνες, δηλαδή οι δευτερεύοντες μεταβολίτες των νηματοειδών μυκήτων, ευρύτερα γνωστές ως μύκητες [10]. Οι μυκοτοξίνες είναι ετεροκυκλικές ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους με συγγενείς μεταξύ τους χημικές ιδιότητες. Την επιστήμη της ασφάλειας των τροφίμων ενδιαφέρει η υψηλή τοξικότητά τους, αλλά και η ανθεκτικότητά τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Στον Πίνακα 2 αναφέρονται οι σπουδαιότερες μυκοτοξίνες και οι μύκητες που τις παράγουν. Οι μυκοτοξίνες αναγνωρίζονται στην ανάλυση επικινδυνότητας των μελετών HACCP (*Hazard Analysis and Critical Control Point*) ως πιθανός κίνδυνος. Παράγοντες που επιδρούν στην παραγωγή μυκοτοξινών από τους μύκητες είναι:

1. θερμοκρασία (7, 5 – 40 °C)
2. υγρασία (> 80% σχετική υγρασία)
3. φως (μεγαλύτερη παραγωγή απουσία φωτός)
4. pH (ιδανικό 4 - 4,6)
5. υπόστρωμα (ευνοϊκό υπόστρωμα είναι τα προϊόντα φυτικής προέλευσης)
6. παρουσία μυκοστατικών (*NaCl*, σορβικό οξύ, καφεΐνη, θεοφυλλίνη, κ.ά.) [11].

**Πίνακας 2.** Οι σπουδαιότερες μυκοτοξίνες και οι μύκητες που τις παράγουν

Μυκοτοξίνη	Μύκητες
Αφλατοξίνες	<i>Aspergillus flavus</i> , <i>Aspergillus parasiticus</i> , <i>Penecillium sp.</i>
Ζεαραλενόνη	<i>Fusarium graminearum</i> , <i>Fusarium tricinctum</i> , <i>Fusarium culmorum</i>
Στεριγματοκυστίνη	<i>Aspergillus versicolor</i> , <i>Aspergillus nidulans</i> , <i>Aspergillus flavus</i> , <i>Aspergillus parasiticus</i>
Ωχροτοξίνες	<i>Penecillium viridicatum</i> , <i>Penecillium</i> <i>ochraceus</i> , <i>Penecillium verrucosum</i>
Πατουλίνη	<i>Penecillium patulum</i> , <i>Penecillium expansum</i> , <i>Aspergillus clavatus</i>
Κιτρινίνη	<i>Penecillium citrinum</i> , <i>Penecillium viridicatum</i>
Πενικιλλικό οξύ	<i>Penecillium martensii</i> , <i>Penecillium viridicatum</i> , <i>Penecillium cyclopium</i>
Ρουμπατοξίνη	<i>Penecillium rubrum</i>
Αλκαλοειδή εργοτισμού	<i>Claviceps purpurea</i>
T - 2 τοξίνη	<i>Fusarium triticum</i>
Τριχοθισίνες	<i>Fusarium graminearum</i> , <i>Fusarium roseum</i>

Πηγή [11]

## 2.2 Εμφάνιση μυκοτοξινών

Οι μυκοτοξίνες μπορούν να βρεθούν σε προϊόντα τόσο ζωικής όσο και φυτικής προέλευσης. Οι μυκοτοξίνες εισέρχονται στην τροφική αλυσίδα ανθρώπων και ζώων είτε με τους μύκητες που τις παράγουν, είτε ως τοξίνες που παραμένουν και μετά την καταστροφή του μύκητα. Εμφανίζουν δράση αθροιστική στον ανθρώπινο οργανισμό και απαντώνται σε πολλά είδη γεωργικών προϊόντων όπως δημητριακά και άλευρά τους, ξηροί καρποί, μπαχαρικά, σταφύλια, σταφίδα και κρασί, αποξηραμένα φρούτα (σύκα, δαμάσκηνα, βερίκοκα κλπ) αλλά και σε σιτηρέσια αγροτικών ζώων με αποτέλεσμα την

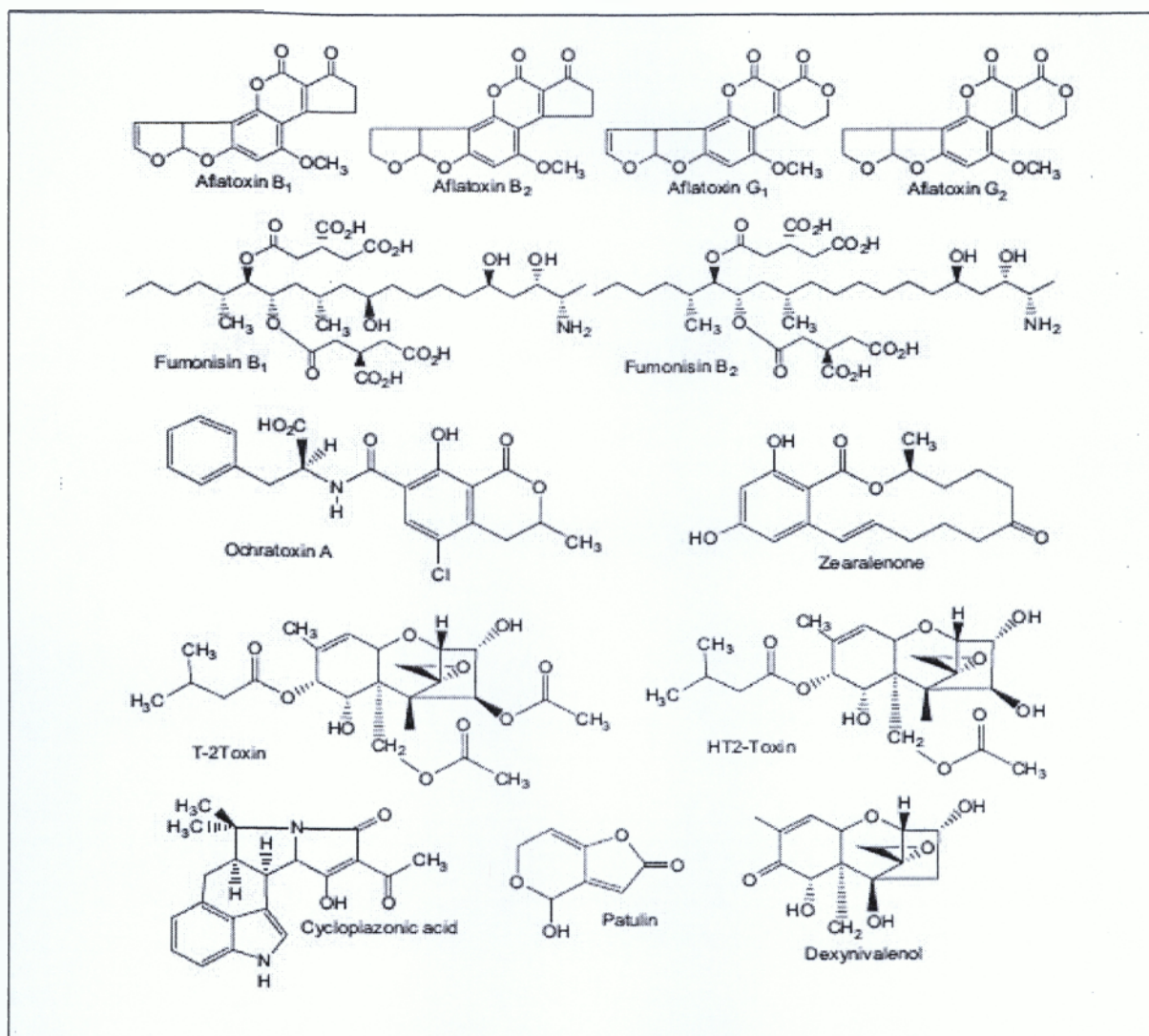


εμφάνισή τους στο γάλα αυτών των ζώων. Η ανάπτυξη των μυκοτοξινών ευνοείται όταν η θερμοκρασία του περιβάλλοντος κυμαίνεται από 18 °C μέχρι 25 °C όπου έχουμε και το άριστο της ανάπτυξης τους καθώς και όταν η ενεργότητα του ύδατος είναι μεγαλύτερη από 0,88. Οι κακές επομένως συνθήκες συντήρησης και αποθήκευσης των καρπών (υψηλή θερμοκρασία και υγρασία) οδηγούν στην ανάπτυξη μυκοτοξινών [12]. Πολλές από τις μυκοτοξίνες είναι εξαιρετικά σταθερές και δεν εξουδετερώνονται ακόμα και μετά την επεξεργασία του προϊόντος. Ένα χαρακτηριστικό της μόλυνσης από μυκοτοξίνες είναι η μη ομοιόμορφη εξάπλωση στο γεωργικό προϊόν. Εξαιτίας αυτού χρειάζονται ειδικές μέθοδοι δειγματοληψίας σε κάθε προϊόν και ανάλογα με το συνδυασμό τοξινών [10].

### 2.3 Μυκοτοξίνες και μύκητες που τις παράγουν

Οι μυκοτοξίνες έχουν διάφορες χημικές δομές (Εικόνα 1) και συνεπώς, προκαλούν διάφορες βιολογικές επιπτώσεις. Ανάμεσα στις μυκοτοξίνες που κατηγοριοποιούνται σε αυτήν την ομάδα είναι οι αφλατοξίνες (*aflatoxins*), που παράγονται κυρίως από τους μύκητες *Aspergillus flavus* και *A. parasiticus*, οι φουμονισίνες (*fumonisin*) που παράγονται από το μύκητα *Fusarium verticillioides* και η δεοξυनिβαλενόλη (*deoxynivalenol* ή DON ή *vomitoxin*), που παράγεται από το *F. graminearum*. Άλλες μυκοτοξίνες είναι το κυκλοπιαζονικό οξύ (*cyclopiazonic acid*), η ζεαραλενόνη (*zearalenone*), η πατουλίνη (*patulin*), η ωχρατοξίνη (*ochratoxin*), οι τριχοθισίνες T-2 και HT-2 και ορισμένα αλκαλοειδή που παράγονται από το μύκητα *Claviceps purpurea* που προκαλεί την εργοτίαση των σιτηρών (*ergot alkaloids*) [11].

Οι αφλατοξίνες είναι αποδεδειγμένες καρκινογόνες ουσίες, ανοσοτοξίνες και προκαλούν καθυστέρηση στην ανάπτυξη των ζώων. Οι φουμονισίνες είναι επίσης καρκινογόνες ουσίες, ενώ οι τριχοθισίνες αναφέρονται ως ανοσοτοξικές ενώσεις. Παρόλο που υπάρχουν πολλές εκατοντάδες τοξίνες, η προσοχή των ερευνητών και των υπεύθυνων αρχών για την ασφάλεια των τροφίμων στρέφεται κυρίως στις αφλατοξίνες, τις ωχρατοξίνες, τις τριχοθισίνες και ιδιαίτερα, στην T<sub>2</sub> [14].



**Εικόνα 1.** Χημικές δομές των κυριότερων μυκοτοξινών

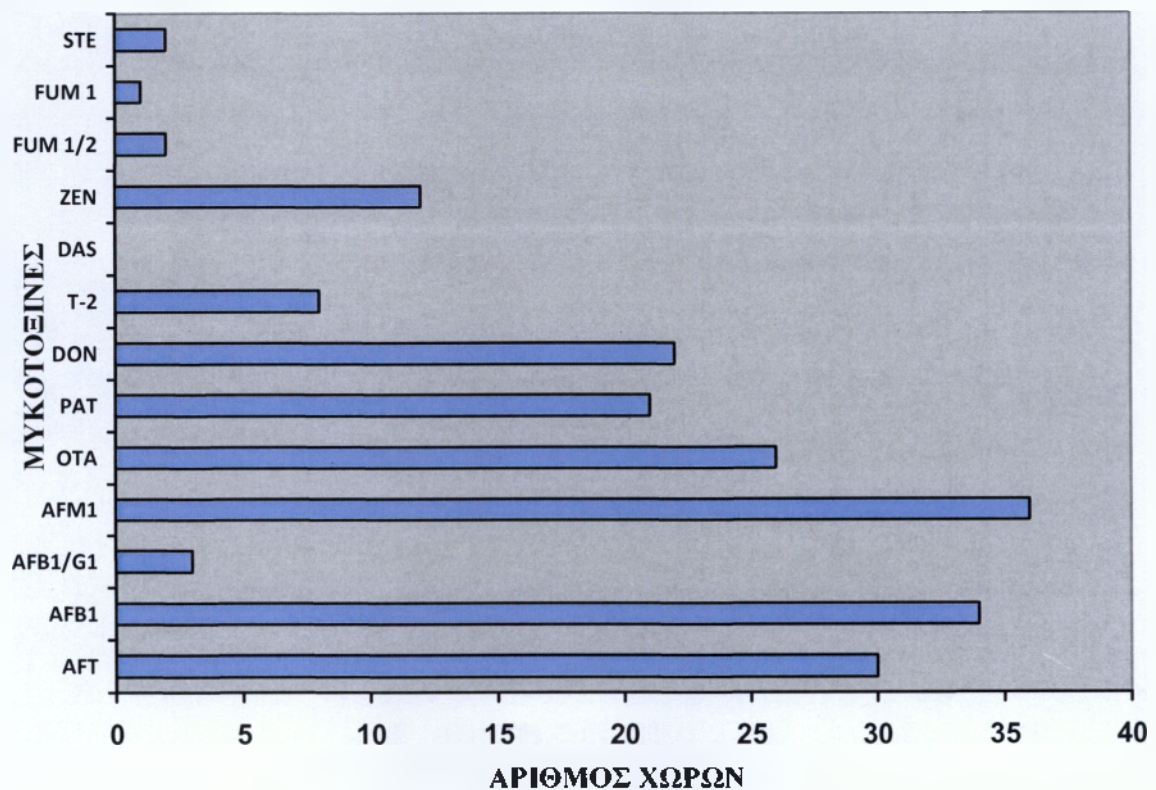
Πηγή [13]

## 2.4 Έκθεση σε μυκοτοξίνες

Η μόλυνση των γεωργικών προϊόντων από μυκοτοξίνες, είναι ιδιαίτερα αυξημένη σε τροπικές και υποτροπικές περιοχές, όπου το κλίμα και οι κακές συνθήκες αποθήκευσης ευνοούν την ανάπτυξη μυκήτων και την παραγωγή μυκοτοξινών. Διάφορα κρούσματα μυκοτοξικόσεων στον άνθρωπο και στα ζώα έχουν αναφερθεί μετά την κατανάλωση μολυσμένων τροφίμων και ζωοτροφών από μυκοτοξίνες [15]. Στις λιγότερο ανεπτυγμένες χώρες έχουν αναφερθεί ποσοστά μόλυνσης μυκοτοξινών που κυμαίνονται από 22% για φουμονισίνες έως 56% σε αφλατοξίνες και πολλά άτομα εκτίθενται μακροχρόνια σε υψηλά επίπεδα μυκοτοξινών [14]. Η γνώση ότι οι μυκοτοξίνες μπορούν να έχουν σοβαρές

αρνητικές συνέπειες για τον άνθρωπο και τα ζώα έχει οδηγήσει πολλές χώρες στο να θεσπίσουν κανονισμούς που περιορίζουν την παρουσία αυτών των ουσιών στα τρόφιμα και στις ζωοτροφές. Στην Ευρώπη, πρακτικά έγινε γνωστό σε όλα τα έθνη να έχουν ειδικές ρυθμίσεις μυκοτοξινών το 2002. Σε σύγκριση με τις άλλες ηπείρους, η Ευρώπη έχει τους πιο εκτεταμένους και λεπτομερείς κανονισμούς για μυκοτοξίνες σε τρόφιμα και ζωοτροφές [15].

Στο Γράφημα 1 αναφέρονται οι μυκοτοξίνες που εμφανίστηκαν σε τρόφιμα στην Ευρώπη το 2003. Η αφλατοξίνη M<sub>1</sub> και η αφλατοξίνη B<sub>1</sub> εμφανίζονται στα τρόφιμα στις περισσότερες χώρες.

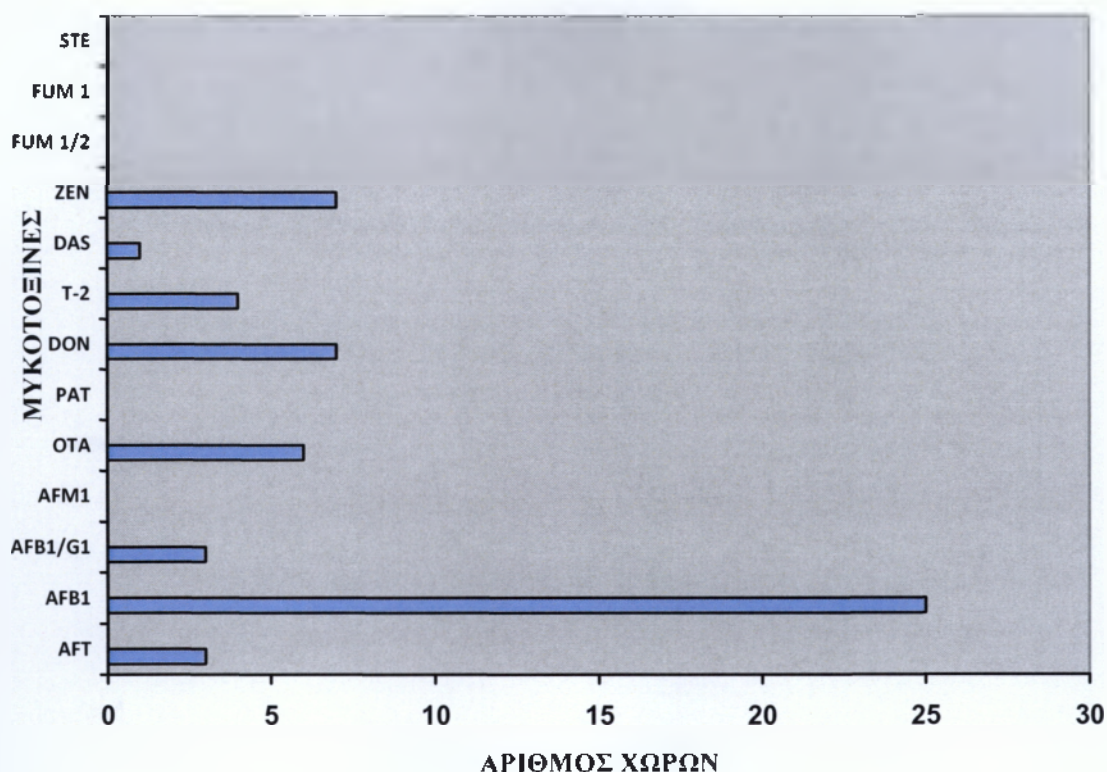


**Γράφημα 1.** Εμφάνιση μυκοτοξινών σε τρόφιμα στην Ευρώπη το 2003

Πηγή [15]

Ομοίως στο Γράφημα 2 αναφέρονται οι μυκοτοξίνες που εμφανίστηκαν σε ζωοτροφές στην Ευρώπη το 2003. Η AFB<sub>1</sub> εμφανίζεται στις περισσότερες χώρες.





**Γράφημα 2.** Εμφάνιση μυκοτοξινών σε ζωοτροφές στην Ευρώπη το 2003

Πηγή [15]

Μια έκθεση του Οργανισμού Τροφίμων και Γεωργίας (FAO, *Food and Agriculture Organization*) των Ηνωμένων Εθνών σχετικά με τους κανονισμούς μυκοτοξινών σε όλο τον κόσμο έδειξε ότι τουλάχιστον 77 χώρες έχουν συγκεκριμένους κανονισμούς για τις αποδεκτές συγκεντρώσεις μυκοτοξινών στα τρόφιμα ή/και στις ζωοτροφές. Οι κανονισμοί εφαρμόστηκαν για την αντιμετώπιση των ανησυχιών της ασφάλειας των τροφίμων που προκλήθηκαν από τις μυκοτοξίνες [13]. Για τις μυκοτοξίνες που σήμερα θεωρούνται πλέον σημαντικές (αφλατοξίνες, ωχρατοξίνη Α, πατουλίνη, φουμονισίνες, ζεαραλενόνη και μερικές τριχοθισίνες συμπεριλαμβανομένης της δεσοξυνιβαλενόλης), η μεικτή επιτροπή εμπειρογνομόνων των πρόσθετων τροφίμων (JECFA, *The Joint Expert Committee on Food Additives*), το επιστημονικό συμβουλευτικό όργανο της Παγκόσμιας Οργάνωσης Υγείας (WHO, *World Health Organization*) και ο Οργανισμός Τροφίμων και Γεωργίας (FAO) έχουν πρόσφατα αξιολογήσει τους κινδύνους. Η JECFA παρέχει ένα μηχανισμό για την αξιολόγηση της τοξικότητας των προσθέτων, τα κατάλοιπα των

κτηνιατρικών φαρμάκων και των ρυπαντών. Η αξιολόγηση της ασφάλειας των ρυπαντών περιλαμβάνει διάφορες βαθμίδες που πλησιάζει σε μια τυπική εκτίμηση των κινδύνων για την υγεία [15].

## 2.5 Ευρωπαϊκές οργανώσεις αξιολόγησης κινδύνων των μυκοτοξινών

Στην Ευρώπη, διάφορες οργανώσεις ασχολούνται με την αξιολόγηση κινδύνων των μυκοτοξινών:

- Τόσο η επιστημονική επιτροπή τροφίμων (SCF, *Scientific Committee on Food*) όσο και η επιστημονική επιτροπή για τη διατροφή των ζώων (SCAN, *Scientific Committee on Animal Nutrition*) της Ευρωπαϊκής Επιτροπής (EC, *European Commission*) εξέφρασαν τακτικά επιστημονικές γνώμες σχετικά με τους κινδύνους που συνδέονται με την εμφάνιση μυκοτοξινών στα τρόφιμα ή ζωοτροφές, αντίστοιχα. Για παράδειγμα, η SCAN ενημέρωσε πρόσφατα, σχετικά με τις ανεπιθύμητες ουσίες στις ζωοτροφές, όπου περιελάμβανε διάφορες μυκοτοξίνες για τις οποίες η EC μπορεί να καθορίσει νέους κανονισμούς στο εγγύς μέλλον.
- Η επιστημονική ομάδα για τις μολυσματικές προσμείξεις στην τροφική αλυσίδα από την Ευρωπαϊκή Αρχή Ασφάλειας Τροφίμων (EFSA, *European Food Safety Authority*) που ειδικά ασχολούνται, μεταξύ άλλων θεμάτων και με τις μυκοτοξίνες.
- Προσπάθειες για την αξιολόγηση της έκθεσης, ένα από τα κύρια συστατικά της αξιολόγησης του κινδύνου, αναλαμβάνονται στο πλαίσιο του προγράμματος SCOOP, *Scientific Cooperation on Questions relating to Food* (Επιστημονική συνεργασία σε ζητήματα σχετικά με τα τρόφιμα). Είναι έργα τα οποία χρηματοδοτούνται από την EC. Τα έργα SCOOP σε μυκοτοξίνες στοχεύουν να κάνουν την καλύτερη δυνατή εκτίμηση της πρόσληψης των εν λόγω τοξινών από κατοίκους της Ευρωπαϊκής Ένωσης (EU, *European Union*). Στη δεκαετία του 1990 οι δραστηριότητες αυτές οδήγησαν σε μια έκθεση, σχετικά με την εκτίμηση της έκθεσης των αφλατοξινών. Αργότερα τα έργα SCOOP έκαναν εκθέσεις για διάφορες άλλες μυκοτοξίνες που ακολούθησαν (για την ωχρατοξίνη Α, πατουλίνη, τριχοθισίνες, φουμονισίνες και ζεαραλενόνη). Τα δεδομένα της SCOOP, χρησιμοποιήθηκαν από την SCF για την αξιολόγησή της και για συμβουλευτικές

εργασίες σχετικά με τους κινδύνους για τη δημόσια υγεία που προκύπτουν από διατροφικές εκθέσεις σε ορισμένες μυκοτοξίνες.

- Ορισμένα έργα στο Πέμπτο Πρόγραμμα Πλαίσιο της EC, κατευθύνθηκαν προς τον καθορισμό του κινδύνου ορισμένων μυκοτοξινών.

Το ευρωπαϊκό σκέλος της *International Life Sciences Institute (ILSI-Europe*, μη κερδοσκοπικού χαρακτήρα, σε όλο τον κόσμο ίδρυμα για την προώθηση της κατανόησης των επιστημονικών ζητημάτων που σχετίζονται με τη διατροφή, την ασφάλεια των τροφίμων, τοξικολογία, αξιολόγηση κινδύνων και το περιβάλλον), ερευνά τις μυκοτοξίνες διοργανώνοντας διεθνή συνέδρια όπως, το 1996 για την ωχρατοξίνη Α και το 2003 για τις τριχοθισίνες [15].

Η 56<sup>η</sup> σύνοδος της JECFA στρεφόταν ειδικά σε μυκοτοξίνες. Η έκθεση απευθυνόταν σε αρκετές ανησυχίες για κάθε μυκοτοξίνη όπως επεξήγηση της μυκοτοξίνης, απορρόφηση μέσω έκκρισης, τοξικολογικές μελέτες και τελική αξιολόγηση. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι, μαζί με τις αξιολογήσεις των μυκοτοξινών, η JECFA υπέβαλε γενικές εκτιμήσεις για τις μεθόδους ανάλυσης, δειγματοληψίας, συναφή θέματα πρόληψης και ελέγχου. Ειδικότερα, καλά δεδομένα επιτήρησης θα πρέπει να δημιουργούνται χρησιμοποιώντας επικυρωμένες αναλυτικές μεθόδους και υλικά αναφοράς για την εξασφάλιση αξιόπιστων αποτελεσμάτων. Ωστόσο, η επιτροπή αναγνώρισε ότι δεν μπορεί πάντοτε να είναι δυνατή η χρήση επικυρωμένης μεθόδου λόγω δαπανών ή μια επίσημη μέθοδος είναι ασυμβίβαστη προς ένα συγκεκριμένο συνδυασμό τοξινών. Η επιτροπή τόνισε επίσης τη σημασία των εργαστηρίων που συμμετέχουν σε διεργαστηριακές μελέτες σύγκρισης για την εξασφάλιση μεθόδων διασφάλισης της ποιότητας [15].

## 2.6 Αφλατοξίνες

Οι αφλατοξίνες είναι τοξικοί μεταβολίτες που παράγονται από τους μύκητες *Aspergillus flavus* ή *Aspergillus parasiticus* και εμφανίζονται στα τρόφιμα και στις ζωοτροφές. Είναι, πιθανώς, οι πιο ευρέως γνωστές και οι πιο εντατικά ερευνημένες μυκοτοξίνες στον κόσμο. Οι αφλατοξίνες έχουν συνδεθεί με διάφορες ασθένειες όπως η αφλατοξίκωση, στα εκτρεφόμενα ζώα, τα κατοικίδια ζώα και τους ανθρώπους σε όλο τον κόσμο. Η εμφάνιση των αφλατοξινών επηρεάζεται από ορισμένους περιβαλλοντικούς παράγοντες και ως εκ τούτου, η έκταση της μόλυνσης ποικίλει με τη γεωγραφική θέση, τις γεωργικές και

αγρονομικές εφαρμογές και την ευαισθησία των προϊόντων στη μυκητολογική εισβολή στις περιόδους πριν τη συγκομιδή, την αποθήκευση, ή/και των περιόδων επεξεργασίας. Ιδιαίτερη προσοχή δίνεται στις αφλατοξίνες από οποιεσδήποτε άλλες μυκοτοξίνες, λόγω της καταδειγμένης ισχυρής καρκινογόνου επίδρασής τους σε ευαίσθητα πειραματόζωα και των οξέων τοξικολογικών αποτελεσμάτων τους στους ανθρώπους [16]. Παρατηρήσεις που έγιναν κατά τη διάρκεια του 1960 σχετικά με τη φύση της τοξίνης πρότειναν ότι μάλλον είναι μυκητολογικής προέλευσης. Ο μύκητας που παράγει την τοξίνη προσδιορίστηκε το 1961 ως *Aspergillus flavus*, (Εικόνα 2) και στην τοξίνη δόθηκε η ονομασία Αφλατοξίνη. Οι αφλατοξίνες πήραν το όνομά τους από το αρχικό γράμμα της λέξης *Aspergillus* και από τα τρία πρώτα γράμματα της λέξης *flavus* (*a + fla + toxin*) [17].



**Εικόνα 2.** *Aspergillus flavus*

Πηγή [16]

Οι αφλατοξίνες εμφανίζονται συχνά στις καλλιέργειες ή κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης των παραγόμενων προϊόντων, εάν υπάρχει πολύ υγρασία, οπότε ευνοεί την ανάπτυξη μυκήτων. Οι εισβολές από έντομα ή τρωκτικά διευκολύνουν την προσβολή από μύκητες μερικών αποθηκευμένων προϊόντων. Επίσης ανιχνεύονται περιστασιακά στο γάλα, το τυρί, το καλαμπόκι, τα φιστίκια, το βαμβακόσπορο, τα καρύδια, τα αμύγδαλα, τα σύκα, τα καρυκεύματα, σε διάφορα άλλα τρόφιμα και ζωοτροφές. Το γάλα, τα αυγά και τα προϊόντα κρέατος είναι μερικές φορές μολυσμένα λόγω της κατανάλωσης από τα ζώα μολυσμένων με αφλατοξίνη ζωοτροφών. Εντούτοις, τα προϊόντα με τον υψηλότερο κίνδυνο προσβολής από αφλατοξίνη είναι το καλαμπόκι, τα φιστίκια και ο



βαμβακόσπορος [16]. Το 2007 η Ευρωπαϊκή Επιτροπή συστήματος έγκαιρης προειδοποίησης για τρόφιμα και ζωοτροφές (RASFF, *Rapid Alert System for Food and Feed*), έλαβε συνολικά 754 κοινοποιήσεις σχετικά με μυκοτοξίνες, εκ των οποίων 705 αφορούσαν αφλατοξίνες και 30 την ωχρατοξίνη Α. Οι κοινοποιήσεις για αφλατοξίνη ήταν κυρίως για φιστίκια, αράπικα φιστίκια, φουντούκια, αμύγδαλα, ξερά σύκα, βότανα και μπαχαρικά. Οι μολύνσεις από ωχρατοξίνη Α αναφέρθηκε ότι βρέθηκαν σε σκόνη πάπρικας, αποξηραμένες σταφίδες και αποξηραμένα σύκα [18].

Η ανάπτυξη των μυκήτων και η μόλυνση με αφλατοξίνη είναι συνέπεια των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μυκήτων, των ξενιστών και του περιβάλλοντος. Ο κατάλληλος συνδυασμός αυτών των παραγόντων καθορίζει την προσβολή και την αποίκιση του υποστρώματος, καθώς και το είδος και την ποσότητα της αφλατοξίνης που παράγεται. Παρόλα αυτά, απαιτείται ένα κατάλληλο υπόστρωμα προκειμένου να πραγματοποιηθεί η ανάπτυξη των μυκήτων και η επακόλουθη παραγωγή τοξινών, αν και ο ακριβής παράγοντας (παράγοντες) που σηματοδοτεί την έναρξη του σχηματισμού τοξινών δεν είναι πλήρως κατανοητός. Η υγρασία, η υψηλή θερμοκρασία και η προσβολή του φυτού ξενιστή από τα έντομα είναι ιδιαίτερα καθοριστικοί παράγοντες για την προσβολή από μύκητες και την παραγωγή τοξινών. Ομοίως, τα συγκεκριμένα στάδια ανάπτυξης της καλλιέργειας, η περιορισμένη γονιμότητα, η υψηλής πυκνότητας καλλιέργεια και ο ανταγωνισμός των ζιζανίων έχουν συνδεθεί με την αυξανόμενη ανάπτυξη μυκήτων και ζυμών και την παραγωγή τοξινών. Ο σχηματισμός αφλατοξίνης επηρεάζεται, επίσης, από τη σχετική αύξηση άλλων μυκήτων ή μικροβίων [16].

### 2.6.1 Φυσικές και χημικές ιδιότητες αφλατοξινών

Χαρακτηριστική φυσικοχημική ιδιότητα των αφλατοξινών είναι ο έντονος φθορισμός των διαλυμάτων τους υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας ( $\lambda_{em, max} = 365 \text{ nm}$ ). Από την ιδιότητα αυτή προκύπτει το γράμμα που χαρακτηρίζει τις αφλατοξίνες Β και Γ, έτσι οι αφλατοξίνες Β ( $B_1, B_2, B_{2a}$ ) χαρακτηρίζονται από έντονο κυανό (B, blue) φθορισμό ( $\lambda_{em, max} = 425 \text{ nm}$ ), ενώ οι αφλατοξίνες Γ ( $G_1, G_2, G_{2a}$ ) από έντονο πράσινο (G, green) φθορισμό ( $\lambda_{em, max} = 450 \text{ nm}$ ). Οι αφλατοξίνες  $M_1$  και  $M_2$  είναι μεταβολίτες των αφλατοξινών  $B_1$  και  $B_2$  και βρίσκονται στο γάλα (M, milk) ανθρώπων και θηλαστικών ζώων που έχουν τραφεί με τροφές μολυσμένες με αφλατοξίνες. Οι κυριότερες αφλατοξίνες συμβολίζονται ως: Αφλατοξίνη  $B_1$  (AFB<sub>1</sub>), Αφλατοξίνη  $B_2$  (AFB<sub>2</sub>), Αφλατοξίνη  $G_1$



(AFG<sub>1</sub>), Αφλατοξίνη G<sub>2</sub> (AFG<sub>2</sub>), κ.λπ. Στον Πίνακα 3 που ακολουθεί συνοψίζονται τα βασικά χαρακτηριστικά των κυριότερων αφλατοξινών [17].

**Πίνακας 3.** Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των κυριότερων αφλατοξινών

Αφλατοξίνη	Μοριακός τύπος	Μοριακό βάρος	Σημείο τήξης, °C	Πηγές και Ιδιότητες
B <sub>1</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	312,28	268-269	Παράγεται από τον <i>Aspergillus flavus</i> και τον <i>Aspergillus parasiticus</i> . Κυανός φθορισμός (425 nm)
B <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	314,29	286-289	Παράγεται από τον <i>Aspergillus flavus</i> και τον <i>Aspergillus parasiticus</i> . Κυανός φθορισμός (425 nm)
G <sub>1</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub>	328,28	244-246	Παράγεται από τον <i>Aspergillus parasiticus</i> . Πράσινος φθορισμός (450 nm)
G <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub>	330,29	237-240	Παράγεται από τον <i>Aspergillus parasiticus</i> . Πράσινος φθορισμός (450 nm)
M <sub>1</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub>	328,28	299	Μεταβολίτης της B <sub>1</sub> στους ανθρώπους και τα ζώα. Βρίσκεται στο μητρικό γάλα σε ποσότητες ng
M <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub>	330,29	293	Μεταβολίτης της B <sub>2</sub> στους ανθρώπους και τα ζώα. Βρίσκεται στο γάλα βοοειδών που τρέφονται με τροφές μολυσμένες με B <sub>2</sub>
B <sub>2a</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub>	330,29	240	Προϊόν προσθήκης ύδατος (καταλυόμενη από οξέα) στην B <sub>1</sub> . Κυανός φθορισμός (425 nm)
G <sub>2a</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub>	346,29	190	Προϊόν προσθήκης ύδατος (καταλυόμενη από οξέα) στην G <sub>1</sub> . Κυανός φθορισμός (425 nm)

Πηγή [17]

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΜΥΚΟΤΟΞΙΝΕΣ ΣΤΑ ΑΠΟΞΗΡΑΜΕΝΑ ΣΥΚΑ

#### 3.1 Ο πληθυσμός των μυκήτων

Υπήρξαν έρευνες οι οποίες ανέφεραν ότι τα αποξηραμένα σύκα παρέχουν ένα μέσο για την ανάπτυξη μυκήτων. Έχουν πραγματοποιηθεί εμβολιασμοί των αποξηραμένων σύκων με μύκητες, ή έχει γίνει ταυτοποίηση των μυκήτων που έχουν απομονωθεί είτε από προσβεβλημένα με μύκητες απορριφθέντα σύκα ή από υγιή σύκα. Στον Πίνακα 4 συγκεντρώνονται διάφορες μυκοτοξίνες που έχουν απομονωθεί και ταυτοποιηθεί σε σύκα από την Τουρκία, τις ΗΠΑ, την Ιταλία, τη Βραζιλία και το Μαρόκο [3].

**Πίνακας 4.** Περιγραφή μυκοτοξινών και άλλων μεταβολιτών που βρέθηκαν στα αποξηραμένα σύκα και πώς έγινε η ταυτοποίησή τους.

Μυκοτοξίνη	Τύπος σύκου	Χώρα	Αναγνώριση
Αφλατοξίνη Β1	BGY	ΗΠΑ, Τουρκία, Βραζιλία	HPLC
Αφλατοξίνη Β2	BGY	ΗΠΑ, Τουρκία, Βραζιλία	HPLC
Αφλατοξίνη G1	BGY	ΗΠΑ, Τουρκία	HPLC
Αφλατοξίνη G2	BGY	ΗΠΑ, Τουρκία	HPLC
Ωχρατοξίνη Α	Υγιή	Τουρκία, Μαρόκο, ΗΠΑ	HPLC, LC/MC
Πατουλίνη	Απορριφθέντα	Τουρκία	LC/MC
Φουμονισίνη Β2	Με μύκητες	Τουρκία, Ιταλία	LC-TOF/MS
Ζεαραλενόνη	Με μύκητες	Τουρκία	LC-TOF/MS
ΗΤ-2 Τοξίνη	Με μύκητες	Τουρκία	LC-TOF/MS
Εργοστερόλη	Απορριφθέντα	Τουρκία	HPLC

Πηγή [3]

Καθώς οι περισσότερες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στον *Aspergillus spp.* και τη συχνότητα και την εμφάνιση των αφλατοξινών/ωχρατοξίνης Α, ωστόσο η σημαντική παρουσία του *Fusarium spp.* έχει σε ένα βαθμό αγνοηθεί. Οι μύκητες *A. verticillioides*, *F. solani* και *F. dimerum*, φαίνεται ότι είναι οι κύριοι παράγοντες εμφάνισης ενδοσήψεων (ονομάζονται επίσης ροζ σήψεις ή μαλακές σήψεις) σε σύκα από την Ιταλία. Αυτοί οι μύκητες έκαναν γνωστή την παρουσία φουμονισινών στα σύκα σε χαμηλά επίπεδα. Πρόσφατα ευρήματα έχουν δείξει ότι η φουμονισίνη Β<sub>2</sub> μπορεί να παραχθεί από τον *A. niger* και ότι μπορεί φυσικά να υπάρξει και σε άλλα προϊόντα εκτός από το καλαμπόκι (π.χ. καφές) [3]. Συστηματικές μελέτες έχουν διεξαχθεί για τον προσδιορισμό της θερμικής σταθερότητας των μυκοτοξινών, της ωχρατοξίνης Α και της αφλατοξίνης Β<sub>1</sub>. Η ωχρατοξίνη Α φαίνεται να είναι σταθερή έως 180 °C. Ωστόσο η αφλατοξίνη Β<sub>1</sub> ήταν σχεδόν πλήρως υποβαθμισμένη σε θερμοκρασίες από 160 °C και πάνω [19].

Οι *Karaca et al.* αναφέρθηκαν σε μολύνσεις των σύκων με κιτρινίνη πάνω από 60 ppb και πατουλίνη πάνω από 150 ppb. Επίσης αναφέρθηκαν και στην παρουσία της φουμονισίνης Β<sub>2</sub>, της ΗΤ-2 τοξίνης, της πατουλίνης και της ζεαραλενόνης στα αποξηραμένα σύκα με Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Αποδόσεως με Φασματομετρία Μάζας. Τα αποτελέσματα αυτά έδειξαν ότι τα αποξηραμένα σύκα προσβάλλονται εύκολα όχι μόνο από αφλατοξίνες αλλά και από άλλες μυκοτοξίνες [18].

### 3.2 Υποστρώματα για ανάπτυξη

Οι προτιμώμενες πηγές άνθρακα για την παραγωγή αφλατοξίνης είναι η γλυκόζη, η φρουκτόζη και η σακχαρόζη. Συνεπώς τα αποξηραμένα σύκα παρέχουν μια πλούσια πηγή σακχάρων που περιλαμβάνει το 37,6% αυτών των τριών σακχάρων σε βάσεις <sup>w</sup>/<sub>w</sub> (βλέπε Πίνακα 5). Η προλίνη, η γλυκίνη και το γλουταμινικό οξύ έχουν αναγνωριστεί ως βασικά ενιαία αμινοξέα για την παραγωγή αφλατοξίνης και η προλίνη και το γλουταμινικό οξύ είναι γνωστά για την παραγωγή της ωχρατοξίνης Α. Από τον Πίνακα 5, μπορεί να θεωρηθεί ότι η προλίνη ειδικότερα, βρίσκεται στα σύκα σε υψηλές συγκεντρώσεις, η οποία έχει βρεθεί για την παραγωγή περισσότερων αφλατοξινών σε στάσιμες καλλιέργειες από οποιαδήποτε άλλη πηγή αζώτου [12]. Στον Πίνακα 5 αναφέρονται τα συστατικά και τα θρεπτικά επίπεδα των αποξηραμένων σύκων.

**Πίνακας 5.** Χημική σύσταση αποξηραμένων σύκων

<b>Βασικά συστατικά</b>	<b>Σύνθεση/100 g</b>	<b>Υδατάνθρακες</b>	<b>Σύνθεση/100 g</b>
Νερό	30,05	Γλουταμινικό οξύ	1,59
Πρωτεΐνη	3,3	Βαλίνη	4,19
Σύνολο λιπιδίων (λίπος)	0,93	Γλουταμίνη	11,11
<b>Υδατάνθρακες</b>	<b>Σύνθεση/100 g</b>		
Σακχαρόζη	0,2		
Γλυκόζη	19,3		
Φρουκτόζη	18,1		
Αλανίνη	8,87 mg/100g		
Αργινίνη	10,1		
Ασπαραγίνη	26,67		
Ασπαρτικό οξύ	6,91		
Γλυκίνη	2,76		
Ιστιδίνη	0,48		
Υδροξυπρολίνη	0,41		
Λευκίνη-Ισολευκίνη	1,85		
Λυσίνη	0		
Μεθιονίνη	0,66		
Φαινυλαλανίνη	0,91		
Προλίνη	32,71		
Σερίνη	3,56		
Θρεονίνη	3,27		
Κυστεΐνη	1,84		
Τυροσίνη	1,78		
Κυστίνη	10,1		
Τρυπτοφάνη	0,74		

Πηγή [3]

### 3.3 Αλληλεπιδράσεις μυκήτων

Τα αποξηραμένα σύκα μπορούν να μολυνθούν με μύκητες ή/και ζύμες σε διάφορα στάδια του κύκλου παραγωγής, από τη μερική ξήρανση πάνω στο δέντρο που πέφτουν στο έδαφος μέχρι την τελική αργή ξήρανση στον ήλιο, ενώ εξακολουθούν να εκτίθενται σε πηγές μόλυνσης [3]. Τα επίπεδα μπορεί να είναι πολύ υψηλά: έως και 76.000 ppb για την AB<sub>1</sub> μετρούμενη με TLC (*Thin Layer Chromatography*), μέχρι 72 ppb για την AB<sub>2</sub>, μέχρι και 180.000 ppb για την AG<sub>1</sub> (μετρούμενη με TLC) και μέχρι 12.300 ppb για την ωχρατοξίνη Α (OTA) μετρούμενη με LC (*Liquid Chromatography*) [20]. Ενώ οι μύκητες μπορούν να απομονώνονται και να καθορίζονται σε κάθε στάδιο του κύκλου παραγωγής όπως μπορούν οι μυκοτοξίνες, είναι σχεδόν αδύνατο να συσχετιστεί η εμφάνιση μυκήτων σε συγκεκριμένες τοξίνες. Οι τοξίνες από μόνες τους είναι σταθερές και θα επιζήσουν μέχρι το τελικό προϊόν, ενώ οι μύκητες μπορούν να επιβιώσουν μόνο σε βιώσιμη μορφή για περιορισμένο χρονικό διάστημα. Επιπροσθέτως, ο *A. niger*, ο *Rhizopus oligosporus* και ο *Neurospora spp.* έχει βρεθεί ότι αναστέλλουν τη παραγωγή αφλατοξινών, εκ των οποίων ο *A. niger* και ο *Rhizopus spp.* έχουν βρεθεί να είναι άφθονοι στα σύκα. Εξαιτίας των σύνθετων και ποικίλων μυκήτων που προσβάλλουν τα σύκα, υπάρχουν σημαντικές διακυμάνσεις στα επίπεδα των επιμέρους τοξινών και ιδίως των μεμονωμένων αφλατοξινών που βρέθηκαν σε επιμέρους σύκα. Αυτό φαίνεται παρακάτω στον Πίνακα 6 [20].

### 3.4 Συχνότητα εμφάνισης μυκοτοξινών στα σύκα

Οι περισσότερες από τις μελέτες έχουν επικεντρωθεί στις αφλατοξίνες και έχουν αναφέρει τα δεδομένα παρακολούθησης για σκοπούς επιτήρησης, καθώς και την κατανομή των επιπέδων τοξινών μεταξύ μεμονωμένων σύκων [3]. Μια έρευνα τεσσάρων χρόνων σε αφλατοξίνες στα αποξηραμένα σύκα που προορίζονται για εξαγωγή από την Τουρκία έδειξε 2,6, 3, 5,1 και 2,7% των περιπτώσεων με συνολικές αφλατοξίνες πάνω από 4 ppb. Η πατουλίνη, έχει βρεθεί επίσης στα αποξηραμένα σύκα, με την μέθοδο LC. Περισσότερες από μία μυκοτοξίνη μπορούν να εμφανιστούν στο ίδιο δείγμα των ξηρών σύκων. Οι συνολικές συγκεντρώσεις αφλατοξινών συσχετίζονται σημαντικά με τη συγκέντρωση πατουλίνης σε σύκα πρασινοκίτρινου φθορισμού (BGY) από τα παράλια της Τουρκίας. Τα ελάχιστα γνωστά είδη του *A. alliaceus* μπορεί να είναι υπεύθυνα για την περιστασιακή μόλυνση των σύκων στην Καλιφόρνια με OTA. Περισσότερες αφλατοξίνες

βρέθηκαν σε σύκα με φθορισμό BGY. Έτσι, με προκαταρκτική διαλογή και αφαιρώντας τα σύκα με φθορισμό BGY μπορεί να μειωθεί το επίπεδο μόλυνσης της παρτίδας από αφλατοξίνες. Το επίπεδο της AFB<sub>1</sub> μειώθηκε από 23 ppb σε 0,3 ppb από την αφαίρεση των BGY σύκων, από ένα δείγμα 56 κιλών. Ωστόσο, η απουσία BGY φθορισμού δεν σημαίνει απαραίτητα ότι δεν υπάρχουν αφλατοξίνες στο δείγμα. Στα σύκα της Καλιφόρνια, ο BGY φθορισμός δεν θεωρήθηκε ένα πολλά υποσχόμενο εργαλείο ελέγχου. Ο BGY φθορισμός είναι πιο πιθανό να είναι ορατός μετά την κοπή των σύκων και αυτό μπορεί να είναι χρήσιμο για σύκα που θα χρησιμοποιηθούν για να κάνουν πολύ σύκων, όπου τα σύκα είναι κομμένα σε τεταρτημόρια. Με τον BGY φθορισμό δεν μπορεί να ανιχνευτεί η OTA [20].

**Πίνακας 6.** Ταυτοποίηση των μυκήτων που μολύνουν τα αποξηραμένα σύκα στην Τουρκία, την Αμερική και την Ιταλία

Είδη μυκήτων	Χώρα	Είδη μυκήτων	Χώρα
<i>Aspergillus flavus</i>	Τουρκία, ΗΠΑ	<i>Fusarium equiseti</i>	Ιταλία, Τουρκία, ΗΠΑ
<i>Aspergillus parasiticus</i>	Τουρκία, ΗΠΑ	<i>Fusarium proliferatum</i>	Τουρκία
<i>Aspergillus niger</i>	Τουρκία, ΗΠΑ	<i>Fusarium lactis</i>	Ιταλία
<i>Aspergillus ochraceus</i>	ΗΠΑ, Τουρκία	<i>Fusarium lactis</i>	Ιταλία
<i>Aspergillus ustus</i>	Τουρκία	<i>Fusarium ramigenum</i>	Ιταλία
<i>Aspergillus carbonarius</i>	Τουρκία	<i>Fusarium dimerum</i>	Ιταλία
<i>Aspergillus alliaceus</i>	ΗΠΑ	<i>Fusarium moniliforme</i>	ΗΠΑ
<i>Aspergillus tomarii</i>	ΗΠΑ	<i>Penicillium expansum</i>	ΗΠΑ
<i>Aspergillus melleus</i>	Τουρκία	<i>Penicillium chrysogenum</i>	Τουρκία
<i>Aspergillus nomius</i>	Τουρκία	<i>Rhizopus spp.</i>	Τουρκία
<i>Fusarium compactum</i>	Τουρκία	<i>Eurotium spp.</i>	Τουρκία
<i>Fusarium culmorum</i>	Τουρκία	<i>Cladosporium spp.</i>	Τουρκία

Πηγή [3]



Όταν αναλύθηκαν 400 μεμονωμένα αποξηραμένα σύκα από την Τουρκία, βρέθηκαν να εμφανίζονται αφλατοξίνες σε περίπου ένα από τα 100 σύκα με επιμέρους επίπεδα μέχρι και 10.000 ppb. Έχει αναφερθεί ότι σε μια μολυσμένη παρτίδα αποξηραμένων σύκων, ένα σύκο στα 350 σύκα είχε περιεκτικότητα σε αφλατοξίνες πάνω από 100 ppb και ένα σύκο στα 140 σύκα είχε περιεκτικότητα σε αφλατοξίνη B<sub>1</sub> > 10 ppb. Μια πιο διεξοδική μελέτη της κατανομής αφλατοξίνης εξετάστηκε σε φορτία αποξηραμένων σύκων που ήταν χύμα, (850 κιβώτια των 12 kg έκαστο) και βρέθηκαν επίπεδα τόσο υψηλά έως 2.063 ppb σε μία ομογενοποιημένη μονάδα του 1 κιλού, παρόλο που βρέθηκαν 134 κουτιά των 12 κιλών να περιέχουν < 10 ppb συνολικές αφλατοξίνες. Οι μελέτες αυτές στη συνέχεια οδήγησαν σε προτάσεις για σχέδια δειγματοληψίας για αφλατοξίνες στα αποξηραμένα σύκα που βασίζονται σε μεγέθη δείγματος 10-20 κιλού (που περιλαμβάνει 100 επιμέρους δείγματα), τα οποία είναι ομογενοποιημένα πριν από τη δειγματοληψία και αναλύονται [3].

Η ανάλυση των αποξηραμένων σύκων από την Τουρκία για τις αφλατοξίνες πραγματοποιήθηκε στην Ελβετία, τη Σουηδία, τη Γερμανία και το Ηνωμένο Βασίλειο κατά τα έτη 1986-1990. Κατά το έτος 1986, συνολικά 294 δείγματα αποξηραμένων σύκων αναλύθηκαν στην Τουρκία για αφλατοξίνες, με συχνότητα μόλυνσης το 4%, αν και το όριο ανίχνευσης της μεθόδου TLC δεν είχε αναφερθεί. Μεταξύ των ετών 1988 και 1990 σε σύνολο 254 δειγμάτων, περίπου σε 32 δείγματα (12,5%) περιέχονταν αφλατοξίνες με επίπεδα πάνω από 10 ppb με το υψηλότερο επίπεδο των 165 ppb, καθώς διαπιστώθηκε σε ένα δείγμα πολτού σύκων. Σε μια έρευνα του 2003, 58 δείγματα κατά την εξαγωγή των αποξηραμένων σύκων από την Τουρκία βρέθηκε σε επτά δείγματα (12%), να περιέχεται αφλατοξίνη B<sub>1</sub> πάνω από 1 ppb. Το 2004, από 41 δείγματα, συνολικά εννέα (21%), περιείχαν αφλατοξίνη B<sub>1</sub> πάνω από τον κανονισμό ορίων της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Ωστόσο, η πιο εκτεταμένη έρευνα των τουρκικών εξαγωγών αποξηραμένων σύκων αναφέρθηκε για τα έτη 2003-2006, όταν ένα σύνολο 10.396 δειγμάτων αναλύθηκαν (28.489 προσδιορισμοί). Η επίπτωση της μόλυνσης με αφλατοξίνη B<sub>1</sub> σε υψηλότερη από 2 ppb ήταν κατά μέσο όρο 0,6, 2, 4 και 2,4% για το 2003, 2004, 2005 και μέχρι τον Ιούνιο του 2006. Οι πρώτες εκθέσεις ωχρατοξίνης A στα αποξηραμένα σύκα έγιναν από την καλλιέργεια του 1988 όταν τα επίπεδα της από 7,5 ppb και 8,3 ppb ανιχνεύθηκαν σε σύκα, κατά τη διάρκεια αποξήρανσης στον ήλιο και κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας, αλλά όχι σε σύκα που συλλέχθηκαν από το δέντρο ή από το έδαφος. Μια έρευνα του 2003 και του 2004 καλλιεργειών σύκου στην Τουρκία για την από κοινού εμφάνιση των αφλατοξινών

και την ωχρατοξίνη Α βρέθηκαν δείγματα που περιείχαν μόνο ωχρατοξίνη Α με συχνότητα εμφάνισης 14 - 15% και ένα μέγιστο επίπεδο 26,3% ppb. Από 20 δείγματα αποξηραμένων σύκων από το Μαρόκο, η ωχρατοξίνη Α ανιχνεύθηκε στο 65% των δειγμάτων, αλλά τα επίπεδα ήταν αρκετά χαμηλά, που κυμαίνονταν από 0,03 μέχρι 1,42 ppb. Σύκα από την Αμερική έχουν επίσης διαπιστωθεί ότι έχουν μολυνθεί με ωχρατοξίνη Α, με τα σύκα εκείνα που έχουν αποικίες του *A. alliaceus* έχοντας επίπεδα 810 με 1850 ppb, εκείνα με τις αποικίες του *A. ochraceus* έχοντας 0,3 – 0,5 ppb και εκείνων που έχουν μολυνθεί με *Penicillium* απαλλαγμένων από ωχρατοξίνη Α [3]. Επίσης, σε υγιή σύκα τα οποία έχουν εξαχθεί ή υπάρχουν στην εγχώρια λιανική αγορά, έχουν βρεθεί αφλατοξίνες και ωχρατοξίνη Α. Άλλες έρευνες έχουν επίσης διεξαχθεί σχετικά με τα «απορριφθέντα» σύκα, είτε συσχετίζοντας παραμέτρους όπως BGY φθορισμού με τα επίπεδα τοξινών είτε αξιολογώντας τη δυνατότητα των αποξηραμένων σύκων, ως μέσο ανάπτυξης μυκήτων. Πατουλίνη και εργοστερόλη έχουν βρεθεί σε εύγευστα σύκα, στα οποία έχει γίνει έλεγχος για πρασινοκίτρινο φθορισμό, με 4,8 μέχρι 151,6 ppb πατουλίνη και μέχρι 14,1 ppm εργοστερόλη. Από τις άλλες τοξίνες που φαίνονται στον Πίνακα 7 μερικές παρήχθησαν *in vitro* (επιστημονικός όρος της Βιολογίας που αναφέρεται κυρίως στην τεχνική της πραγματοποίησης ενός δεδομένου πειράματος σε δοκιμαστικό σωλήνα ή γενικότερα για πειράματα που πραγματοποιούνται σε αυστηρά ελεγχόμενες συνθήκες έξω από τους ζωντανούς οργανισμούς) από τους μύκητες που έχουν απομονωθεί από σύκα που έχουν τις λεγόμενες ροζ ή μαλακές σήψης, παρόλα αυτά βρέθηκαν φουμονισίνες σε χαμηλά επίπεδα σε ορισμένα δείγματα σύκου και η φουμονισίνη B<sub>2</sub> έχει επιβεβαιωθεί από τη μέθοδο LC/MS (*Liquid Chromatography/Mass Spectrometry*) στα αποξηραμένα σύκα. Το κυκλοπιαζονικό οξύ, δεν έχει ανιχνευθεί σε οποιαδήποτε δείγματα των αποξηραμένων σύκων σε ένα όριο ανίχνευσης των 100 ppb [3].

### 3.5 Συσχέτιση μυκήτων/τοξινών

Έχουν βρεθεί να υπάρχουν σημαντικές διαφορές όσον αφορά τις σχετικές αναλογίες των αφλατοξινών B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, G<sub>1</sub> και G<sub>2</sub>. Επίσης έχουν βρεθεί να υπάρχουν ευδιάκριτες διαφορές στον τρόπο διεξαγωγής της κατανομής των αφλατοξινών μεταξύ μεμονωμένων σύκων, για π. χ. ένα δείγμα περιείχε υψηλά επίπεδα ως 1.400 ppb αφλατοξίνης B<sub>1</sub>, αλλά < 0,2 ppb αφλατοξίνης G<sub>1</sub>, ενώ ένα άλλο δείγμα από την ίδια παρτίδα περιείχε 540 ppb αφλατοξίνης B<sub>1</sub>, αλλά 1.900 ppb αφλατοξίνης G<sub>1</sub>. Μια άλλη έρευνα 50 μεμονωμένων δειγμάτων αποξηραμένων σύκων έδειξε ότι, παρόλο που βρέθηκαν αφλατοξίνες σε 49 από



τα 50 δείγματα, προς έκπληξη μόνο σε 3 δείγματα περιλαμβάνονταν και οι τέσσερις αφλατοξίνες και σε 9 δείγματα περιλαμβάνονταν μόνο αφλατοξίνη B<sub>1</sub> με δύο δείγματα να περιέχουν αντιστοίχως, 2.220 και 1.877 ppb μόνο αφλατοξίνη B<sub>1</sub>. Σε ένα δείγμα φαίνονταν οι αφλατοξίνες B<sub>1</sub> και G<sub>1</sub> να βρίσκονται σε περίπου ίσες ποσότητες και τα επίπεδα των B<sub>2</sub> και G<sub>2</sub> να υπάρχουν μόνο σε ένα μικρό ποσοστό των κυρίαρχων τοξινών. Ένα άλλο δείγμα περιείχε τέσσερις αφλατοξίνες στο οποίο όμως κυριαρχούσε η αφλατοξίνη G<sub>1</sub>. Οι τιμές pH κάτω του 6 ευνοούν το σχηματισμό αφλατοξίνης B<sub>1</sub> και B<sub>2</sub>, ενώ με pH υψηλότερο από 6 ευνοεί το σχηματισμό αφλατοξινών G<sub>1</sub> και G<sub>2</sub> [3].

### 3.6 Αναλυτικές τεχνικές για αναγνώριση

Για τον εντοπισμό των μυκοτοξινών στα τρόφιμα έχει αναπτυχθεί ένα ευρύ φάσμα αναλυτικών μεθόδων. Όλες αυτές οι μέθοδοι, με εξαίρεση την φασματοσκοπία εγγύς υπέρυθρου, απαιτούν πριν από την ανάλυση, εκχύλιση της τοξίνης με χρήση μίγματος από πολικούς διαλύτες. Αυτά τα προϊόντα εκχύλισης, τα οποία, εκτός από τις τοξίνες, περιέχουν και πολλά διαλυτά συστατικά των τροφίμων, μπορούν να αναλυθούν με ακρίβεια με την ανοσοενζυμική δοκιμασία ELISA (*Enzyme Linked Immunosorbent Assay*) ή χρησιμοποιώντας μια ποικιλία από εργαλεία αναλυτικής εξέτασης, όπως οι βυθομετρικές ράβδοι και οι βιοαισθητήρες. Αυτές οι μέθοδοι βασίζονται στη χρησιμοποίηση των αντισωμάτων κατά των μυκοτοξινών για το διαχωρισμό των μυκοτοξινών από τα συστατικά του τροφίμου και γενικά, δίνουν ημιποσοτικά αποτελέσματα [10].

Για ακριβέστερο καθορισμό των μυκοτοξινών, τα προϊόντα της εκχύλισης πρέπει να καθαριστούν από τις ξένες ουσίες. Η μέθοδος καθαρισμού που επιλέγεται είναι η εκχύλιση στερεής φάσης (SPE, *Solid Phase Extraction*), κατά την οποία η μυκοτοξίνη προσδένεται στο προσροφητικό υλικό, γίνεται έκπλυση των προσμίξεων μέσω στηλών και τελικά, η μυκοτοξίνη αποδεσμεύεται. Δημοφιλής είναι επίσης και η χρήση στηλών πολλών λειτουργιών, με προσροφητικό υλικό όπως η αλουμίνα ή ο ενεργός άνθρακας (οι προσμίξεις προσροφούνται καθώς το προϊόν εκχύλισης της μυκοτοξίνης διέρχεται τη στήλη) [10].

Μετά τον καθαρισμό του προϊόντος της εκχύλισης, οι μυκοτοξίνες μπορούν να αναλυθούν με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας, GC (*Gas Chromatography*) ή HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*). Η τελευταία μέθοδος, σε συνδυασμό με τη

φασματοσκοπία υπεριώδους, τη φασματοσκοπία φθορισμού ή τη φασματομετρία μαζών είναι εκείνη που χρησιμοποιείται συχνότερα. Η χρήση της φασματοσκοπίας μαζών (MS, *Mass Spectrometry*) καθιστά δυνατή την ανάλυση πολλών τοξινών με επαληθευτικά στοιχεία μέσα από το ίδιο το πείραμα. Η ανάλυση πολλών τοξινών είναι χρήσιμη για τρόφιμα που μπορεί να έχουν μολυνθεί από διάφορες μυκοτοξίνες, οι οποίες έχουν παραχθεί από τον ίδιο μύκητα ή από διαφορετικά είδη μυκήτων [10].

Οι περισσότερες από τις αρχικές εργασίες για την ανάλυση των αποξηραμένων σύκων χρονολογούνται από το 1975 όπου χρησιμοποιούνταν η κλασσική χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC, *Thin Layer Chromatography*) ή η ανοσοενζυμική δοκιμασία ELISA, όπου ακόμη και ως τα τέλη του 1995 η TLC εξακολουθούσε να χρησιμοποιείται. Η προσέγγιση στόχευε στην ανίχνευση αφλατοξινών. Αν και χαμηλού κόστους και τεχνικά μη απαιτητική, η TLC αναγνωρίζεται επίσης ότι έχει το μειονέκτημα ότι είναι στην καλύτερη περίπτωση ημιποσοτική και απαιτεί εκτενή καθαρισμό για την αποφυγή παρεμβολών από εκχυλίσσεις. Αυτό σημαίνει ότι ορισμένα από αυτά τα αρχικά δεδομένα είναι πιθανώς λιγότερα αξιόπιστα όσον αφορά την ποσοτικοποίηση. Μεταγενέστερες πιο πρόσφατες και εκτεταμένες εργασίες επιτήρησης για τα αποξηραμένα σύκα χρησιμοποίησαν τη μέθοδο HPLC με ανίχνευση φθορισμού όπου μαζί με τη χημική συγγένεια στήλης καθαρισμού παρείχε αξιόπιστη ποσοτικοποίηση. Ωστόσο, και οι δύο μέθοδοι, TLC και HPLC, από τη φύση τους έχουν αναπόφευκτα επικεντρωθεί στον προσδιορισμό στοχευόμενων προσμειξέων, σε αυτή την περίπτωση τις αφλατοξίνες. Επίσης, γίνεται και προσδιορισμός των ωχρατοξινών A στα αποξηραμένα σύκα. Μεταγενέστερα με την μέθοδο HPLC, βρέθηκε ότι υπάρχουν πατουλίνη και εργοστερόλη στα αποξηραμένα σύκα [3].

Παρά το γεγονός ότι, η παρουσία ωχρατοξίνης A στον τομέα των αποξηραμένων σύκων έχει επιβεβαιωθεί αυστηρά από LC/MS, στοχοθετημένες αναλύσεις ακόμη και με LC/MS έχουν το μειονέκτημα ότι ο ερευνητής θα βρει μόνο τις προκαθορισμένες τοξίνες. Ωστόσο, η πολύ πρόσφατη εισαγωγή του χρόνου πτήσης (TOF, *Time of flight*) φασματομετρίας μάζας έχει ένα νέο εργαλείο για τον έλεγχο ασφαλείας το οποίο δεν απαιτεί παραδοχές σχετικά με τις τοξίνες που είναι πιθανό να υπάρχουν. Βασισμένο σε LC/MS ανάλυση αργών εκχυλισμάτων συγκρίνοντας την ακριβή μέτρηση μάζας των κορυφών με μια βάση δεδομένων των 465 δευτερευόντων μεταβολιτών, απεδείχθη ότι η B<sub>2</sub> φουμονισίνη, η HT-2 τοξίνη, η πατουλίνη και η ζεαραλενόνη βρίσκονταν στα ορατά με μύκητες αποξηραμένα

σύκα. Οι φουμονισίνες και η πατουλίνη είχαν προηγουμένως αναφερθεί σε σύκα, αν και δεν επιβεβαιώνεται από τη μέθοδο LC/MS, όπως ήταν εσχάτως. Η LC-TOF/MS αποτελεί σημαντικό βήμα προόδου στην ανάλυση τοξινών καθώς παρέχει τη δυνατότητα ταχείας ανίχνευσης μιας μεγάλης σειράς από τοξίνες με τη χρήση απλής εκχύλισης. Αν και μόνο που εφαρμόζεται μέχρι σήμερα στη μελέτη των αποξηραμένων σύκων τα δεδομένα που παράγονται προβλέπουν νέες τεκμηριωμένες γνώσεις σχετικά με την παρουσία των τοξινών και για παράδειγμα τις προκλητικές υποθέσεις για το ποιες μυκοτοξίνες εμφανίζονται στα τρόφιμα [3].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### ΤΟ O<sub>3</sub> ΩΣ ΜΕΣΟ ΜΕΙΩΣΗΣ ΤΩΝ ΑΦΛΑΤΟΞΙΝΩΝ ΣΤΑ ΑΠΟΞΗΡΑΜΕΝΑ ΣΥΚΑ

#### 4.1 Εισαγωγικά

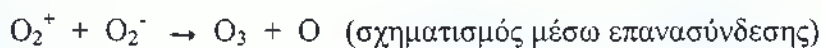
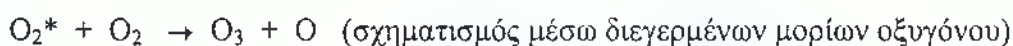
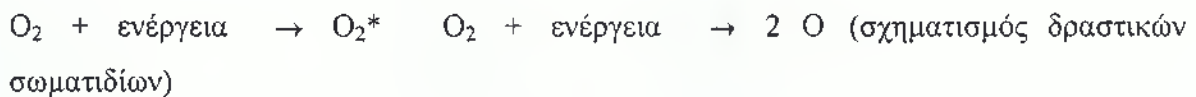
Το όζον (O<sub>3</sub>) είναι ένα τριατομικό μόριο, που αποτελείται από τρία άτομα οξυγόνου. Αποτελεί μια αλλοτροπική μορφή του οξυγόνου και είναι ασταθέστερο από τη διατομική του έκφανση, το O<sub>2</sub>. Είναι αέριο ασταθές, ισχυρά οξειδωτικό, ισχυρό τοξικό με χαρακτηριστική οσμή και κυανό χρώμα. Είναι λίγο διαλυτό στο νερό και όπως είναι ασταθές και εύκολα διασπάται δεν αφήνει υπολείμματα. Είναι ένα ασταθές αέριο και ο χρόνος ζωής του όζοντος σε αποσταγμένο νερό σε θερμοκρασία 20 °C, είναι περίπου 20-30 λεπτά. Έτσι, δεν συσσωρεύεται ουσιαστικά χωρίς συνεχή γεννήτρια όζοντος. Έχει μεγαλύτερο χρόνο ημιζωής σε αέρια κατάσταση, παρά σε υδατικό διάλυμα. Το όζον σε καθαρό νερό υποβαθμίζεται κάπως γρήγορα σε οξυγόνο και ακόμη πιο γρήγορα σε ακάθαρτο διάλυμα [21]. Είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό και απολυμαντικό μέσο (ισχυρότερο από το υποχλωριώδες οξύ και το χλώριο), ικανό να αντιδρά με μεγάλο αριθμό χημικών ενώσεων περιορίζοντας την παρουσία ενός μεγάλου φάσματος μικροοργανισμών και μειώνοντας ή εξαλείφοντας τοξικές ουσίες που τυχόν υπάρχουν σε γεωργικά προϊόντα [22,23]. Όμως, εκτός από τα ανωτέρω οφέλη, το όζον ως ισχυρό οξειδωτικό επιδρά και στα διάφορα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των προϊόντων αλλοιώνοντας τα και δημιουργώντας πολλές φορές προβλήματα στη διάθεσή τους στην αγορά. Ο βαθμός επίδρασης του όζοντος είναι άμεσα συνδεδεμένος τόσο με το χρόνο και την ποσότητα εφαρμογής του όζοντος όσο και με το είδος του προϊόντος επί του οποίου εφαρμόζεται [21].

Το όζον ήταν η πρώτη αλλοτροπική μορφή που περιγράφηκε από την επιστήμη και ανακαλύφθηκε από τον *Christian Friedrich Schönbein* κατά τη διάρκεια εκτέλεσης πειραμάτων αργής οξείδωσης φωσφόρου και ηλεκτρόλυσης νερού το 1840. Το ονόμασε έτσι με βάση την ελληνική λέξη για την οσμή (ὄζειν), από την οσμή που γίνεται αντιληπτή τις νύχτες με καταιγίδες αστραπών. Εντούτοις, η οσμή αυτή, προέρχεται γενικά από τα ιόντα που παράγονται κατά τη διάρκεια των ραγδαίων χημικών αλλαγών που λαμβάνουν χώρα σε τέτοια καιρικά φαινόμενα και όχι από το ίδιο το όζον. Το όζον που

βρίσκεται στο επίπεδο της θάλασσας θεωρείται μολυσματικό στοιχείο για τον αέρα αυτού του επιπέδου από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας και έχει ανεπιθύμητες επιπτώσεις στο αναπνευστικό σύστημα των οργανισμών του ζωικού βασιλείου. Από την άλλη, είναι χρήσιμο όταν βρίσκεται στην ανώτερη ατμόσφαιρα, γιατί εμποδίζει την επιβλαβή υπεριώδη ακτινοβολία από το να φτάσει στην επιφάνεια της γης. Εμφανίζεται σε χαμηλή συγκέντρωση στο σύνολο της γήινης ατμόσφαιρας και έχει πολλές βιομηχανικές εφαρμογές [24].

## 4.2 Παρασκευή όζοντος

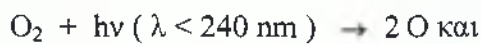
Το όζον παράγεται με ειδικές συσκευές γνωστές ως οζονιστήρες (*ozonizers, ozone generators*), που κατά κανόνα βασίζονται στις ονομαζόμενες σιωπηλές ηλεκτρικές εκκενώσεις (*silent electric discharge*) ή εκκενώσεις κορώνας (*corona discharge*). Διαβιβάζεται οξυγόνο ή αέρας μέσω γυάλινου σωλήνα (διηλεκτρικό) επιμεταλλωμένου κατά την εσωτερική και εξωτερική επιφάνεια. Μεταξύ της εσωτερικής και εξωτερικής μεταλλικής επιφάνειας εφαρμόζεται εναλλασσόμενη υψηλή τάση (50-500 Hz, 10-20 kV). Η αντίδραση γίνεται μέσω διεγερμένων μορίων διοξυγόνου ( $O_2^*$ ) και ιοντισμένων σωματιδίων  $O_2$ , όπως:



Η αντίστροφη αντίδραση μεταξύ όζοντος και ατομικού οξυγόνου ( $O_3 + O \rightarrow 2 O_2$ ) είναι εξαιρετικά εξώθερμη και για να αυξηθεί η απόδοση θα πρέπει το παραγόμενο όζον να απομακρύνεται γρήγορα από τον χώρο παραγωγής του (διάκενο εκκένωσης). Αυτό επιτυγχάνεται με συνεχή ροή οξυγόνου ή αέρα στην είσοδο του σωλήνα, ο οποίος θα πρέπει συγχρόνως να ψύχεται αποτελεσματικά. Με ροή καθαρού οξυγόνου μέσω του οζονιστήρα στην έξοδό του λαμβάνεται μίγμα οξυγόνου - όζοντος με περιεκτικότητα που



μπορεί να φτάσει και το 10% O<sub>3</sub> κατ' όγκο. Οζονιστήρες βιομηχανικού τύπου, που χρησιμοποιούνται κυρίως σε μονάδες καθαρισμού ύδατος ή επεξεργασίας βιομηχανικών λυμάτων, μπορούν να παράγουν από 10 έως και 150 κιλά O<sub>3</sub> την ημέρα, ενώ "οικιακής χρήσης" οζονιστήρες παράγουν λίγες δεκάδες mg όζοντος την ώρα. Η ενέργεια που απαιτείται για την παραγωγή όζοντος είναι σχετικά μεγάλη. Τυπική κατανάλωση ενέργειας για την παραγωγή όζοντος σε μονάδες επεξεργασίας πόσιμου ύδατος φθάνει περίπου τις 25 kWh/kg γεγονός που καθιστά οικονομικώς συμφέρουσα τη χρήση όζοντος για τον σκοπό αυτό, σε περιοχές που υπάρχει φθηνή ηλεκτρική ενέργεια [25,26]. Άλλη μέθοδος παρασκευής μεγάλων ποσοτήτων όζοντος, που επίσης χρησιμοποιείται σε βιομηχανική κλίμακα, βασίζεται στη χρήση λυχνιών υπεριώδους ακτινοβολίας. Οι αντιδράσεις είναι:



### 4.3 Φυσικοχημικές ιδιότητες του όζοντος

Το όζον είναι αέριο ανοικτού κυανού χρώματος, το οποίο γίνεται αισθητό μόνο σε μεγάλες συγκεντρώσεις και μεγάλη οπτική διαδρομή. Η οσμή του είναι χαρακτηριστική δριμεία που θυμίζει την οσμή του λευκού φωσφόρου και του χλωρίου. Η σύντομη εισπνοή O<sub>3</sub> σε μεγάλες σχετικά συγκεντρώσεις (π.χ. από οικιακό οζονιστήρα) αφήνει την αίσθηση της οσμής του για αρκετή ώρα μετά την εισπνοή και στη συνέχεια μπορεί να απευαισθητοποιήσει την όσφρηση. Η οσμή του O<sub>3</sub> στα όρια που γίνεται αισθητή μπορεί να θεωρηθεί έως και ευχάριστη, αφού δίνει την αίσθηση φρέσκου και καθαρού αέρα. Το όζον υγροποιείται στους -111,9 °C παρέχοντας ένα έντονα κυανό υγρό. Επειδή το οξυγόνο υγροποιείται σε πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία (-183,0 °C), το υγρό όζον μπορεί να ληφθεί σε σχετικώς καθαρή κατάσταση. Στερεοποιείται στους -192,5 °C παρέχοντας ένα μελανοϊώδες στερεό. Τόσο το υγρό όσο και το στερεό όζον είναι εξαιρετικώς ασταθή και διασπώνται εκρηκτικά προς αέριο οξυγόνο. Τα πειράματα με αυτά τα υλικά θεωρούνται από τα πιο επικίνδυνα της χημείας. Το μόριο του όζοντος έχει μη γραμμική διάταξη και τα 3 άτομα οξυγόνου σχηματίζουν γωνία 116,8° με μήκος δεσμών -O-O- 127,8 pm (1 pm= 10<sup>-12</sup> m). Η ηλεκτρονιακή του διαμόρφωση είναι δύο δομές σε συντονισμό μεταξύ τους με αντιμετάθεση απλού και διπλού δεσμού, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3 [27,28].



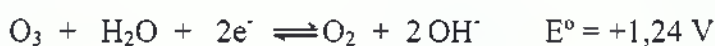
**Εικόνα 3.** Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση μορίου όζοντος

Πηγή [29]

Το όζον είναι διαμαγνητική ένωση και λόγω της κατανομής των φορτίων εμφανίζει διπολική ροπή (0,5337 D). Διασπάται ταχύτατα σε όξινα διαλύματα, ενώ είναι πολύ σταθερότερο σε αλκαλικά. Έτσι, σε θερμοκρασία δωματίου ο χρόνος ημιζωής του σε διαλύματα NaOH 1,5 και 20 M είναι αντιστοίχως 2 min, 40 min και 83 h [27,28].

#### 4.4 Οξειδοαναγωγικές ιδιότητες

Το όζον είναι ισχυρότατο οξειδωτικό μέσο και μόνο το φθόριο, το ατομικό οξυγόνο, η ρίζα OH και τα υπερξενικά ιόντα ( $\text{XeO}_4^{4-}$ ) είναι πιο οξειδωτικά από αυτό. Τα τυπικά δυναμικά αναγωγής σε όξινα και αλκαλικά διαλύματα είναι αντιστοίχως:



Σε συνήθη θερμοκρασία οξειδώνει τον άνθρακα, τον άργυρο και ελευθερώνει εύκολα ιώδιο από ιωδιούχα άλατα. Εύκολα οξειδώσιμες ουσίες, όπως το θείο, η αιθανόλη, το τερεβινθέλαιο (νέφτι) και το φωταέριο αυταναφλέγονται σε αέρα που είναι πλούσιος σε όζον [29].

#### 4.5 Χρήσεις του όζοντος

Η έντονη οξειδωτική δράση και η μη υπολειμματικότητα του όζοντος, λόγω της ταχείας διάσπασής του προς οξυγόνο, το καθιστούν εξαιρετικό φυσικό αποσμητικό μέσο, μικροβιοκτόνο και μυκητοκτόνο. Τυπικές εφαρμογές του περιλαμβάνουν:

- α) Χρήση ως λευκαντική και αποχρωστική ουσία (π.χ. για άλευρα, λίπη, κηρούς, χαρτί),

- β) αποστείρωση ύδατος και άλλων συσκευών για ιατρική χρήση,
- γ) απολύμανση πόσιμου ύδατος,
- δ) εξυγίανση εδαφών,
- ε) εντομοκτόνο σε χώρους αποθήκευσης σπόρων,
- στ) επεξεργασία αποβλήτων,
- ζ) αποσμητικό πολυσύχναστων χώρων (ιδιαίτερα με καπνιστές) και ως μέσο "εξυγίανσης" κτιρίων από μικροοργανισμούς και παραμένουσες οσμές,
- η) οξειδωτικό αντιδραστήριο στα χημικά εργαστήρια και τις χημικές βιομηχανίες [29].

Πολλές εφαρμογές του όζοντος έχουν πραγματοποιηθεί στη βιομηχανία τροφίμων, συμπεριλαμβανομένης της χρήσης του αέριου όζοντος για αύξηση του χρόνου αποθήκευσης των προϊόντων [30], της χρήσης του διαλυμένου όζοντος στο νερό για απαλλαγμένες επιφάνειες από μικροοργανισμούς σε φρούτα, λαχανικά και άλλα γεωργικά προϊόντα [22], καθώς και της καταστροφής που επιφέρει σε πλήθος μυκοτοξινών που απαντώνται σε πολλά είδη σημαντικών γεωργικών προϊόντων και τροφίμων [22,12]. Επίσης, έχει χρησιμοποιηθεί για το πλύσιμο του εξοπλισμού που χρησιμοποιείται στις βιομηχανίες τροφίμων, για το πλύσιμο των υλικών συσκευασίας αλλά και των ίδιων των γεωργικών προϊόντων [22]. Τέλος, έχει αναφερθεί η χρήση του και ως μέσου απολύμανσης του πόσιμου νερού σε αντικατάσταση του χλωρίου [29].

Η παραγωγή όζοντος για οικιακή χρήση είναι πλέον εύκολη και στο εμπόριο διατίθεται πλήθος οζονιστήρων χαμηλού κόστους. Η χρήση του όζοντος για την επεξεργασία και απολύμανση φυσικών υδάτων προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι του χλωρίου αν και το κόστος είναι μεγαλύτερο. Έτσι, το νερό που επεξεργάζεται και διατίθεται για κατανάλωση δεν περιέχει ίχνη επιβλαβών χλωριούχων οργανικών ενώσεων (π.χ.  $\text{CHCl}_3$ ), που σχηματίζονται από την αντίδραση του χλωρίου με φυσικά οργανικά συστατικά του ύδατος. Επιπλέον, στην περίπτωση επεξεργασίας λυμάτων, το όζον διασπά τις οργανικές ενώσεις σε μικρότερα μόρια και υποβοηθά έτσι τη βιοαποδομησιμότητά τους σε επόμενα στάδια επεξεργασίας [29].



#### 4.6 Το όζον και η εφαρμογή του στα αποξηραμένα σύκα

Δεδομένου ότι κάθε μυκοτοξίνη έχει τη δική της χημική δομή, η υποβάθμιση των ενώσεων αυτών με οζονισμό πρέπει να αξιολογηθεί χωριστά. Οι αντιδράσεις τους με όζον μπορεί να διαφέρουν ακόμη και στην ίδια ομάδα μυκοτοξινών. Για παράδειγμα, οι McKenzie *et al.*, ανέφεραν ότι οι αφλατοξίνες B1 και G1 υποβαθμίζονται γρήγορα χρησιμοποιώντας 2% όζον, ενώ οι αφλατοξίνες B2 και G2 ήταν περισσότερο ανθεκτικές στην οξείδωση κι έτσι απαιτούνται υψηλότερα επίπεδα όζοντος για ταχεία υποβάθμιση. Αυτή η διαφορά στους ρυθμούς υποβάθμισης των διαφόρων ειδών αφλατοξινών αποδόθηκε σε διπλό δεσμό C8-C9, η οποία είναι παρούσα στις αφλατοξίνες B1 και G1, αλλά όχι στις αφλατοξίνες B2 και G2. Η διαπίστωση αυτή είναι σημαντική επειδή οι αφλατοξίνες B1 και G1 έγινε γνωστό ότι είναι περισσότερο τοξικές από τις αφλατοξίνες B2 και G2 [18].

Υποβαθμισμένα προϊόντα από μυκοτοξίνες είναι δύσκολο να ανιχνευθούν, εφόσον χρησιμοποιούνται συμβατικοί ανιχνευτές χρωματογραφίας. Η χρήση της φασματομετρίας μάζας με αέριο ή/και η μέθοδος υγρής χρωματογραφίας αντιπροσωπεύουν έναν καλό τρόπο για τον προσδιορισμό των υποβαθμισμένων προϊόντων από μυκοτοξίνες [18].

Οι Karaca *et al.* αναφέρουν ότι η μυκοτοξίνη πατουλίνη έδειξε μία αδύναμη αντίσταση στο όζον σε πρότυπα συστήματα. Μέχρι και 98% της αρχικής συγκέντρωσης πατουλίνης υποβαθμίστηκε μετά από 1 λεπτό οζονισμού (0,17 ppm σε νερό) και ότι δεν ανιχνεύθηκαν νέα προϊόντα με HPLC ή αέρια χρωματογραφία – φασματομετρία μάζας στο τέλος των πειραμάτων τους. Ομοίως, οι McKenzie *et al.* ανέφεραν ότι η πατουλίνη, η ωχρατοξίνη A, το κυκλοπιαζονικό οξύ, το σικαλονικό οξύ D και η μυκοτοξίνη ζεαραλενόνη θα μπορούσαν να αναχθούν σε μη ανιχνεύσιμα μετά από επεξεργασία με όζον για 15 δευτερόλεπτα, με κανένα υποπροϊόν ανιχνεύσιμο με HPLC [18].

Μια πρόσφατη διδακτορική διατριβή έδειξε σχηματισμό περισσότερων πολικών ή/και υδατοδιαλυτών ενώσεων από την αντίδραση του όζοντος με την αφλατοξίνη B1. Αν και τα υποβαθμισμένα προϊόντα των αφλατοξινών έπειτα από επεξεργασία με όζον δεν προσδιορίστηκαν χημικά, επετεύχθη ο διαχωρισμός των 7 ενδιάμεσων προϊόντων αντίδρασης και 6 κύριες κορυφές παρατηρήθηκαν με τη βοήθεια χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας και HPLC, αντίστοιχα. Με βάση τα αποτελέσματα, θεωρήθηκε ότι το όζον

επιτέθηκε στο διπλό δεσμό C8-C9 της αφλατοξίνης B<sub>1</sub> και το μετέτρεψε σε μια αλδεϋδη. Αυτό μπορεί να είναι η αιτία για την μείωση του ενδεχομένου μετάλλαξης και τοξικότητας της αφλατοξίνης B<sub>1</sub> μετά από την αντίδραση της με όζον [18].

Εφαρμόζοντας όζον στα αποξηραμένα σύκα, δεν χρειάζονται κάποια προεργασία προκειμένου να αποθηκευτούν. Εξαλείφει επίσης και τη διάθεση των φυτοφαρμάκων που χρησιμοποιούνται συμβατικά μετά τη συγκομιδή. Αποσυντίθεται γρήγορα, με το μοριακό οξυγόνο χωρίς να αφήνει υπολείμματα. Αυτά τα χαρακτηριστικά καθιστούν το όζον ελκυστικό για τον έλεγχο των εντόμων και των μυκήτων σε αποθηκευμένα προϊόντα. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις όζοντος προστατεύονται καθαρές επιφάνειες από μεταγενέστερες μυκητιασικές μολύνσεις ενώ υψηλότερες δόσεις απαιτούνται για τη θανάτωση των μυκήτων σε μολυσμένες επιφάνειες. Μια από τις σημαντικές χρήσεις του όζοντος στη γεωργία είναι στη μετασυλλεκτική μεταχείριση των σύκων, μετά τη συγκομιδή. Το όζον μπορεί να εφαρμοστεί στα αποξηραμένα σύκα ως αέριο ή διαλυμένο σε μορφή νερού. Εφαρμόστηκαν έλεγχοι για τον σχηματισμό αφλατοξίνης και για τη μείωση των επιπέδων των αφλατοξινών από τα βασικά γεωργικά προϊόντα. Τεχνικές για την αδρανοποίηση των αφλατοξινών περιλαμβάνουν φυσικές, χημικές και βιολογικές μεθόδους. Οποιαδήποτε διαδικασία υποβάθμισης πρέπει να είναι τεχνικά και οικονομικά εφικτή. Αποτελεσματικές και πρακτικές μέθοδοι είναι διαθέσιμες σήμερα. Ωστόσο, περιορισμένη έρευνα έχει πραγματοποιηθεί για τη μείωση των αφλατοξινών με την επεξεργασία του όζοντος στον τομέα των αποξηραμένων φρούτων. Παρακάτω αξιολογείται η αποτελεσματικότητα των αερίων του όζοντος και του νερού με όζον σχετικά με τη φυσική μικροβιακή χλωρίδα και την υποβάθμιση της αφλατοξίνης B<sub>1</sub> στα ξερά σύκα [21].

Η χρήση του όζοντος σύμφωνα με τους Bulent *et al.*, χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των αερόβιων μεσόφιλων βακτηρίων (AMB), των *E. coli*, των κολοβακτηριδίων, των ζυμών και των μυκήτων. Έτσι λοιπόν, εφαρμόστηκε οζονισμός σε έναν θάλαμο όζοντος που αποτελούνταν από 3 γυάλινα δοχεία L εξοπλισμένα με μεταλλικό καπάκι τα οποία αποτελούνται από συνδέσεις σωλήνα εισαγωγής και εξαγωγής. Σε κάθε δοχείο, χρησιμοποιήθηκε δείγμα 200 g αποξηραμένων σύκων. Ο οζονισμός πραγματοποιήθηκε με αέριο όζον και με νερό με όζον. Το αέριο όζον χορηγούνταν συνεχώς στο θάλαμο κατά τη διάρκεια και των δύο κατεργασιών. Το υδατικό όζον παράχθηκε με διοχέτευση αερίου όζοντος μέσα σε 3 λίτρα αποστειρωμένου απιονισμένου νερού χρησιμοποιώντας μια μικρή πέτρα ενυδρείου. Έτσι λοιπόν, τα αποξηραμένα σύκα

εκτέθηκαν σε συγκέντρωση αέριου όζοντος 13,8 ppm και 1,7 ppm νερό με όζον για 7,5, 15 και 30 λεπτά. Προκειμένου να προσδιοριστεί η επίδραση του όζοντος στις κατεργασίες για τη μείωση των επιπέδων των αφλατοξινών στα ξηρά σύκα, 30 g ξηρών σύκων υποβλήθηκαν σε τεχνητή μόλυνση με AFB1 (50 µl) σε ένα επίπεδο των 21 ppm χρησιμοποιώντας ένα πρότυπο της AFB1. Μολυσμένα δείγματα με αφλατοξίνη B<sub>1</sub> μεταχειρίστηκαν επίσης με αέρια όζοντος και με νερό με όζον για 30, 60 και 180 λεπτά. Κάθε τεστ επαναλήφθηκε τρεις φορές. Για κάθε επανάληψη επιλέχθηκαν τυχαία 2 δείγματα ξηρών σύκων ( $n = 6$ ) [21].

#### 4.6.1 Μεταβολές των αερόβιων μεσόφιλων βακτηρίων (AMB)

Ο αριθμός των AMB μειώθηκε κατά 0,81, 1 και 1,42 log CFU g<sup>-1</sup> (CFU, μονάδα σχηματιζόμενων αποικιών, *colony forming unit*) σε 7,5, 15 και 30 λεπτά, αντίστοιχα. Η εφαρμογή του αέριου όζοντος για 7,5 λεπτά είχε μια σημαντική επίδραση στη μείωση των AMB, ενώ για 15 και 30 λεπτά η μείωση των AMB ήταν στατιστικά ασήμαντη. Στην κατεργασία με νερό με όζον, ο αριθμός των AMB μειώθηκε κατά 1,49, 2,13 και 2,42 log CFU g<sup>-1</sup> σε 7,5, 15 και 30 λεπτά. Οι στατιστικές αναλύσεις έδειξαν ότι η μείωση του αριθμού των AMB ήταν σημαντική σε όλες τις κατεργασίες με νερό με όζον ( $P < 0,05$ ). Συγκριτικά με το αέριο όζον, η κατεργασία με νερό με όζον ήταν πιο αποτελεσματική στη μείωση του αριθμού των AMB. Οι διαφορές μεταξύ των δύο κατεργασιών του όζοντος ήταν σημαντικές ( $P < 0,05$ ) [21].

#### 4.6.2 Μεταβολές των *E. coli*, κολοβακτηριδίων, *Bacillus cereus*

Τα *E. coli*, καταστράφηκαν εντελώς στα 7,5 λεπτά μετά από κατεργασία με αέριο όζον και νερό με όζον. Σε εφαρμογή του αέριου όζοντος, παρατηρήθηκε μείωση στον αριθμό των κολοβακτηριδίων κατά 0,46, 0,84 και 1,84 log CFU g<sup>-1</sup> μετά από 7,5, 15 και 30 λεπτά, αντίστοιχα. Ωστόσο, τα κολοβακτηρίδια καταστράφηκαν σε 7,5 λεπτά κατεργασίας με νερό με όζον [21]. Επίσης, σύμφωνα με τους Akbas *et al.*, με τη μέθοδο του οζονισμού ερευνήθηκε και η μείωση των *E. coli*, *Bacillus cereus* και των σπορίων του. Τα αποξηραμένα σύκα εμβολιάστηκαν με *E. coli*, *B. cereus* και σπόρια του *B. cereus* σε αποστειρωμένες σακούλες σε ένα επίπεδο μικροοργανισμών 10<sup>7</sup> g<sup>-1</sup> και αφού αναμείχθηκαν, αφέθηκαν να στεγνώσουν για 1 ώρα στους 25 °C πριν από τον οζονισμό. Τα εμβολιασμένα δείγματα εκτέθηκαν σε αέρια του όζοντος σε ένα θάλαμο στους 20 °C

και σε σχετική υγρασία 70%. Συγκεντρώσεις του όζοντος της τάξης του 0,1, 0,5 και 1 ppm έως και 360 λεπτά χρησιμοποιήθηκαν για την αδρανοποίηση των *E. coli* και *B. cereus*, ενώ συγκεντρώσεις όζοντος 1, 5, 7 και 9 ppm για 360 λεπτά χρησιμοποιήθηκαν για τη μεταχείριση των σπορίων του *B. cereus*. Τα *E. coli* και *B. cereus*, μειώθηκαν κατά 3,5 log αριθμούς σε συγκέντρωση όζοντος 1 ppm, για 360 λεπτά μεταχείρισης με όζον. Παρατηρήθηκε μείωση, μέχρι και 2 log στον αριθμό των σπορίων του *B. cereus*, σε συγκέντρωση όζοντος πάνω από 1 ppm, στο τέλος των 360 λεπτών του οζονισμού [7].

#### 4.6.3 Μεταβολές ζυμομυκήτων

Στην κατεργασία με αέριο όζον, ο συνολικός αριθμός των ζυμομυκήτων μειώθηκε κατά 0,16, 1,57 και 2,09 log CFU g<sup>-1</sup> μετά από 7,5, 15 και 30 λεπτά, αντίστοιχα. Η μείωση στον αριθμό των ζυμομυκήτων βρέθηκε στατιστικά σημαντική (P <0,05). Το νερό με όζον προκάλεσε μειώσεις 1,33 log αριθμούς στα 7,5 λεπτά και κανένας ζυμομύκητας δεν ανιχνεύθηκε μετά από 15 λεπτά. Συγκρίνοντας με το αέριο όζον, η κατεργασία με νερό με όζον ήταν πιο αποτελεσματική στη μείωση του αριθμού των ζυμομυκήτων. Οι διαφορές μεταξύ των δύο επεξεργασιών με όζον ήταν σημαντικές (P <0,05) [21].

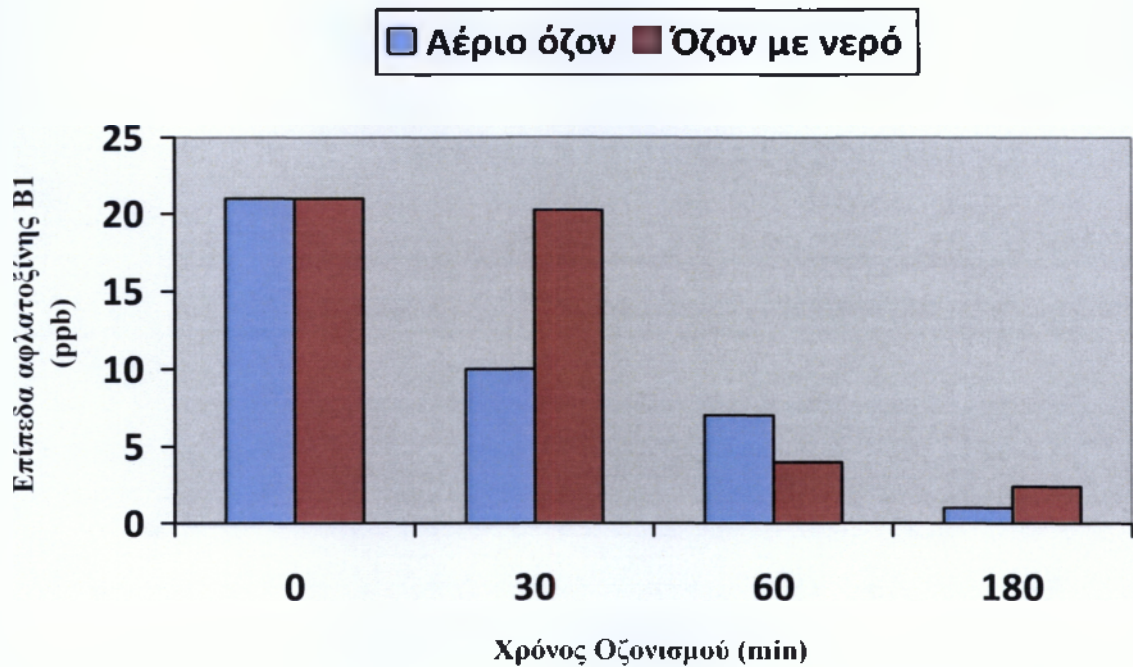
#### 4.6.4 Μεταβολές μυκήτων

Ο συνολικός αριθμός των μυκήτων μειώθηκε κατά 0,59 log CFU g<sup>-1</sup> σε 7,5 λεπτά με αέριο όζον, ενώ μια μείωση 1,73 log CFU g<sup>-1</sup> παρατηρήθηκε με το νερό με όζον. Και στις δύο κατεργασίες με όζον οι μύκητες αδρανοποιήθηκαν εντελώς στα 15 λεπτά και η μείωση στον αριθμό των μυκήτων βρέθηκε ότι ήταν στατιστικά σημαντική [21].

#### 4.6.5 Μεταβολές του επιπέδου της αφλατοξίνης B1

Η μέση ανάκτηση της αφλατοξίνης B1 διαπιστώθηκε ότι ήταν 82,44% (n=6). Κατά την ανάκτηση, τα επίπεδα αφλατοξίνης των δειγμάτων, υπολογίστηκαν ξανά. Οι επιδράσεις του αέριου όζοντος και του νερού με όζον σχετικά με το επίπεδο της AFB<sub>1</sub> φαίνεται στο Γράφημα 3 [21].





**Γράφημα 3.** Επίδραση των αερίων του όζοντος και του νερού με όζον στην υποβάθμιση της αφλατοξίνης B<sub>1</sub> σε τεχνητά μολυσμένα αποξηραμένα σύκα

Πηγή [21]

Μεταχείριση με αέριο όζον οδήγησε σε 48,77, 72,39 και 95,21% μείωση, κατά 30, 60 και 180 λεπτά, αντιστοίχως. Στα 30 λεπτά, άμεση μείωση παρατηρήθηκε στην περιεκτικότητα της AFB<sub>1</sub>, ενώ μια μικρή διακύμανση σημειώθηκε και κατά την επεξεργασία με νερό με όζον. Η στατιστική ανάλυση έδειξε ότι την ώρα της μεταχείρισης με το αέριο όζον η υποβάθμιση της αφλατοξίνης B<sub>1</sub> ήταν σημαντική ( $P < 0,05$ ). Στο τέλος των 180 λεπτών, το επίπεδο της AFB<sub>1</sub> μειώθηκε στα 1,01 ppb από 21 ppb [21]. Εφαρμόζοντας νερό με όζον, παρατηρήθηκε μείωση στην AFB<sub>1</sub> κατά 0,76%, 83,25% και 88,62% σε 30, 60 και 180 λεπτά, αντίστοιχα. Σύμφωνα με την αρχική τιμή, η μείωση της AFB<sub>1</sub> στα 30 λεπτά ήταν στατιστικά ασήμαντη. Η μείωση της αναλογίας της AFB<sub>1</sub> αυξήθηκε στα 60 λεπτά και αυτή η διαφορά διαπιστώθηκε ότι ήταν σημαντική ( $P < 0,05$ ). Ωστόσο, δεν υπήρξαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των χειρισμών με το όζον στα 60 και 180 λεπτά. Το επίπεδο της AFB<sub>1</sub> μειώθηκε σε 2,39 ppb από 21 ppb μετά από 180 λεπτά. Η επεξεργασία με τα αέρια του όζοντος ήταν πιο αποτελεσματική για τη μείωση της AFB<sub>1</sub>. Οι διαφορές μεταξύ των δύο κατεργασιών με όζον ήταν σημαντικές ( $P < 0,05$ ) [21]. Οι McKenzie et al. ανέφεραν ότι η αφλατοξίνη B<sub>1</sub> και η αφλατοξίνη G<sub>1</sub> είχαν ραγδαία



υποβάθμιση χρησιμοποιώντας 2% O<sub>3</sub>, ενώ οι αφλατοξίνες B<sub>2</sub> και G<sub>2</sub>, ήταν πιο ανθεκτικές στην οξείδωση και απαιτούνταν υψηλότερα επίπεδα O<sub>3</sub> [17].

Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας με νερό με όζον, τα *E. coli*, τα κολοβακτηρίδια, οι ζύμες και οι μύκητες, είχαν πλήρως αδρανοποιηθεί λαμβάνοντας υπόψη ότι περίπου μια μείωση 88% παρατηρήθηκε στον αριθμό των AMB στο τέλος των 30 λεπτών. Στην κατεργασία με όζον σε αέριο μορφή, τα *E. coli* και όλος ο πληθυσμός των μυκήτων είχαν καταστραφεί πλήρως. Οι *A. flavus* και *A. parasiticus*, οι οποίοι προκαλούν το σχηματισμό αφλατοξίνης, είχαν απομονωθεί από τα αποξηραμένα σύκα που δεν υπέστησαν τη διαδικασία με το όζον. Λόγω της αδρανοποίησης των μυκήτων στα αποξηραμένα σύκα, ο σχηματισμός της αφλατοξίνης μειώθηκε μετά τη διαδικασία οζονισμού [21]. Τα πειραματικά αποτελέσματα αυτής της έρευνας έδειξαν ότι η εφαρμογή των αερίων του όζοντος και του νερού με όζον είχε σημαντική επίδραση στην υποβάθμιση της AFB<sub>1</sub> σε μολυσμένα αποξηραμένα σύκα. Σε αυτή την έρευνα, οι οργανοληπτικές ιδιότητες των αποξηραμένων σύκων δεν εξετάστηκαν πριν και μετά τη διαδικασία του οζονισμού. Η αρχική εμφάνιση των αποξηραμένων σύκων διατηρήθηκε με δυσκολία, κατά τη διάρκεια του οζονισμού [21].

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι μολύνσεις με μυκοτοξίνες προκαλούν όχι μόνο σοβαρούς κινδύνους για την υγεία, αλλά και τεράστια οικονομικά προβλήματα σε πολλά προϊόντα, συμπεριλαμβανομένων των ξηρών σύκων. Τα σύκα αποτελούν ιδιαίτερα ευπρόσβλητα προϊόντα σε μολύνσεις με μύκητες. Παράγουν τοξίνες κατά τη διάρκεια της ξήρανσής τους στον οπωρώνα, την επεξεργασία και την περίοδο της αποθήκευσής τους. Είναι φανερό ότι η πρόληψη της μόλυνσης με μύκητες στα πρώιμα στάδια της παραγωγής είναι η καλύτερη λύση, αλλά γενικά αυτό είναι δύσκολο να επιτευχθεί λόγω των φυσικών συνθηκών.

Η συγκομιδή με τα χέρια και η ηλιακή τεχνητή αποξήρανση, είναι οι πιο αποτελεσματικές προσεγγίσεις για τη μείωση μολύνσεων από μύκητες και ζύμες. Δυστυχώς ο αριθμός των δειγμάτων που αναλύθηκε για μυκοτοξίνες δεν ήταν αρκετά υψηλός ώστε να δείξει ένα στατιστικό σημαντικό πρότυπο μεταξύ των διαφόρων τεχνικών συγκομιδής. Εκτός από τις τεχνολογικές μεθόδους, τις ορθές γεωργικές πρακτικές και τις ορθές πρακτικές υγιεινής πρέπει να εφαρμόζονται και αναλύσεις επικινδυνότητας στα κρίσιμα σημεία ελέγχου (HACCP).

Τα τελευταία χρόνια έχει αρχίσει να αξιολογείται ερευνητικά αλλά και να εφαρμόζεται σε εμπορικό επίπεδο η χρήση του όζοντος, είτε ως απολυμαντικό είτε για την αναστολή αύξησης των μυκήτων, που προκαλούν μετασυλλεκτικές σήψεις ή ακόμη και για τη διάσπαση των υπολειμμάτων των φυτοπροστατευτικών ουσιών. Το όζον 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. Το όζον από άποψη διαλυτότητας και δραστηριότητας στο νερό αποτελεί χρήσιμο εργαλείο στη βιομηχανία τροφίμων, ως εναλλακτικό της χρήσης ενώσεων χλωρίου, για την αποστείρωση του εξοπλισμού και την απολύμανση των τροφίμων (απολυμαντικό και αποστειρωτικό).

Για την αντιμετώπιση των μετασυλλεκτικών ασθενειών κατά τη συντήρηση των σύκων εφαρμόζεται η διαδικασία του οζονισμού. Μία μέθοδος φιλική για τον καταναλωτή και το περιβάλλον. Θα χρειαστούν όμως περαιτέρω έρευνες για να προσδιορισθούν οι επιδράσεις του όζοντος στις οργανοληπτικές ιδιότητες και τη θρεπτική αξία των αποξηραμένων σύκων, καθώς επίσης και τα προϊόντα αποικοδόμησης των αφλατοξινών. Κατά συνέπεια, το νερό με όζον μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη διαδικασία πλυσίματος ή στο να δώσει ένα

σχήμα στο σύκο πριν από τη συσκευασία στη μονάδα μεταποίησης. Εκτός αυτού, το αέριο όζον μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αποθήκες για τη διατήρηση των αποξηραμένων σύκων από την ανεπιθύμητη ανάπτυξη μικροβίων, το σχηματισμό αφλατοξίνης και ζημιές από παράσιτα. Επιπλέον, αντιφατικά αποτελέσματα έχουν αναφερθεί στο παρελθόν σχετικά με τις επιπτώσεις του όζοντος υποδεικνύοντας ότι η αποτελεσματικότητα του όζοντος πρέπει να εκτιμάται χωριστά για κάθε προϊόν. Η αποτελεσματικότητα του όζοντος στην αντιμετώπιση των σήψεων επηρεάζεται από το είδος του παθογόνου και του συντηρούμενου φρούτου ή λαχανικού, τη θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία συντήρησης. Γι' αυτό είναι απαραίτητο να ερευνηθούν και να προσδιοριστούν οι άριστες συνθήκες εφαρμογής (διάρκεια εφαρμογής και συγκέντρωση) για κάθε προϊόν ώστε να είναι αποτελεσματικό και ταυτόχρονα να μην υποβαθμίζει την ποιότητα των προϊόντων.

Το σημαντικό κόστος λειτουργίας της παραγωγής του όζοντος είναι η ηλεκτρική ενέργεια. Ακόμη και με δεδομένο αυτό το γεγονός, το όζον μπορεί να είναι και είναι συχνά πιο αποδοτικό οικονομικά από ότι εναλλακτικές τεχνικές επεξεργασίας. Ο οζονισμός βρέθηκε να είναι αποτελεσματικός, ιδίως όσον αφορά τη μείωση των βλαστικών κυττάρων στον τομέα των αποξηραμένων σύκων και μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος για την απολύμανση των αποξηραμένων σύκων.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] <http://el.wikipedia.org/wiki/Συκιά>

Τελευταία επίσκεψη 15/3/2013

[2] <http://www.livepedia.gr/index.php/Συκιά>

Τελευταία επίσκεψη 15/3/2013

[3] Gilbert, J., Senyuva, H. (2008). Fungal and mycotoxin contamination of dried figs – a review. *Mycotoxins* Vol. 58, 2.

[4] Flaishman, M. A., Rodov, V., Stover, E. (2008). The Fig: Botany, Horticulture and Breeding. *Horticultural Reviews* 34, 113-196.

[5] Παγκρήτια Συνεταιριστική Τράπεζα. (2009). Παγκρήτια αγρονέα. Τεύχος 15.

[6] Codex Alimentarius Commission. (2007). Discussion paper on aflatoxin in dried figs. February 2007.

[7] Akbas, M. Y., Ozdemirb, M. (2008). Application of gaseous ozone to control populations of *Escherichia coli*, *Bacillus cereus* and *Bacillus cereus* spores in dried figs. *Food Microbiology* 25, 386-391.

[8] Δερμεσονλούογλου, Ε., Ταούκης, Π. Μελέτη οσμωτικής αφυδάτωσης φυτικών ιστών.

<http://ecourses.dnnet.ntua.gr/fsr/9924/fvlladio%20ergasthrioy.doc>

Τελευταία επίσκεψη 15/03/2013.

[9] Karathanos, V. T., Belessiotis, V. G. (1997). Sun and Artificial Air Drying Kinetics of some Agricultural Products. *Journal of Food Engineering* 31, 35–46.

[10] Shephard, G. S. (2008). Determination of mycotoxins in human foods. *Chemical Society Reviews* 37, 2468.

[11] <http://foodsafety.pblogs.gr/2008/09/mykotoxines.html>

Τελευταία επίσκεψη 15/3/2013

[12] Inan, F., Pala, M., Doymaz, I. (2007). Use of ozone in detoxification of aflatoxin B<sub>1</sub> in red peper. *Journal of Stored Products Research* 43, 425-429.

[13] Reddy, K. R. N., Abbas, H. K., Abel, C. A., Shier, W. T., Oliveira, C. A. F., Raghavender, C. R. (2009). Mycotoxin contamination of commercially important agricultural commodities. *Review article. Toxin Reviews* 28 (2–3), 154–168.

[14] Τσιτσιγιάννης, Δ. Ι. (2008). Μυκοτοξίνες: Ένας σημαντικός παράγοντας στην παραγωγή ασφαλών και ποιοτικών τροφίμων. Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Επιστήμης Φυτικής Παραγωγής, Εργαστήριο Φυτοπαθολογίας. Ελληνική φυτοπαθολογική εταιρεία. 14<sup>ο</sup> Πανελλήνιο φυτοπαθολογικό συνέδριο.

[15] Van Egmond, H. P. (2004). Natural toxins: risks, regulations and the analytical situation in Europe. *Review. Analytical and Bioanalytical Chemistry* 378, 1152-1160.

[16] <http://www.ansci.cornell.edu/plants/toxicagents/aflatoxin/aflatoxin.html>

Τελευταία επίσκεψη 15/3/2013

[17] [http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem\\_aflatoxins.htm](http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_aflatoxins.htm)

Τελευταία επίσκεψη 15/3/2013

[18] Karaca , H., Velioglu, Y. S., Nas, S. (2010). Mycotoxins: contamination of dried fruits and degradation by ozone. *Review article. Toxin Reviews* 29 (2), 51-59.

[19] Raters, M., Matissek, R. (2008). Thermal stability of aflatoxin B<sub>1</sub> and ochratoxin A. *Mycotoxin Research* 24, (3), 130–134.

[20] Truckcess, M. W., Scott, P. M. (2008). Mycotoxins in botanicals and dried fruits: A review. *Food Additives and Contaminants*, 25 (2), 181–192.

[21] Zorlugenc, B., Zorlugenc, F. K., Oztekin, S., Evliya, I. B. (2008). The influence of gaseous ozone and ozonated water on microbial flora and degradation of aflatoxin B<sub>1</sub> in dried figs. *Food and Chemical Toxicology* 46, 3593-3597.

[22] Hwang, E., Cash, N. (2003). Control of Pesticides Residues by oxidizing agents to ensure food safety. *Food Science Biotechnology* 12, 581-587.



[23] Xu, A. (1999). Use of ozone to improve safety of fresh fruits and vegetables. *Food Technology* 53, 58-62.

[24] <http://el.wikipedia.org/wiki/Οζόν>

Τελευταία επίσκεψη 15/3/2013

[25] [http://www.ozoneapplications.com/info/ozone\\_msd.htm](http://www.ozoneapplications.com/info/ozone_msd.htm)

Τελευταία επίσκεψη 15/3/2013

[26] Langlais, B., Reckhow, D.A., Brink, D.R. (1991). Ozone in Water Treatment: *Application and Engineering* (Cooperative Research Report) (Ebook).

[27] Greenwood, N. N., Earnshaw, A. (1984). Chemistry of the Elements. Pergamon Press.p. 707-712.

[28] Wiberg, E., Wiberg, N., Holleman, A.F. (2002). Inorganic Chemistry. *Academic Press*. p. 482.

[29] [http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem\\_ozone.htm](http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_ozone.htm)

Τελευταία επίσκεψη 15/3/2013

[30] Frazier, W.C., Westhoff, D.C. (1988). Food Microbiology 4<sup>th</sup> edition. McGraw-Hill Book Company. New York, USA.

[31] Heperkan, D., Moretti, A., Dikmen, C. D., Logrieco, A. F. (2012). Toxigenic fungi and mycotoxin associated with figs in the Mediterranean area, Review. *Phytopathologia Mediterranea* 51, 1, 119-130.

[32] <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:2006R1881:20080723:EL:PDF>

Τελευταία επίσκεψη 15/3/2013

[33] <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1999:187:0027:0031:EL:PDF>

Τελευταία επίσκεψη 15/3/2013

[34][http://eur-](http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:070:0012:01:EL:HTML)

[lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:070:0012:01:EL:HTML](http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:070:0012:01:EL:HTML)

Τελευταία επίσκεψη 15/3/2013

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

### ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΑΠΟΞΗΡΑΜΕΝΩΝ ΣΥΚΩΝ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΗΝ ΕΥΡΩΠΑΙΚΗ ΕΝΩΣΗ

**Μέγιστα επιτρεπτά όρια αφλατοξινών στα αποξηραμένα σύκα σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Ένωση.**

Κανονισμός Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου (ΕΚ) αριθ. 1881 / 2006 της Επιτροπής, της 19ης Δεκεμβρίου 2006, για καθορισμό μέγιστων επιτρεπτών επιπέδων για ορισμένες ουσίες οι οποίες επιμολύνουν τα τρόφιμα [32].

Τα ξηρά φρούτα που υφίστανται κατεργασία διαλογής ή άλλη φυσική κατεργασία πριν από την κατανάλωση από τον άνθρωπο ή τη χρήση ως συστατικά σε τρόφιμα, έχουν μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα (μg/kg) αφλατοξίνης B<sub>1</sub> 5 και άθροισμα αφλατοξινών B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, G<sub>1</sub> και G<sub>2</sub> 10 [32].

Τα ξηρά φρούτα και μεταποιημένα προϊόντα τους, που προορίζονται για άμεση κατανάλωση από τον άνθρωπο ή για χρήση ως συστατικά σε τρόφιμα, έχουν μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα (μg/kg) αφλατοξίνης B<sub>1</sub> 2 και άθροισμα αφλατοξινών B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, G<sub>1</sub> και G<sub>2</sub> 4 [32].

Τα ξηρά φρούτα που δεν συμμορφώνονται προς τα κατάλληλα μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα αφλατοξινών μπορούν να διατίθεται στην αγορά, με την προϋπόθεση ότι τα εν λόγω τρόφιμα:

- α) δεν προορίζονται για άμεση κατανάλωση από τον άνθρωπο ή για χρήση ως συστατικά τροφίμων
- β) συμμορφώνονται προς τα κατάλληλα μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα
- γ) υποβάλλονται σε κατεργασία διαλογής ή σε άλλες φυσικές μεθόδους κατεργασίας και ότι, μετά την κατεργασία αυτή, δεν υπάρχει υπέρβαση των μέγιστων επιτρεπτών επιπέδων και η εν λόγω κατεργασία δεν δημιουργεί άλλα επιβλαβή κατάλοιπα

δ) επισημαίνονται ευκρινώς, με αναγραφή της χρήσης για την οποία προορίζονται και φέρουν την ένδειξη «προϊόν προοριζόμενο να υποστεί κατεργασία διαλογής ή άλλη φυσική κατεργασία προκειμένου να μειωθεί το επίπεδο επιμόλυνσης από αφλατοξίνες πριν από κάθε κατανάλωση από τον άνθρωπο ή χρήση ως συστατικό των τροφίμων». Η ένδειξη αυτή περιλαμβάνεται στην επισήμανση κάθε επιμέρους σακούλας, κιβωτίου κ. λ. π. ή στο πρωτότυπο έγγραφο που τα συνοδεύει. Ο κωδικός αναγνώρισης φορτίου / παρτίδας σημειώνεται ανεξίτηλα σε κάθε επιμέρους σακούλα, κιβώτιο κ. λπ. του φορτίου και στο πρωτότυπο του συνοδευτικού εγγράφου [32].

### **Τα χαρακτηριστικά των ξηρών σύκων σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Ένωση**

Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1573 / 1999 της επιτροπής της 19ης Ιουλίου 1999 για λεπτομέρειες εφαρμογής του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 2201 / 96 του Συμβουλίου όσον αφορά τα χαρακτηριστικά των ξηρών σύκων που επωφελούνται του καθεστώτος ενίσχυσης στην παραγωγή [33].

### **Χαρακτηριστικά των ανεπεξέργαστων σύκων**

#### **Ορισμός**

Τα ανεπεξέργαστα ξηρά σύκα πρέπει να προέρχονται από κατά φυσικό τρόπο αποξηραθέντες ώριμους καρπούς των ποικιλιών του *Ficus carica domestica* L [33].

#### **Ελάχιστες απαιτήσεις και ανοχές**

Τα ανεπεξέργαστα ξηρά σύκα πρέπει:

- να έχουν μέγιστη περιεκτικότητα σε υγρασία 24%,
- να έχουν ελάχιστο μέγεθος 136 καρποί / kg για τις μικρόκαρπες ποικιλίες και 116 καρποί / kg για τις άλλες ποικιλίες
- να έχουν λεπτό φλοιό και σάρκα μελιτώδους υφής,
- να έχουν σχετικά ομοιόμορφο χρώμα,
- να είναι καθαρά και σχεδόν απαλλαγμένα από ξένες ύλες.

Σε κάθε παρτίδα οι ακόλουθες ανοχές γίνονται αποδεκτές:

- 30% κατ' αριθμό ή κατά βάρος ξηρά σύκα που έχουν υποστεί εσωτερικές ή εξωτερικές βλάβες οφειλόμενες σε οποιαδήποτε αιτία, από τα οποία το πολύ 18% ξηρά σύκα προσβεβλημένα από έντομα,
- 3% κατ' αριθμό ή κατά βάρος ξηρά σύκα ακατάλληλα για επεξεργασία [33].

### **Χαρακτηριστικά των ξηρών σύκων**

#### **Ορισμός**

Τα ξηρά σύκα πρέπει να προέρχονται από κατά φυσικό τρόπο αποξηρανθέντες ώριμους καρπούς των ποικιλιών του *Ficus carica domestica* L [33].

#### **Ελάχιστες απαιτήσεις και ανοχές**

Τα ξηρά σύκα πρέπει:

- να έχουν μέγιστη περιεκτικότητα σε υγρασία 24%,
- να έχουν ελάχιστο μέγεθος 136 καρποί / kg, για τις μικρόκαρπες ποικιλίες και 116 καρποί / kg, για τις άλλες ποικιλίες,
- να έχουν λεπτό φλοιό και σάρκα μελιτώδους υφής,
- να έχουν σχετικά ομοιόμορφο χρώμα,
- να είναι καθαρά και σχεδόν απαλλαγμένα από ξένες ύλες.

Σε κάθε παρτίδα οι ακόλουθες ανοχές γίνονται αποδεκτές:

- 25% κατ' αριθμό ή κατά βάρος ξηρά σύκα που έχουν υποστεί εσωτερικές ή εξωτερικές βλάβες οφειλόμενες σε οποιαδήποτε αιτία, από τα οποία το πολύ 15% ξηρά σύκα προσβεβλημένα από έντομα [33].

### **Χαρακτηριστικά της πάστας σύκων**

#### **Ορισμός και ελάχιστες απαιτήσεις**



Η πάστα σύκων λαμβάνεται από ανεπεξέργαστα ξηρά σύκα που ανταποκρίνονται στα χαρακτηριστικά των ανεπεξέργαστων σύκων εξαιρέσει του μεγέθους που δύναται να είναι μικρότερο. Τα ανεπεξέργαστα ξηρά σύκα που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή της πάστας πρέπει να έχουν πλυθεί με ζεστό νερό και να έχουν ξηρανθεί με ζεστό αέρα. Πρέπει να έχουν ανώτατο ποσοστό υγρασίας 24% [33].

#### **Μέθοδοι δειγματοληψίας για τον επίσημο έλεγχο μυκοτοξινών στα ξηρά σύκα.**

Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 401/2006 της επιτροπής της 23ης Φεβρουαρίου 2006 για τον καθορισμό μεθόδων δειγματοληψίας και ανάλυσης για τον επίσημο έλεγχο των επιπέδων μυκοτοξινών στα τρόφιμα [34].

#### **Μέθοδος δειγματοληψίας για τα ξηρά σύκα**

Αυτή η μέθοδος δειγματοληψίας εφαρμόζεται κατά τον επίσημο έλεγχο των μέγιστων επιπέδων που έχουν καθιερωθεί για την αφλατοξίνη Β<sub>1</sub> και τις συνολικές αφλατοξίνες στα ξηρά σύκα [34].

#### **Βάρος του στοιχειώδους δείγματος**

Το βάρος του στοιχειώδους δείγματος είναι περίπου 300 γραμμάρια. Σε περίπτωση παρτίδων σε συσκευασίες λιανικής πώλησης, το βάρος του στοιχειώδους δείγματος εξαρτάται από το βάρος του συσκευασμένου προϊόντος λιανικής πώλησης. Ως εκ τούτου, σε περίπτωση συσκευασμένου προϊόντος λιανικής πώλησης που ζυγίζει περισσότερο από 300 γραμμάρια, τα συνολικά δείγματα ζυγίζουν περισσότερο από 30 kg. Εάν το βάρος ενός μεμονωμένου συσκευασμένου προϊόντος λιανικής πώλησης είναι πολύ μεγαλύτερο από 300 γραμμάρια, τότε λαμβάνονται 300 γραμμάρια στοιχειώδους δείγματος από κάθε τέτοιο μεμονωμένο συσκευασμένο προϊόν. Αυτό μπορεί να γίνει είτε όταν λαμβάνεται το δείγμα είτε στο εργαστήριο. Ωστόσο, σε περιπτώσεις κατά τις οποίες αυτή η μέθοδος δειγματοληψίας θα οδηγούσε σε απαράδεκτες εμπορικές επιπτώσεις που θα προέκυπταν από ζημίες στην παρτίδα (λόγω της μορφής της συσκευασίας, του μέσου μεταφοράς κ.λπ.), μπορεί να εφαρμοστεί εναλλακτική μέθοδος δειγματοληψίας. Για παράδειγμα, σε περίπτωση που ένα προϊόν υψηλής αξίας διατίθεται στην αγορά σε συσκευασίες λιανικής των 500 γραμμαρίων ή του 1 kg, το συνολικό δείγμα μπορεί να ληφθεί με τη συνάθροιση ορισμένων στοιχειωδών δειγμάτων, ο αριθμός των οποίων είναι μικρότερος από τον

αριθμό που αναφέρεται στους Πίνακες 1 και 2 υπό την προϋπόθεση ότι το βάρος του συνολικού δείγματος αντιστοιχεί στο απαιτούμενο βάρος του συνολικού δείγματος που αναφέρεται στους Πίνακες 1 και 2. Όταν η λιανική συσκευασία ζυγίζει λιγότερο από 300 γραμμάρια και εάν η διαφορά δεν είναι πολύ μεγάλη, μια τέτοια επιμέρους συσκευασία εκλαμβάνεται ως ένα στοιχειώδες δείγμα, έτσι ώστε το συνολικό δείγμα να ζυγίζει λιγότερο από 30 kg. Εάν το βάρος της λιανικής συσκευασίας είναι πολύ μικρότερο των 300 γραμμαρίων, ένα στοιχειώδες δείγμα αποτελείται από δύο ή περισσότερες λιανικές συσκευασίες, έτσι ώστε τα 300 γραμμάρια να προσεγγίζονται όσο το δυνατόν περισσότερο [34].

**Πίνακας 1.** Γενική επισκόπηση της μεθόδου δειγματοληψίας για τα ξηρά σύκα. Υποδιαίρεση των παρτίδων σε υποπαρτίδες σε συνάρτηση με το προϊόν και το βάρος της παρτίδας.

Βάρος παρτίδας (τόνοι)	Βάρος ή αριθμός υποπαρτίδων	Αριθμός στοιχειωδών δειγμάτων	Βάρος συνολικού δείγματος (σε kg)
$\geq 15$	15 - 30 τόνοι	100	30
$< 15$	—	10 - 100	$\leq 30$

Πηγή [34]

**Μέθοδος δειγματοληψίας για τα ξηρά σύκα (παρτίδες  $\geq 15$  τόνους)**

- Υπό την προϋπόθεση ότι μια υποπαρτίδα μπορεί υλικά να διαχωρίζεται, κάθε παρτίδα πρέπει να υποδιαιρείται σε υποπαρτίδες. Δεδομένου ότι το βάρος των παρτίδων δεν αποτελεί πάντα ακριβές πολλαπλάσιο του βάρους των υποπαρτίδων, το βάρος των υποπαρτίδων ενδέχεται να υπερβαίνει το αναφερόμενο βάρος κατά ποσοστό έως 20%.

- Κάθε υποπαρτίδα πρέπει να αποτελεί αντικείμενο ξεχωριστής δειγματοληψίας.
- Αριθμός στοιχειωδών δειγμάτων: 100.
- Βάρος του συνολικού δείγματος = 30 kg, τα οποία πρέπει να αναμιχθούν και να υποδιαιρεθούν σε τρία ίσα εργαστηριακά δείγματα των 10 kg πριν από τη σύνθλιψη.
- Κάθε εργαστηριακό δείγμα 10 kg πρέπει να συνθλίβεται χωριστά σε λεπτομερή σωματίδια και να αναμειγνύεται επιμελώς προκειμένου να εξασφαλίζεται η πλήρης ομογενοποίησή του.
- Αν δεν είναι δυνατή η εφαρμογή της μεθόδου δειγματοληψίας που περιγράφεται ανωτέρω λόγω των εμπορικών επιπτώσεων που θα προέκυπταν από ζημία της παρτίδας (λόγω της μορφής συσκευασίας, του μέσου μεταφοράς κ.λπ.), μπορεί να εφαρμόζεται εναλλακτική μέθοδος δειγματοληψίας, υπό τον όρο ότι είναι όσο το δυνατόν περισσότερο αντιπροσωπευτική και ότι περιγράφεται και τεκμηριώνεται πλήρως [34].

#### **Μέθοδος δειγματοληψίας για τα ξηρά σύκα (παρτίδες < 15 τόνους)**

Ο αριθμός των στοιχειωδών δειγμάτων που πρέπει να λαμβάνονται εξαρτάται από το βάρος της παρτίδας, με ελάχιστο το 10 και μέγιστο το 100. Τα στοιχεία του πίνακα 6 που ακολουθεί μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό του αριθμού των στοιχειωδών δειγμάτων που πρέπει να λαμβάνονται και την επακόλουθη διαίρεση του συνολικού δείγματος [34].

**Πίνακας 2.** Προσδιορισμός αριθμού στοιχειωδών δειγμάτων που πρέπει να λαμβάνονται και επακόλουθη διαίρεση του συνολικού δείγματος.

Βάρος παρτίδας (τόνοι)	Αριθμός στοιχειωδών δειγμάτων	Βάρος συνολικού δείγματος (σε kg) (στην περίπτωση συσκευασμένων προϊόντων λιανικής πώλησης, το βάρος του συνολικού δείγματος μπορεί να αποκλίνει)	Αριθμός εργαστηριακών δειγμάτων από το συνολικό δείγμα
$\leq 0,1$	10	3	1 (καμία υποδιαίρεση)
$> 0,1 - \leq 0,2$	15	4,5	1 (καμία υποδιαίρεση)
$> 0,2 - \leq 0,5$	20	6	1 (καμία υποδιαίρεση)
$> 0,5 - \leq 1$	30	9 (– < 12 kg)	1 (καμία υποδιαίρεση)
$> 1 - \leq 2$	40	12	2
$> 2 - \leq 5$	60	18 (– < 24 kg)	2
$> 5 - \leq 10$	80	24	3
$> 10 - \leq 15$	100	30	3

Πηγή [34]

- Βάρος του συνολικού δείγματος  $\leq 30$  kg, τα οποία πρέπει να αναμειχθούν και να υποδιαιρεθούν σε τρία ίσα εργαστηριακά δείγματα των  $\leq 10$  kg πριν από τη σύνθλιψη ( η διαίρεση αυτή σε τρία εργαστηριακά δείγματα δεν είναι αναγκαία στην περίπτωση των ξηρών σύκων που προορίζονται να υποστούν διαλογή ή άλλες φυσικές επεξεργασίες καθώς και στην περίπτωση που υπάρχει διαθέσιμος εξοπλισμός, ο οποίος είναι σε θέση να ομογενοποιήσει δείγμα έως και 30 kg ). Σε

περιπτώσεις κατά τις οποίες το βάρος του συνολικού δείγματος είναι μικρότερο από 30 kg, το συνολικό δείγμα πρέπει να διαιρεθεί σε εργαστηριακά δείγματα σύμφωνα με την ακόλουθη κατάταξη:

- < 12 kg: καμία υποδιαίρεση σε εργαστηριακά δείγματα
- $\geq 12$  - < 24 kg: υποδιαίρεση σε δύο εργαστηριακά δείγματα
- $\geq 24$  kg: υποδιαίρεση σε τρία εργαστηριακά δείγματα.
- Κάθε εργαστηριακό δείγμα πρέπει να συνθλίβεται χωριστά σε λεπτομερή σωματίδια και να αναμειγνύεται επιμελώς προκειμένου να εξασφαλίζεται η πλήρης ομογενοποίησή του.
- Αν δεν είναι δυνατή η εφαρμογή της μεθόδου δειγματοληψίας που περιγράφεται ανωτέρω λόγω των απαράδεκτων εμπορικών επιπτώσεων που θα προέκυπταν από ζημία της παρτίδας (λόγω της μορφής συσκευασίας, του μέσου μεταφοράς κ.λπ.), μπορεί να εφαρμόζεται εναλλακτική μέθοδος δειγματοληψίας, υπό τον όρο ότι είναι όσο το δυνατόν περισσότερο αντιπροσωπευτική και ότι περιγράφεται και τεκμηριώνεται πλήρως [34].