

TESIS DOCTORAL



UCAM

UNIVERSIDAD CATÓLICA
DE MURCIA

ESCUELA INTERNACIONAL DE DOCTORADO

Programa de Doctorado de Ciencias de la Salud

Evaluación de la eficacia de la combinación de permanganato potásico y radiación UV-C en la conservación de frutos climatéricos y su impacto en la calidad sensorial y la reducción de pérdidas postcosecha

Autor:

Ramiro Alonso Salinas

Directores:

Dr. D. José Ramón Acosta Motos

Dr. D. Santiago López-Miranda González

Murcia, mes de mayo de 2023

TESIS DOCTORAL



UCAM

UNIVERSIDAD CATÓLICA
DE MURCIA

ESCUELA INTERNACIONAL DE DOCTORADO

Programa de Doctorado de Ciencias de la Salud

Evaluación de la eficacia de la combinación de permanganato potásico y radiación UV-C en la conservación de frutos climatéricos y su impacto en la calidad sensorial y la reducción de pérdidas postcosecha

Autor:

Ramiro Alonso Salinas

Directores:

Dr. D. José Ramón Acosta Motos

Dr. D. Santiago López-Miranda González

Murcia, mes de mayo de 2023



AUTORIZACIÓN DEL DIRECTOR DE LA TESIS PARA SU PRESENTACIÓN

El Dr. D. José Ramón Acosta Motos y el Dr. D. Santiago López-Miranda González como Directores de la Tesis Doctoral titulada “Evaluación de la eficacia de la combinación de permanganato potásico y radiación UV-C en la conservación de frutos climatéricos y su impacto en la calidad sensorial y la reducción de pérdidas postcosecha” realizada por D. Ramiro Alonso Salinas en el Programa de Doctorado de Ciencias de la Salud, **autoriza su presentación a trámite** dado que reúne las condiciones necesarias para su defensa.

Lo que firmo, para dar cumplimiento al Real Decreto 99/2011 de 28 de enero, en Murcia a 26 de mayo de 2023.

Dr. D. José Ramón Acosta Motos

Dr. D. Santiago López-Miranda González

RESUMEN

Introducción: El etileno es una hormona vegetal producida de forma mayoritaria por los frutos climatéricos, lo que favorece su maduración. Sin embargo, aunque en momentos puntuales del desarrollo de los vegetales puede llegar a tener un efecto positivo, como puede ser el de favorecer el crecimiento de los frutos antes de la recolección, durante la postcosecha y especialmente durante el almacenamiento, esta hormona se acumula y provoca la aceleración de los procesos de degradación relacionados con la maduración. La mayoría de estos procesos son perjudiciales para toda la línea de comercialización de frutas, como es la pérdida de peso, de calibre, de firmeza, de compuestos bioactivos y de calidad organoléptica. Durante las últimas dos décadas se han diseñado diversos sistemas de eliminación o inactivación de etileno para solventar este problema. Entre ellos destaca el empleo de permanganato de potasio (KMnO_4) por su elevada eficiencia a la hora de eliminar el etileno y su coste reducido. Concretamente, esta molécula consigue oxidar el etileno a CO_2 y agua. También se han desarrollado diversas estrategias para mejorar el contacto entre el permanganato de potasio y el etileno, como es la combinación con sustancias adsorbentes y absorbentes que permitan aumentar la superficie de contacto entre el permanganato y el etileno. Actualmente, las investigaciones continúan en la línea de desarrollar y perfeccionar métodos que consigan la mínima concentración de etileno en los ambientes de conservación, transporte y venta de frutas.

Objetivos: El principal objetivo de la presente Tesis ha sido evaluar la aplicación de un sistema de eliminación de etileno, proporcionado por la empresa KEEPCOOL y basado en la combinación de permanganato de potasio y radiación UV-C, sobre productos vegetales de interés para el sector hortofrutícola. Los productos seleccionados fueron el melocotón, la pera, el tomate, el albaricoque, ciertas plantas aromáticas y el brócoli. Se simularon situaciones de almacenamiento en las que se puso a prueba el sistema de eliminación de etileno a diferentes temperaturas, y se evaluó la calidad de los frutos tratados. Se analizó la composición de gases de la atmósfera de conservación, y se determinó la calidad de las frutas y verduras almacenadas mediante parámetros físicos y bioquímicos,

presencia de compuestos volátiles, así como la calidad organoléptica a lo largo de todo el periodo de almacenamiento.

Resultados: El sistema de eliminación de etileno mostró una elevada eficacia para reducir la concentración de etileno en la atmósfera de conservación, obteniendo concentraciones de esta hormona cercanas a 0 ppm. Como consecuencia de estos datos se observó que, en los tratamientos en los que aplicó el sistema de eliminación de etileno, se retrasó la degradación relacionada con los procesos de maduración. Desde un punto de vista fisicoquímico, los frutos tratados redujeron la pérdida de peso y mantuvieron más estables los valores de calibre, firmeza, acidez total y pH, mientras que evitaron el incremento del contenido en sólidos solubles y en el índice de maduración. Desde el punto de vista bioactivo, los frutos mantuvieron en gran medida la capacidad antioxidante total, incluyendo la concentración de ácido ascórbico y el contenido total en fenoles. En los análisis sensoriales se observó que los frutos conservados con el sistema de eliminación de etileno presentaban mejores calificaciones por parte de los expertos y mayor presencia de compuestos volátiles relacionados con productos de menor madurez o más jóvenes. También se llevó a cabo ensayos para evaluar el efecto del sistema de eliminación de etileno en situaciones de combinación de diferentes frutas/verduras. En este sentido, cuando se estudió el almacenamiento conjunto de brócoli (sensible al etileno) y tomate (productor de etileno), se observó que la calidad del brócoli almacenado con tomate se veía muy poco afectada cuando se trataba con el sistema de eliminación de etileno, evitando con ello su rechazo en el punto de destino y haciendo posible su transporte combinado.

Conclusiones: El sistema de eliminación de etileno aplicado fue notablemente eficaz a la hora de retirar el etileno producido de forma natural por los frutos, eliminando hasta el 90 % del etileno presente. Como consecuencia, permitió mantener durante más tiempo las características de la fruta, en relación al control, que se deterioró más rápidamente. Tanto en los análisis fisicoquímicos, bioquímicos, como sensoriales y aromáticos se observó que la degradación de las características iniciales se retrasó. Esto sugiere un aumento de la vida útil manteniendo la calidad del producto.

PALABRAS CLAVE

Acidez total; Ácido ascórbico; Análisis fisicoquímico; Análisis sensorial; Brócoli; Capacidad antioxidante; Compuestos fenólicos; Compuestos volátiles; Contenido en sólidos solubles; Conservación; Etileno; Firmeza; Frutas climatéricas; Índice de madurez; KMnO_4 ; Maduración; Melocotón; ORAC; Pera; Peso; pH; Temperatura; TiO_2 ; Tomate; UV-C; Vida útil.

ABSTRACT

Introduction: Ethylene is a plant hormone primarily produced by climacteric fruits, which promotes their ripening. However, although it can have a positive effect at specific stages of plant development, such as promoting fruit growth before harvesting, during post-harvest and especially during storage, this hormone accumulates and accelerates degradation processes associated with ripening. Most of these processes are detrimental to the entire fruit marketing chain, including weight loss, size reduction, loss of firmness, loss of bioactive compounds, and deterioration of organoleptic quality. Over the past two decades, various systems for the removal or inactivation of ethylene have been designed to address this problem. Among them, the use of potassium permanganate (KMnO_4) stands out for its high efficiency in ethylene removal and its low cost. Specifically, this molecule oxidizes ethylene into CO_2 and water. Several strategies have also been developed to improve the contact between potassium permanganate and ethylene, such as combining it with adsorbent and absorbent substances to increase the contact surface area between the permanganate and ethylene. Currently, research continues to focus on developing and refining methods to achieve the lowest possible concentration of ethylene in fruit preservation, transportation, and sales environments.

Objectives: The main objective of this Thesis has been to evaluate the application of an ethylene removal system provided by KEEPCOOL company, based on the combination of potassium permanganate and UV-C radiation, on vegetable

products of interest to the horticultural sector. The selected products were peaches, pears, tomatoes, apricots, certain aromatic plants, and broccoli. Storage situations were simulated to test the ethylene removal system at different temperatures, and the quality of the treated fruits was evaluated. The composition of the storage atmosphere gases was analysed, and the quality of the stored fruits and vegetables was determined through physical and biochemical parameters, presence of volatile compounds, as well as the organoleptic quality throughout the entire storage period.

Results: The ethylene removal system showed high efficacy in reducing the ethylene concentration in the storage atmosphere, achieving hormone concentrations close to 0 ppm. As a result of these data, it was observed that in treatments where the ethylene removal system was applied, degradation related to ripening processes was delayed. From a physicochemical perspective, the treated fruits experienced reduced weight loss and maintained more stable values of size, firmness, total acidity, and pH, while preventing an increase in soluble solids content and ripening index. From a bioactive standpoint, the fruits largely maintained their total antioxidant capacity, including concentrations of ascorbic acid and total phenols. Sensory analyses revealed that fruits preserved with the ethylene removal system received better ratings from experts and exhibited a greater presence of volatile compounds associated with less mature or younger products. Additionally, experiments were conducted to evaluate the effect of the ethylene removal system in situations involving the combination of different fruits/vegetables. In this regard, when the joint storage of broccoli (ethylene-sensitive) and tomato (ethylene producer) was studied, it was observed that the quality of broccoli stored with tomatoes was minimally affected when treated with the ethylene removal system. This prevented its rejection at the destination point and made combined transportation possible.

Conclusions: The applied ethylene removal system was remarkably effective in removing naturally produced ethylene from the fruits, eliminating up to 90% of the present ethylene. As a result, it allowed the fruit to maintain its characteristics for a longer period compared to the control, which deteriorated more rapidly. In physicochemical, biochemical, sensory, and aroma analyses, it was observed that

the degradation of the initial characteristics was delayed. This suggests an extension of the shelf life while preserving the product quality.

KEY WORDS

Acidity; Antioxidant capacity; Ascorbic acid; Broccoli; Climacteric fruits; Conservation; Ethylene; Firmness; KMnO_4 ; ORAC; Peach; Pear; Phenolic compounds; Physicochemical analysis; pH; Ripening; Ripening index; Sensory analysis; Shelf life; Soluble solids content; Temperature; TiO_2 ; Tomato; UV-C; Volatile compounds; Weight.

AGRADECIMIENTOS

“Si he visto más lejos es porque estaba sobre hombros de gigantes”. Así describía su visión de la ciencia Isaac Newton, uno de los grandes referentes científicos de la historia. Es por ello que quiero dedicar unas breves, aunque muy sinceras, palabras para aquellos que me auparon como gigantes cuando decidí comenzar el camino que supone una Tesis.

Me gustaría darles las gracias a todos aquellos que han hecho posible este proyecto. En primer lugar, a mis directores de Tesis, José Ramón Acosta y Santiago López-Miranda, por saber guiarme, corregirme, apoyarme, animarme e impulsarme a tener la mayor exigencia posible. Me habéis esculpido y convertido en investigador.

Gracias a KEEPCOOL y a su CEO Juan José Caravaca Hernández por haber confiado en mí y haber aportado todo y más para la realización de este proyecto. Te considero un ejemplo de empresario que confía en la ciencia y un amigo. A Antonio Soto por su simpatía y sus palabras de aliento cada vez que iba a las oficinas de KEEPCOOL. Espero haber aportado mi granito de arena a vuestro gran proyecto.

Gracias a la Cátedra Emprendimiento en el Ámbito Agroalimentario de la UCAM por su indispensable apoyo a esta Tesis, en concreto a Estrella Núñez y a Antonio Cerdá, sois enormes personas y profesionales.

Gracias a FECOAM, Apoexpa y Proexport y todas sus cooperativas y empresas colaboradoras. Sin vuestros frutos, vuestro esfuerzo y vuestro apoyo a la ciencia habría sido completamente imposible la realización de esta Tesis Doctoral. En este apartado quiero hacer una mención especial a María Dolores Mondéjar a quien he escrito mil y una veces (algunas de ellas a deshoras) pidiéndole kilos y kilos de frutos. Ella siempre me respondió al momento con la mayor de las simpatías.

No puede faltar en estos agradecimientos la Universidad Católica de Murcia, por poner a mi disposición sus instalaciones y brindarme el mejor de los ambientes.

Quiero agradecer de corazón a todos mis compañeros por haber hecho tan agradable un periodo tan duro como es la Tesis Doctoral. A Teresa, ya doctora, quien me ha acompañado desde que estaba de alumno interno, a Iván y Cindy que empezaron conmigo esta etapa de Tesis, a Noelia que llegó después, pero destacó rápidamente por su esfuerzo, a Laura, todo un referente para mí por su dedicación a la investigación, a María José, Ainoa, José Manuel, Gabi, Camilo, Dennis, Ana, María, Javi, Clara, Rubén, Silvia, Luis, Paco, Ylenia, David y Pepa. A todo el equipo de profesores del departamento de Nutrición y Tecnología Alimentaria, me habéis enseñado lo que sé este campo. Quiero mencionar especialmente a Raúl y a Begoña, los que han sido mis doctorandos mayores, espejos en los que mirarme, amigos de corazón, fuente de ánimo, positivismo, buen rollo y un larguísimo etcétera, ahora voy yo. Todos me habéis hecho mejor.

A mis padres, vosotros me habéis enseñado la investigación desde la cuna. Crecí rodeado de artículos, proyectos, tesis doctorales, congresos y discusiones científicas. Me habéis enseñado qué es ser científico y el sentido de ser Doctor. Vosotros siempre decís una frase de Ortega y Gasset sobre el espíritu crítico, clave en la ciencia y en mi vida: “siempre que enseñes, enseña a dudar de lo que enseñas”. Vosotros me habéis enseñado a dudar. Si algún día llego a ser un 10 % de lo que sois me daré por satisfecho. A mis hermanos y mis cuñadas, sois la alegría y el apoyo constante personificado, mis ejemplos en todos los ámbitos de mi vida. A mi abuela María, que tanto ha rezado por mí, y a mis abuelos que ya no están, me habéis mandado fuerza constante desde donde estéis.

Por último, a Miriam, tú lo has sido todo, absolutamente TODO. Si he llegado a donde he llegado, gran parte de culpa la tienes tú. Has sido la mano que me ha levantado constantemente, el empujón que necesitaba en todo momento, el buen humor y el “no te rindas” constante, quien me ha hecho creerme lo que soy, un investigador. Me has contagiado tu exigencia, tu esfuerzo, tus ganas...has hecho que sea todo más fácil y más bonito. Si hay un gigante sobre el que más me he apoyado, ese has sido tú. Esto es tan tuyo como mío (y no lo digo solo por los graphical abstract y las figuras).

GRACIAS

"La investigación es ver lo que todo el mundo ha visto y pensar lo que nadie ha pensado". Albert Szent-Györgyi.

ÍNDICE GENERAL

| | |
|---|-----------|
| RESUMEN | 7 |
| I - INTRODUCCIÓN..... | 29 |
| 1.1. La maduración..... | 30 |
| 1.2. Etileno: descripción, síntesis y propiedades | 32 |
| 1.2.1. Propiedades físicas del etileno | 34 |
| 1.2.2. Síntesis de etileno y regulación de su metabolismo | 35 |
| 1.2.3. Percepción y señalización de etileno | 38 |
| 1.3. Frutos climatéricos y no climatéricos | 41 |
| 1.4. Métodos de control del etileno | 44 |
| 1.4.1. Inhibidores de etileno | 45 |
| 1.4.1.1. 1-metilciclopropeno (1-MCP) | 45 |
| 1.4.1.2. Ácido salicílico (AS)..... | 48 |
| 1.4.1.3. Aminoetoxi-vinil-glicina (AVG)..... | 49 |
| 1.4.1.4. Ácido aminooxiacético (AOA) | 50 |
| 1.4.2. Atrapadores de etileno | 51 |
| 1.4.2.1. Zeolita | 52 |
| 1.4.2.2. Carbón activo..... | 53 |
| 1.4.2.3. Estructuras organometálicas..... | 54 |
| 1.4.2.4. Inconvenientes de los atrapadores de etileno | 55 |
| 1.4.3. Eliminación de etileno por oxidación catalítica | 55 |
| 1.4.3.1. Permanganato de potasio (KMnO ₄)..... | 56 |
| 1.4.3.2. Radiación UV | 58 |
| 1.4.3.3. Dióxido de titanio (TiO ₂) | 60 |

| | | |
|---------------|--|------------|
| 1.4.3.4. | Ozono (O ₃)..... | 63 |
| 1.4.3.5. | Paladio | 64 |
| II - | JUSTIFICACIÓN | 69 |
| III - | OBJETIVOS..... | 73 |
| IV - | COMPENDIO DE ARTÍCULOS | 77 |
| 4.1. | Artículo 1..... | 77 |
| 4.2. | Artículo 2..... | 93 |
| 4.3. | Artículo 3..... | 111 |
| V - | DISCUSIÓN..... | 137 |
| 5.1. | Sistema de eliminación de etileno | 137 |
| 5.1.1. | Filtro de eliminación de etileno..... | 139 |
| 5.1.2. | Radiación UV-C..... | 140 |
| 5.1.3. | Mecanismo de movimiento de aire | 141 |
| 5.2. | Efectos del sistema de eliminación de etileno sobre la atmósfera de conservación..... | 141 |
| 5.3. | Efecto del sistema de eliminación de etileno en la calidad de frutas. | 144 |
| 5.3.1. | Parámetros físicos..... | 144 |
| 5.3.2. | Parámetros bioquímicos..... | 147 |
| 5.3.3. | Calidad sensorial | 152 |
| 5.4. | Estudios no publicados | 155 |
| 5.4.1. | Frutas de hueso..... | 155 |
| 5.4.2. | Herbáceas | 156 |
| 5.4.3. | Ensayo mixto brócoli-tomate..... | 158 |
| 5.5. | Estudios de campo..... | 160 |
| VI - | CONCLUSIONES | 165 |
| VII - | LIMITACIONES Y FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN..... | 169 |
| VIII - | REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 173 |

SIGLAS Y ABREVIATURAS

1-MCP, 1-metilciclopropeno.

AA, ácido ascórbico.

ABA, ácido abscísico.

ACC, ácido 1-aminociclopropano-1-carboxílico.

ACO, ácido 1-aminociclopropano-1-carboxílico oxidasa.

ACS, ácido 1-aminociclopropano-1-carboxílico sintasa.

AOA, ácido aminooxiacético.

AS, ácido salicílico.

AT, acidez total.

AVG, aminoetoxi-vinil-glicina.

CAT, catalasa.

CEO, Chief Executive Officer (Director General).

CSS, contenido en sólidos solubles.

CTF, contenido total de fenoles.

CTR1, constitutive triple response 1 (triple respuesta constitutiva 1).

EDTA, ácido etilendiaminotetraacético.

EIN3, insensible al etileno 3.

EIN4, insensible al etileno 4.

EOM, estructuras organometálicas.

EROS, especies reactivas de oxígeno.

ERS1, sensor de respuesta al etileno 1.

ERS2, sensor de respuesta al etileno 2.

ETR1, receptor de etileno 1.

ETR2, receptor de etileno 2.

FDA, U.S. Food and Drug Administration (Administración de Alimentos y Medicamentos).

HR, humedad relativa.

IM, índice de madurez.

MAPK, Mitogen-activated protein kinases (proteína quinasa activada por mitógenos).

MTA, 5'-metiltioadenosina.

PLP, piridoxal fosfato.

POD, peroxidasa.

PPO, polifenol oxidasa.

RE, retículo endoplasmático.

SAM, S-adenosil-L-metionina.

SAMS, S-adenosil-L-metionina sintetasa.

SEM, standard errors of the mean

SOD, superóxido dismutasa.

ÍNDICE DE FIGURAS, DE TABLAS Y DE ANEXOS**ÍNDICE DE FIGURAS**

| | |
|---|-----|
| Figura 1. Ciclo de Yang. | 36 |
| Figura 2. Percepción y señalización de etileno..... | 39 |
| Figura 3. Comparativa del crecimiento, producción de etileno y tasa de respiración entre frutas climatéricas y no climatéricas..... | 42 |
| Figura 4. Molécula 1-metilciclopropeno (1-MCP). | 45 |
| Figura 5. Mecanismo de acción del 1-MCP. | 46 |
| Figura 6. Molécula de ácido salicílico (AS)..... | 48 |
| Figura 7. Molécula de aminoetoxivinilglicina (AVG). | 49 |
| Figura 8. Molécula del ácido aminooxiacético (AOA). | 51 |
| Figura 9. Estructura general de la zeolita (218)..... | 52 |
| Figura 10. Método de acción del carbón activo sobre el etileno (219). | 53 |
| Figura 11. Ejemplo de EOM. Tereftalato de cobre (II). | 54 |
| Figura 12. Comparación del granulado de permanganato de potasio (a), empleado por KEEP COOL para la fabricación del sistema de eliminación de etileno aplicado en este proyecto, con pellets de permanganato de potasio de uso comercial (b). . | 56 |
| Figura 13. Reacción de la radiación UV-C de 254 y 185 nm sobre el etileno. | 59 |
| Figura 14. Ejemplo de malla de dióxido de titanio incorporada en el sistema de eliminación de etileno. Aplicado en estudios no publicados de la presente Tesis. | 60 |
| Figura 15. Graphical Abstract artículo Agronomy. | 77 |
| Figura 16. Graphical Abstract artículo LWT | 93 |
| Figura 17. Graphical Abstract artículo Horticulturae. | 111 |

| | |
|--|-----|
| Figura 18. Esquema sobre el funcionamiento interno del sistema completo de eliminación de etileno. Incluye el sistema de movimiento de aire, la radiación UV-C y el filtro de permanganato de potasio..... | 138 |
| Figura 19. Imágenes del contenido de los filtros antes del uso (izquierda), después de su uso/agotamiento (derecha) y del propio filtro y la bandeja donde se ubica en el interior del sistema (abajo). Se puede ver claramente el cambio de color desde permanganato de potasio (color violeta) a óxido de manganeso (color marrón). | 139 |
| Figura 20. Ejemplo de lámpara de luz UV-C empleada durante la Tesis (izquierda) y su ubicación en el interior del sistema de eliminación de etileno (derecha). | 140 |
| Figura 21. Ubicación del sistema de movimiento de aire (izquierda) y salida del aire libre de etileno (derecha)..... | 141 |
| Figura 22. Evolución de la concentración de etileno (a), CO ₂ (b), expresadas ambas en mL kg ⁻¹ h ⁻¹ , y O ₂ (c), expresado en porcentaje, dentro las cámaras de conservación. Los datos de etileno y CO ₂ se muestran en escala logarítmica de base 10. Estos gráficos se extraen del artículo 1 publicado en Agronomy sobre la aplicación de la eliminación de etileno en melocotones almacenados a 1 y 25 °C durante 24 días. | 142 |
| Figura 23. Variación de calibre (a) y peso (b) medidos en milímetros (mm) y gramos (g) respectivamente. Se muestran los datos separados por tratamientos y día de análisis con su correspondiente SEM. Los tratamientos fueron: control, filtro (de permanganato de potasio) y sistema completo (filtro de permanganato de potasio, luz ultravioleta y mecanismo de movimiento de aire) Las letras diferentes para cada tratamiento representan diferencias estadísticamente significativas según el test de Tukey. Estos datos se han extraído de artículo 3 publicado en Horticulturae sobre la aplicación del sistema de eliminación de etileno estudiado en esta Tesis en pera. | 145 |
| Figura 24. Variación de la firmeza medidos en Newtons (N). Se muestran los datos separados por tratamientos y día de análisis. Los tratamientos fueron: control, filtro (de permanganato de potasio) y sistema completo (filtro de permanganato de potasio, luz ultravioleta y mecanismo de movimiento de aire). Las letras diferentes para cada tratamiento representan diferencias estadísticamente significativas según el test de Tukey. Estos datos se han extraído de artículo 3 publicado en | |

| | |
|--|-----|
| Horticulturae sobre la aplicación del sistema de eliminación de etileno estudiado en esta Tesis en pera. | 146 |
| Figura 25. Evolución de los parámetros CSS (a); AT (b); IM (c) y pH (d) de tomates sometidos a diferentes tratamientos (control, filtro y sistema completo) y almacenados a 8 °C. Las letras diferentes para cada tratamiento representan diferencias estadísticamente significativas según el test de Tukey. Estos datos se han extraído de artículo 2 publicado en LWT sobre la aplicación del sistema de eliminación de etileno estudiado en esta Tesis en tomate..... | 148 |
| Figura 26. Se muestra la evolución del contenido en ácido ascórbico durante 28 días de almacenamiento de pera a 1 y 8 °C. Los datos se separan por tratamiento, temperatura y día de análisis. Los tratamientos fueron: control, filtro (de permanganato de potasio) y sistema completo (filtro de permanganato de potasio, luz ultravioleta y mecanismo de movimiento de aire). Las letras diferentes para cada tratamiento representan diferencias estadísticamente significativas según el test de Tukey. Estos datos se han extraído de artículo 3 publicado en Horticulturae sobre la aplicación del sistema de eliminación de etileno estudiado en esta Tesis en pera..... | 149 |
| Figura 27. Se muestra la evolución del contenido en fenoles totales (CFT) durante 28 días de almacenamiento de pera a 1 y 8 °C. Los datos se separan por tratamiento, temperatura y día de análisis. Los tratamientos fueron: control, filtro (de permanganato de potasio) y sistema completo (filtro de permanganato de potasio, luz ultravioleta y mecanismo de movimiento de aire). Las letras diferentes para cada tratamiento representan diferencias estadísticamente significativas según el test de Tukey. Estos datos se han extraído de artículo 3 publicado en Horticulturae sobre la aplicación del sistema de eliminación de etileno estudiado en esta Tesis en pera..... | 150 |
| Figura 28. Se muestra la evolución de la capacidad antioxidante medida con método ORAC durante 28 días de almacenamiento de pera a 1 y 8 °C. Los datos se separan por tratamiento, temperatura y día de análisis. Los tratamientos fueron: control, filtro (de permanganato de potasio) y sistema completo (filtro de permanganato de potasio, luz ultravioleta y mecanismo de movimiento de aire). Las letras diferentes para cada tratamiento representan diferencias estadísticamente significativas según el test de Tukey. Estos datos se han extraído | |

| | |
|--|-----|
| de artículo 3 publicado en Horticulturae sobre la aplicación del sistema de eliminación de etileno estudiado en esta Tesis en pera. | 150 |
| Figura 29. Estudio de eliminación de etileno en albaricoque variedad 'Flopria'. | 156 |
| Figura 30. Comparación de ramilletes de menta conservados con el filtro para transporte y con el sistema de eliminación de etileno (máquina) comparado con el tratamiento control..... | 157 |
| Figura 31. Comparación de pellas de brócoli almacenadas con tomate tras 21 días. La muestra numero 2 proviene del tratamiento control (sin eliminación de etileno). La muestra número 3 proviene del tratamiento en el que aplicó la eliminación de etileno..... | 159 |
| Figura 32. Instalaciones de sistemas de eliminación de etileno en cámaras de refrigeración de 2000 m ³ en Catman North (izquierda), de 50 m ³ en Carrefour (derecha) y en un lineal de supermercado Carrefour Express (abajo). | 160 |
| Figura 33. Segundas visitas para evaluación de los niveles de etileno en Catman North..... | 161 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|-----|
| Tabla 1. Propiedades físicas del etileno (9)..... | 34 |
| Tabla 2. Estudios sobre la aplicación de 1-MCP en diferentes formatos y concentraciones sobre la conservación de diversas frutas. | 47 |
| Tabla 3. Algunos estudios sobre la aplicación de permanganato de potasio, en diferentes formatos, en la conservación de frutas. | 57 |
| Tabla 4. Análisis de correlación entre los parámetros bioquímicos analizados en el artículo 3 sobre la aplicación del sistema de eliminación de etileno en el almacenamiento de pera. Las interacciones significativas se destacan en negrita. El parámetro R (coeficiente de correlación de Pearson) representado en esta tabla oscila entre 1 y -1 dependiendo de si las correlaciones entre parámetros son positivas o negativas respectivamente. Los datos utilizados corresponden al último día del estudio (día 28). | 151 |
| Tabla 5. Resultados del análisis sensorial descriptivo publicado en el artículo 3 sobre la aplicación del sistema de eliminación de etileno en el almacenamiento de pera. Se muestran todos los descriptores sensoriales analizados. Las letras diferentes para cada tratamiento representan diferencias estadísticamente significativas según el test de Tukey. | 154 |

I – INTRODUCCIÓN

I - INTRODUCCIÓN

Las frutas, verduras y hortalizas constituyen un conjunto de alimentos nutricional y comercialmente indispensables para el ser humano. Suponen un complemento vital en la salud debido al aporte de nutrientes básicos para el correcto desarrollo y normal funcionamiento del cuerpo. Además, protegen de afecciones externas, internas o incluso del envejecimiento mediante el aporte de compuestos bioactivos. Desde el punto de vista económico, la producción de frutas, verduras y hortalizas constituye la base del sector primario en la mayoría de países del mundo.

Una de las principales preocupaciones de consumidores, productores y distribuidores, en cuanto al correcto aprovechamiento de frutas, verduras y hortalizas, es todo lo relacionado con su conservación postcosecha y el mantenimiento de sus cualidades organolépticas. El consumidor desea que los productos lleguen a su despensa en el punto óptimo de maduración y los productores y distribuidores deben garantizarlo mediante el uso de las tecnologías adecuadas (1).

La maduración es un fenómeno complejo, programado genéticamente e irreversible, implicando una serie de cambios fisiológicos, bioquímicos y organolépticos. Dado que este proceso es imparabile, existe un tiempo finito de comercialización y consumo donde el producto presenta unos atributos de calidad deseables (2). Una vez pasado este tiempo, la maduración se convierte en un enemigo ya que da lugar a una serie de procesos como la reducción de peso, de tamaño y firmeza, la degradación organoléptica o la pérdida de compuestos bioactivos, que culminan en un producto no consumible y no comercializable, derivando en pérdidas económicas y ambientales (3).

Según el Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación del Gobierno de España, en su informe titulado Estrategia “Más alimento, menos desperdicio”(4), las pérdidas y desperdicios de alimentos a nivel mundial en 2020 alcanzaron un tercio de la producción mundial de los alimentos destinados al consumo humano. Esto se traduce en pérdidas de aproximadamente 1.300 millones de toneladas al

año, cantidad que es suficiente para alimentar a 2.000 millones de personas. En Europa, esta cifra se sitúa en 89 millones de toneladas, y en 7,7 millones de toneladas en España. En términos económicos, las pérdidas y el desperdicio de los alimentos a nivel mundial equivaldrían a tirar más de 782.397 millones de euros (sin considerar los costes ambientales y sociales).

La aplicación “Too Good To Go”, que es la número uno a nivel mundial para evitar el desperdicio de alimentos, en su informe “¿Qué alimentos se desperdician?”(5) indica que actualmente se está desperdiciando unos 1.555 millones de toneladas de alimentos cada año incluidas frutas y verduras alrededor del mundo. Concretamente, unos 644 millones de toneladas de las frutas, verduras y hortalizas producidas anualmente se desperdician de un total de 1.400 millones, lo que equivale a casi la mitad (6).

De acuerdo con De Laurentiis (7), los hogares de la Unión Europea desperdician unos 17 mil millones de kilos de fruta y verdura fresca al año, es decir, 35.3 kg por persona y año. De media, el 29 % de la fruta y verduras frescas son desperdiciadas en los hogares. Además, según el programa “Informe Semanal: Comer bien, tirar menos” de Radio Televisión Española (RTVE), emitido el 11 de marzo de 2023 (8), más de dos quintos de todo el cultivo de frutas, verduras y hortalizas es desperdiciado porque son “feas”. Este criterio subjetivo prevalece sobre otros objetivos como serían la firmeza, el sabor o la composición interna de dichos alimentos.

Por todo lo expuesto anteriormente, un manejo adecuado de los procesos relacionados con la maduración puede llegar a otorgar más tiempo de comercialización y de consumo por parte del cliente, evitando con ello el desperdicio y las subsiguientes pérdidas económicas y problemas ambientales para toda la cadena de producción.

1.1. LA MADURACIÓN

La madurez fisiológica de un fruto se define, según el diccionario de la Real Academia Española, como: “el estado de desarrollo en el que un fruto reúne los requisitos para que sea consumido o utilizado por el consumidor con un propósito particular”. En estos términos, se puede diferenciar dos categorías dependiendo de si una vez recolectados continúan con su maduración, conocidos como frutos

climatéricos, o si su maduración queda interrumpida, frutos no climatéricos. Para los frutos climatéricos, el proceso de madurez es iniciado de acuerdo a cambios en su composición hormonal. No se trata de un proceso gradual, se produce un pico máximo de madurez y luego comienza el envejecimiento (9).

El inicio de la maduración climatérica es un proceso bien definido que se caracteriza por un rápido aumento de la velocidad de la respiración y la producción de etileno por parte del fruto. Los frutos climatéricos presentan la capacidad de continuar su maduración aun separados de la planta madre, siempre que hayan alcanzado un estado fisiológico que asegure la producción de etileno. Algunos ejemplos de este tipo de frutos son la manzana, el aguacate, el melocotón o el tomate (10–13).

Por el contrario, en lo referente a los frutos no climatéricos, el proceso de maduración es un proceso gradual y continuo. Éstos carecen de la capacidad de continuar su maduración una vez separados de la planta madre, por lo que se debe asegurar que hayan alcanzado un estado apropiado de madurez para su consumo en el momento de la cosecha. Los cítricos, la uva, la granada o la frambuesa se encuentran en esta categoría de frutos no climatéricos (14,15).

Dependiendo del tipo de fruto y de la fase de maduración en la que se encuentre, el etileno puede tener efectos positivos y negativos. Los efectos beneficiosos del etileno incluyen la estimulación de la maduración en las frutas climatéricas hasta alcanzar el estado óptimo de consumo, el desarrollo del color a través de la síntesis de pigmentos (antocianina y licopeno) y la degradación de la clorofila (proceso que se conoce como desverdización y muy aplicado en el caso del limón). Los efectos negativos del etileno, especialmente durante la postcosecha de frutos climatéricos, son muy numerosos. El ablandamiento excesivo, la pérdida de peso, la pérdida de compuestos bioactivos y la emisión de compuestos volátiles desagradables en los frutos (16), la abscisión de hojas y flores en plantas superiores, el endurecimiento acelerado de las hortalizas, el aumento de la susceptibilidad a los patógenos de tipo bacteriano o fúngico, estimulación de la brotación, cambios de forma, y aparición de manchas rojizas son algunos de ellos (14,17). Estos cambios no deseados se producen a menudo debido a la maduración acelerada por la exposición al etileno emitido por los frutos adyacentes y/o al etileno generado como contaminante en las ubicaciones donde se coloque el producto, ya sea en

invernaderos, camiones, barcos o aviones durante el almacenamiento y el transporte. Por lo tanto, es crucial reducir el etileno circundante además de inhibir la biosíntesis de etileno para minimizar su impacto en el producto (9,18).

1.2. ETILENO: DESCRIPCIÓN, SÍNTESIS Y PROPIEDADES

El etileno es una fitohormona producida por las plantas y los frutos que permanece en estado gaseoso en condiciones normales (25 °C de temperatura y 1 atm de presión). Es biológicamente activo en cantidades mínimas y sus efectos son comercialmente cruciales en la maduración de frutas y verduras (19). El papel del etileno como potente regulador del crecimiento vegetal fue establecido en los últimos cien años, pero se conoce su efecto desde hace varios siglos. El uso del etileno para acelerar la maduración de frutos es sabido desde la antigüedad. Algunos ejemplos de este fenómeno son la maduración de manzanas en el sur de Italia empleando membrillos para su conservación conjunta, o la maduración de mangos en la India empleando la combustión de paja. Incluso se sabe que en la antigua civilización egipcia se hacía cortes superficiales en la piel de los higos para estimular su maduración. Posteriormente se ha descubierto que esos cortes o escarificaciones favorecen el estrés de los frutos, dando lugar a una mayor respiración y producción de etileno (9).

Las fitohormonas intervienen en muchos aspectos del desarrollo de las plantas. El etileno fue una de las primeras hormonas vegetales descubiertas. Su descubrimiento se produjo a partir de un hecho notablemente curioso. Aunque a mediados del siglo XIX estaba claro que la presencia de materiales gaseosos en el aire podía modificar el crecimiento de las plantas, no fue hasta finales de dicho siglo cuando el investigador ruso Dimitry Neljubow identificó el etileno, componente activo del gas de iluminación de las farolas callejeras, como el generador de un extraño hábito de crecimiento en las plántulas de guisantes que sufrían etiolación (crecimiento anormal de plantas en ausencia de luz caracterizado por tallos largos y débiles y hojas pequeñas) (20). La primera evidencia de que el material vegetal produce un gas que afecta el crecimiento de las propias plantas cercanas fue descubierta por Cousins en 1910 (21), quien propuso la hipótesis de que gases emitidos por naranjas causaba la maduración del plátano en envíos comerciales mixtos. Sin embargo, dado que las naranjas sanas producen muy poco

etileno debido a que son frutos no climatéricos, el origen de este etileno se producía a partir de naranjas infectadas por hongos. En 1917, Sarah Doubt relacionó con éxito la presencia de etileno con la estimulación de la abscisión de hojas y de frutos (22). En 1924, Frank E. Denny observó que los agricultores que cultivaban limón de Florida almacenaban sus frutos en cobertizos con lámparas de queroseno, pensando que el calor los hacía perder el color verde. Tras su investigación, Denny descubrió que era el etileno producido por esas lámparas el que inducía el cambio de color de los limones de verde a amarillo, proceso posteriormente conocido como desverdización (23).

Gane (24) demostró, en 1934, que los frutos durante su maduración sintetizan etileno. Aportó la prueba química de que el etileno era efectivamente producido mayormente por los plátanos más maduros, es decir, demostró que las plantas producen etileno por sí mismas, confirmando la hipótesis de Cousins. Posteriormente comprobó que el etileno también era producido por otras frutas y que podría favorecer la germinación de semillas (25). Crocker informó, en 1935, que el etileno actúa de manera similar a las auxinas al estar implicado en el crecimiento de las plantas y la senescencia de los tejidos vegetativos en *Arabidopsis thaliana* L. Por tanto, se estableció que el etileno es una hormona vegetal (26).

Posteriormente, entre los años 40 y principios de los 70, se empezaron a plantear métodos de eliminación de esta fitohormona con el objetivo de alargar la vida útil de los productos vegetales (27). Southwick & Smock (28) mostraron, en 1943, que empleando carbón vegetal activado con bromo como adsorbente de etileno, se conseguía alargar un mes la vida útil de manzanas 'McIntosh'. En 1971, Scott y colaboradores propusieron el empleo de luz ultravioleta para eliminar el etileno y por consiguiente alargar la vida útil de los frutos (29), aunque aún estaban lejos de la posible aplicación industrial de estos métodos.

En los últimos años se han ido desarrollando múltiples procedimientos para eliminar o inactivar el etileno y sus efectos. Entre ellos destacan los eliminadores oxidativos de etileno (como el permanganato de potasio o el dióxido de titanio) y los inhibidores de etileno (como el ácido salicílico o el 1-MCP).

Actualmente este campo se enfrenta a los siguientes retos: 1) observar el efecto de diferentes métodos de eliminación de etileno en el mayor número de alimentos posibles, 2) descubrir hasta qué punto se mantiene la calidad del

alimento mediante estos métodos, 3) establecer cuáles de ellos son realmente aplicables a nivel industrial y perfeccionar dichos métodos para hacerlos más eficaces (3,30–33).

El etileno se puede clasificar según su procedencia en endógeno y exógeno. El etileno endógeno es aquel producido por un fruto como resultado de su síntesis interna. En cambio, el etileno exógeno es aquel producido por otros agentes, que pueden ser biológicos, como otros frutos adyacentes, o de otra naturaleza como la combustión de vegetales como la paja o rastrojos, o la combustión en los motores de vehículos (34).

En cuanto a la capacidad de actuación de este gas, se han registrado efectos de etileno en concentraciones muy bajas, incluso por debajo de 0.001 μL por litro de aire (35). Si bien es cierto que en las etapas iniciales de desarrollo de frutos, una presencia elevada de este gas puede llegar a ser hasta beneficiosa debido a que promueve y acelera su desarrollo, en las etapas más tardías, especialmente durante la postcosecha, puede ser perjudicial al acelerar su senescencia y reducir su vida comercial (1,36). Esta rápida maduración favorecida por la presencia de etileno afecta a la mayoría de los parámetros cualitativos de las frutas, desde parámetros físicos como el peso o la firmeza hasta parámetros bioquímicos como la capacidad antioxidante, los sólidos solubles, el pH o la acidez (12).

1.2.1. Propiedades físicas del etileno

El etileno es un hidrocarburo insaturado, con una estructura química muy simple. En la tabla 1 se indican sus principales propiedades físicas:

Tabla 1. Propiedades físicas del etileno (9).

| | |
|---|-------------|
| Es un hidrocarburo gaseoso incoloro con un olor ligeramente dulce. Es fácil detectarlo en el ambiente en partes por millón (ppm). | |
| Peso molecular | 28.05 g/mol |
| Punto de ebullición: | |
| a 760 mm Hg | -103.7 °C |
| a 300 mm Hg | -118 °C |
| a 10 mm Hg | -153 °C |
| Punto de congelación a presión de saturación (punto triple) | -169.2 °C |

| | |
|-----------------------------------|---------------|
| Tensión superficial a -103.7 °C | 16.4 dinas/cm |
| Límite de inflamabilidad en aire: | |
| Mínimo | 3.1 % v/v |
| Máximo | 32 % v/v |

1.2.2. Síntesis de etileno y regulación de su metabolismo

El etileno, como se ha mencionado anteriormente, está implicado en muchos aspectos del desarrollo de las plantas, entre ellos, la germinación de la semilla, el desarrollo de los pelos radiculares en las raíces, el crecimiento de las plántulas, la abscisión de hojas y pétalos, la maduración de los frutos y la senescencia de los órganos de la planta (19,37). La producción de etileno está regulada por señales internas durante el desarrollo y en respuesta a estímulos ambientales de naturaleza biótica (ataque de patógenos) y abiótica, como las heridas, la hipoxia, el ozono, el frío o la congelación. La regulación también puede producirse a nivel de percepción o de transducción de señales (38,39).

Muchos tejidos vegetales producen etileno en una concentración que en la mayoría de los casos es baja. No fue hasta el descubrimiento de la cromatografía de gases cuando se empezó a profundizar en el conocimiento de la síntesis y el metabolismo del etileno (38,40). Bradford (41) aclaró y explicó la vía de transducción de la síntesis de etileno mediante una serie de experimentos en manzanas, y la resumió como una cadena de reacciones que empezaban en el aminoácido metionina y terminaba con la síntesis de etileno dando lugar a una serie de productos intermedios: Metionina → S-adenosil-L-metionina (SAM) → ácido 1-aminociclopropano-1-carboxílico (ACC) → etileno. El etileno se origina a partir del tercer y cuarto carbono de la metionina. Durante el ciclo, la metionina se une a la adenosina para formar SAM; posteriormente la SAM, aparte de dar lugar a ACC, puede producir 5'-metiltioadenosina (MTA) que, después de la reacción de repetición de ciclo e hidrólisis, regenera metionina lo que conduce a tener altas tasas de producción de etileno sin necesidad de altos niveles de metionina intracelular (38). Esto asegura que el contenido de este aminoácido en las plantas esté listo para un nuevo ciclo de producción de etileno (40–42). Este importante descubrimiento se realizó gracias al trabajo del profesor Shan Fa Yang (19); por ello dicho ciclo de producción de etileno recibió el nombre de "ciclo Yang" (figura 1).

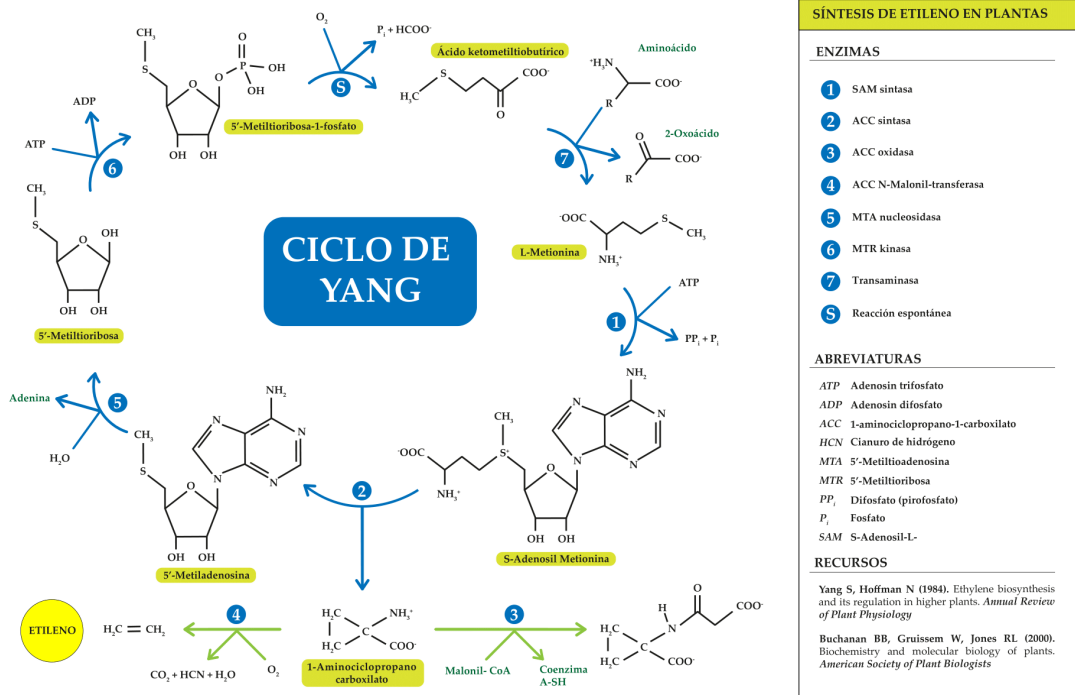


Figura 1. Ciclo de Yang.

Durante la síntesis de etileno se regula la actividad de tres enzimas: SAM sintetasa (SAMS), ACC sintasa (ACS) y ACC oxidasa (ACO). La SAM sintetizada por la enzima SAMS también está implicada en otras vías bioquímicas como la relacionada con la síntesis de poliaminas (43–45). Por otro lado, la enzima ACS cataliza la reacción de descomposición de la SAM en ACC y MTA, por tanto, es el punto clave que limita la velocidad de toda la vía. La ACS está presente en el citoplasma formando monómeros, dímeros o incluso trímeros siendo los monómeros los que presentan mayor actividad catalítica. En los ensayos bioquímicos llevados a cabo por Yamagami y colaboradores en 2003 (46), el análisis de la secuencia de aminoácidos de las enzimas mostraron que todas las isoformas de ACS dependen de las coenzimas de piridoxal fosfato (PLP). Por tanto, los inhibidores de las enzimas que compiten por el PLP como la aminoetoxi-vinilglicina (AVG) y el ácido amino oxiacético (AOA) pueden ser utilizados para inhibir la síntesis de etileno. Además, el ion cobalto y niveles bajos de oxígeno también pueden afectar a la producción de etileno inhibiendo el paso final de la vía, el catalizado por la ACC oxidasa para dar lugar finalmente al etileno.

Finalmente, la ACO forma etileno, CO₂ y cianuro a partir de ACC. Este último componente (cianuro) es detoxificado por la β-cianoalanina sintasa a β-cianoalanina para evitar la toxicidad del cianuro acumulado durante las altas tasas de biosíntesis de etileno (47). En 2002, Chung y colaboradores (48) descubrieron que la enzima ACO está ampliamente distribuida en varios tejidos de plantas, y su función depende de los efectos del ion ferroso (Fe²⁺), el oxígeno (O₂), y por tanto varios agentes quelantes pueden inhibir su actividad. La labor de esta enzima también depende del ácido ascórbico o vitamina C como cosustrato, estableciendo una relación directa entre concentración de este ácido y producción de etileno (49). Aún no hay evidencia clara sobre la localización celular de la enzima ACO, aunque son varios los autores que indican que podría encontrarse en el citosol (50,51) pero todavía se desconoce (52).

Los avances actuales han demostrado que la síntesis y el metabolismo del etileno en las plantas están estrechamente correlacionados con factores ambientales como la luz y la temperatura. También existen otros procesos en los que están implicadas las tres enzimas claves mencionadas que pueden llegar a regular la producción de etileno. Por ejemplo, Argueso y colaboradores en 2007 (53) informaron que la expresión de múltiples genes ACS (ACS2, ACS4, ACS5) es inducida por heridas, lo que aumenta la síntesis de etileno.

Existen dos sistemas de producción de etileno de acuerdo con las etapas de desarrollo de los tejidos vegetales y frutos: sistema I y sistema II.

- El sistema I de producción de etileno está asociado con los tejidos vegetativos y frutos en las primeras etapas del desarrollo y se caracteriza por bajas tasas de producción de etileno, un carácter autocatalítico (proceso mediante el cual el etileno induce y controla la producción de sí mismo) y ausencia de picos relevantes de producción de dicha fitohormona (30,54).
- Por otro lado, el sistema II está presente en los procesos de desarrollo más avanzados, especialmente en los frutos climatéricos, y se caracteriza por altas tasas de emisión de etileno, retroalimentación (mayor concentración de etileno en el ambiente implica una mayor producción del mismo) y un pico alto de producción de etileno al comenzar la madurez fisiológica (30).

Los sistemas I y II de los frutos climatéricos son iguales en la vía de síntesis de etileno. Tienen diferentes patrones de respuesta hacia el etileno exógeno, lo que puede estar relacionado con las diferentes propiedades de las isoenzimas ACS y ACO.

1.2.3. Percepción y señalización de etileno

Los conocimientos de los investigadores sobre las vías de transducción de señales del etileno se deriva principalmente de estudios genéticos y de biología molecular de mutantes de *Arabidopsis thaliana* L (55). El primer paso en la percepción del etileno es su unión a los receptores de dicha molécula en las plantas y frutos. Las células cuentan con una familia de 5 receptores localizados en la membrana del RE (retículo endoplasmático) que son homólogos a las histidina quinasa bacterianas, estos son: ETR1, ETR2, EIN4, ERS1 y ERS2, para los receptores de etileno 1, 2, insensible al etileno 4 y sensores de respuesta al etileno 1, 2, respectivamente, los cuales se unen al etileno con la ayuda de un cofactor de cobre en el dominio transmembrana del receptor proteico (55–57).

Aunque se ha reconocido cierta especialización de los receptores, se cree que todos ellos funcionan principalmente modulando la actividad de la quinasa llamada CTR1. La inactivación de esta quinasa en presencia de etileno resulta en una disminución de los niveles de fosforilación de la proteína transmembrana localizada en el retículo endoplasmático EIN2 (58–60). Estudiando la actividad de EIN2 se han caracterizado dos respuestas diferentes. Por un lado, existe una rápida inhibición del crecimiento una vez el fruto es recolectado que tiene lugar a los pocos minutos de la exposición a la hormona (60,61). Por otro lado, hay muchos otros cambios, posiblemente más lentos, inducidos por esta hormona, incluyendo alteraciones a nivel de transcripción en cientos de genes (61,62). Los genes diana incluyen aquellos implicados en la maduración, la germinación de semillas, la respuesta a heridas, la senescencia y demás fenómenos cuya actuación aún se desconoce. Todo este proceso se puede observar esquematizado en la figura 2.

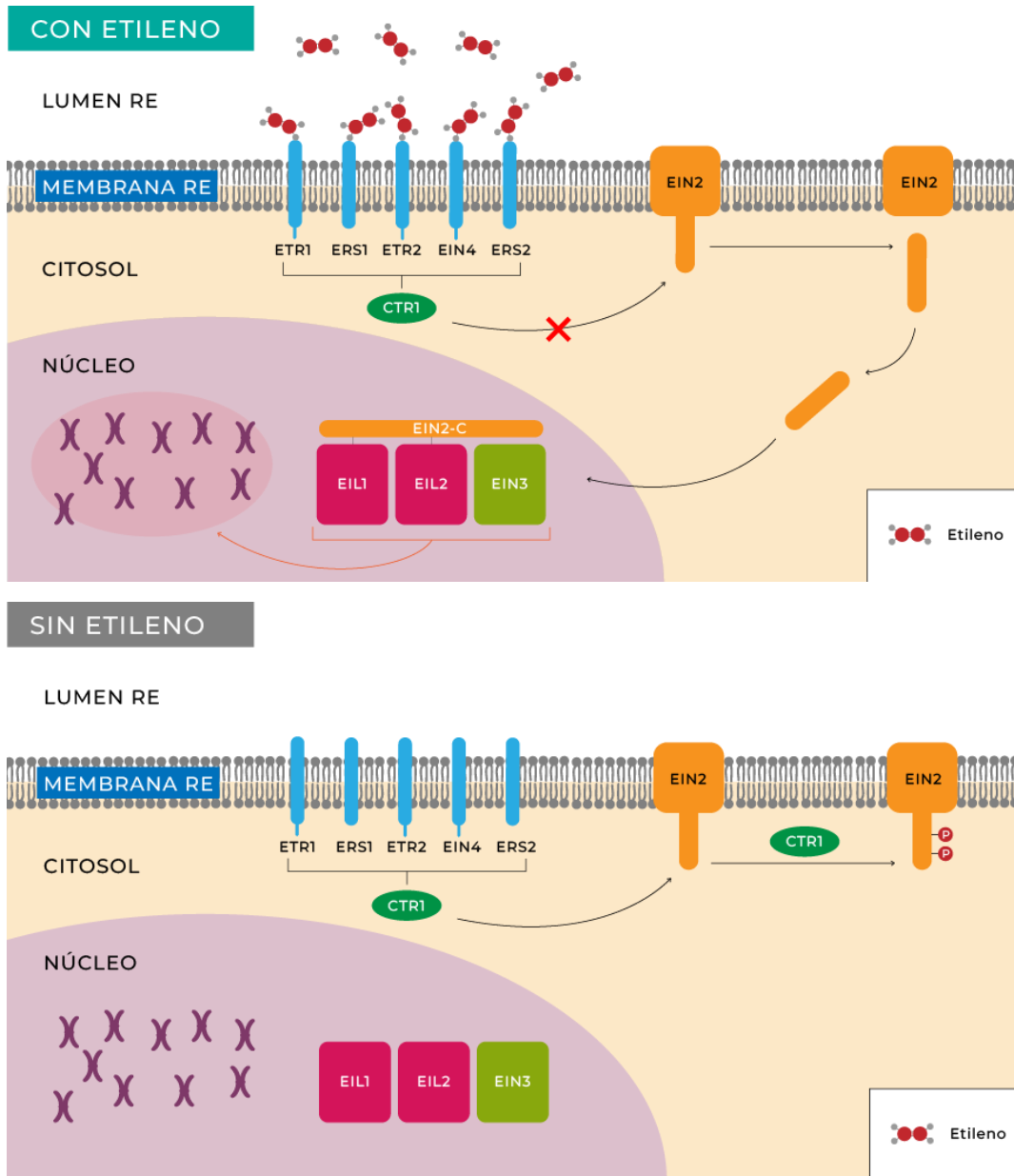


Figura 2. Percepción y señalización de etileno.

A pesar de la creciente evidencia de que CTR1 está directamente regulada por los receptores de etileno, no se conocen bien los eventos bioquímicos que controlan dicha regulación. La implicación de una cascada MAPK y su papel en la transmisión de la señal de etileno son todavía vagas, y se necesitan pruebas genéticas más concluyentes. Otro interrogante a resolver es la función de EIN2, una

proteína que desempeña un papel esencial en la mediación de todas las respuestas al etileno conocidas. En cuanto a los eventos que ocurren en el núcleo, determinar cómo el etileno controla la estabilidad/actividad de los factores de transcripción primarios, como el EIN3, EIL1 o EIL2, representa otro reto, al igual que determinar los pasos posteriores en la regulación de los genes. Los experimentos mediante perfiles globales de expresión génica muestran que cientos de genes son inducidos o reprimidos por el etileno. En el futuro será importante discernir cuántos de estos genes son dianas inmediatas de EIN3 y, a largo plazo, categorizar las redes transcripcionales implicadas en las respuestas al etileno.

Se cree que los receptores de etileno, así como otros receptores de dos componentes, es decir, aquellos que tienen una parte que recibe el estímulo extracelular y otra parte que modifica un factor de transcripción que regula la expresión genética para adaptarse rápidamente a cambios ambientales (como los fitocromos y los receptores de citoquinina), fueron adquiridos por las plantas a partir de la cianobacteria que permitió por endosimbiosis aportar los cloroplastos, puesto que tienen homología con algunos receptores bacterianos (63–68).

Los datos de un reciente análisis filogenético sugieren un origen común para el dominio de unión al etileno en cianobacterias y plantas (69). Por lo tanto, es interesante observar que la unión del etileno se ha observado en al menos una cianobacteria, *Synechocystis* sp., que tiene un receptor de etileno funcional que regula las propiedades de la superficie celular afectando a la formación de biopelículas y a la fototaxis, es decir, la capacidad que tienen las células para orientarse en respuesta a la intensidad lumínica (70–72). Además, las afinidades de unión del etileno a algunas de estas cianobacterias y al receptor de etileno de *Synechocystis* sp. son similares a las observadas en las plantas (73), lo que demuestra una conservación de este dominio entre estos organismos. Sin embargo, sigue sin conocerse el organismo primitivo procariota a partir del cual surgieron por primera vez los receptores de etileno (55).

Las plantas contienen múltiples isoformas de receptores de etileno. Los primeros estudios identificaron sitios de unión de etileno en las membranas del retículo endoplasmático (RE) de las plantas (74,75), siendo confirmado por investigaciones posteriores (76–81). En *Arabidopsis thaliana* L. se han identificado las cinco isoformas anteriormente mencionadas (ETR1, ETR2, ERS1, ERS2 y EIN 4) (82–85). Las mutaciones en cualquiera de estos receptores impiden la unión del etileno

a ellos y conducen a una planta que se muestra insensible al etileno (70,82,83,86). También hay algunas mutaciones en estos receptores que no tienen un efecto sobre la unión del etileno, pero impiden la señalización a través del receptor, lo que también conduce a la insensibilidad al etileno (70).

1.3. FRUTOS CLIMATÉRICOS Y NO CLIMATÉRICOS

La maduración de los frutos ha sido siempre objeto de un intenso estudio debido a su relevancia sobre las características nutricionales que definen su calidad (87,88). Como se mencionó anteriormente, dependiendo del patrón de respiración mostrado, los frutos pueden dividirse en frutos climatéricos, que muestran un incremento en la tasa de respiración mediada por un incremento brusco de etileno, y frutos no climatéricos, en los que no hay un incremento en la tasa de respiración ni acumulación de etileno (89).

Tanto los frutos climatéricos como los no climatéricos muestran rutas comunes con respecto a la vía de transducción de señales en respuesta al etileno (90) y acumulan ácido abscísico (ABA) especialmente al comienzo de la maduración (91,92). La acumulación de ABA precede y, por tanto, modula la producción de etileno en los frutos climatéricos, y desencadena la maduración en los no climatéricos cuanto todavía están en la planta (92,93). Recientemente se demostró el papel fundamental del ácido abscísico (ABA) en los frutos no climatéricos especialmente en *Fragaria* × *ananassa* afectando a la modificación de las paredes celulares gracias a que dicho ácido reprime la producción de las enzimas pectín esterasa y poligalacturonasa, que degradan la pared celular y favorecen el ablandamiento de los frutos afectados (94,95).

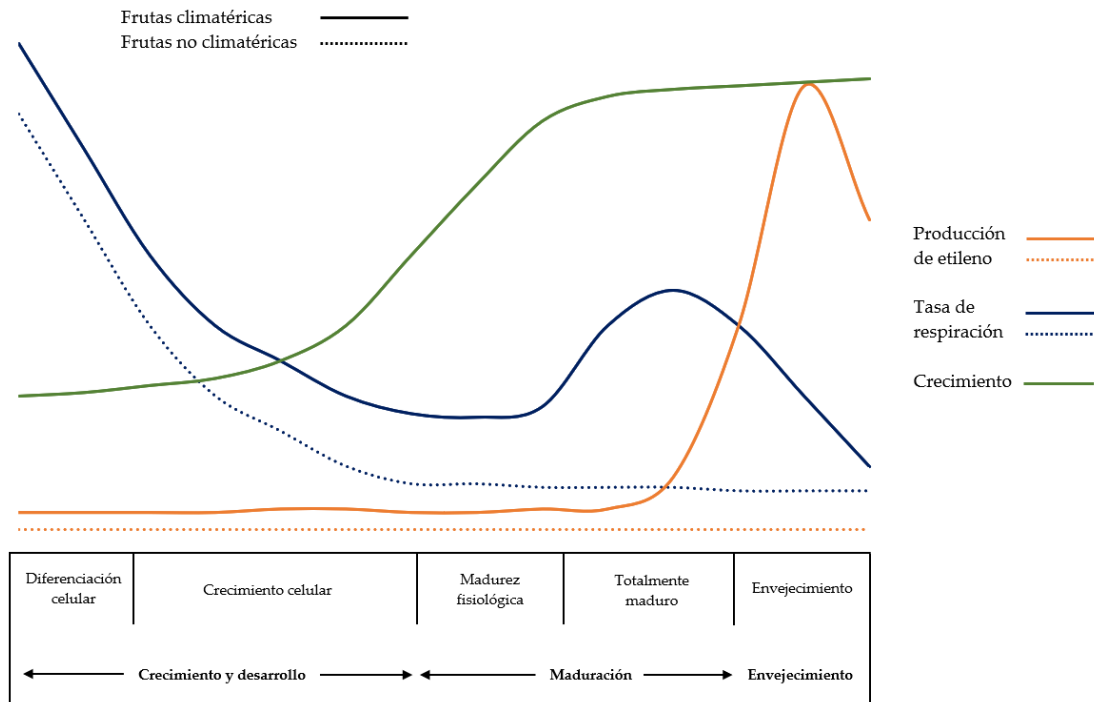


Figura 3. Comparativa del crecimiento, producción de etileno y tasa de respiración entre frutas climatéricas y no climatéricas

Como se puede observar en la figura 3, los frutos climatéricos presentan un pico de respiración y de producción de etileno durante el proceso de maduración y son capaces de madurar incluso después de la cosecha, mientras que los frutos no climatéricos no muestran ningún pico en la respiración y no pueden madurar después de la cosecha (96). Las diferencias entre los dos tipos de frutos se detallan a continuación:

En primer lugar, los frutos climatéricos contienen el sistema I y el sistema II de producción de etileno mientras que los frutos no climatéricos sólo emiten etileno por el llamado sistema I. Esto quiere decir que, en el inicio de la maduración, las frutas climatéricas experimentan un pico máximo en la respiración, seguido por una producción masiva de etileno (97). Como se mencionó anteriormente, el sistema II se caracteriza por la retroalimentación en la producción de etileno, cuanto más etileno en el ambiente, mayor será su producción. Esto hace que el pico de etileno se mantenga hasta alcanzar un estado de maduración envejecido (54). En cambio, en el caso de la fruta no climatérica, una vez alcanzado el punto de

madurez fisiológica la producción de etileno se mantiene, sin cambios significativos, a un nivel basal (15,98).

En segundo lugar, los frutos climatéricos y los no climatéricos muestran poca diferencia durante la fase de desarrollo, ya que sólo producen cantidades mínimas de etileno. Sin embargo, durante el periodo de maduración completa, la cantidad de etileno producida por los frutos climatéricos es mucho mayor que la de los frutos no climatéricos.

En tercer lugar, la aplicación de etileno exógeno sólo es eficaz en las primeras fases de desarrollo de los frutos climatéricos en el árbol, lo que puede provocar el aumento de la respiración y la autocatalización del etileno endógeno. Esta reacción es irreversible, puesto que aplicando etileno de manera artificial se acelera el proceso de maduración de los frutos y como se mencionó anteriormente, la maduración no se puede parar. En el caso de los frutos no climatéricos, el etileno exógeno puede reaccionar con los receptores de etileno tanto en las etapas tempranas como en las tardías, dando pie a una aceleración de la maduración pero, en este caso, una vez se deja de aplicar etileno de forma exógena, los frutos regresarán a su tasa de respiración y producción de etileno basal (99,100). Este proceso es aplicado ampliamente en cítricos, por ejemplo, en el limón. Estos frutos se recogen sin haber alcanzado su maduración fisiológica (cambio de color de verde a amarillo), posteriormente, cuando se van a disponer para su consumo se someten a un proceso llamado “degreening” o desverdizado, en el que se introduce etileno de forma controlada en las cámaras de almacenamiento de limón hasta alcanzar su estado de madurez óptimo para el consumo, retornando después a sus niveles de respiración y producción de etileno previos al tratamiento (101).

Finalmente, al aumentar la concentración de etileno exógeno se adelanta la aparición del pico respiratorio en el fruto climatérico, pero la intensidad del pico respiratorio permanece inalterada. Sin embargo, para los frutos no climatéricos, el aumento de la concentración de etileno exógeno puede incrementar la intensidad respiratoria, pero no la duración del pico respiratorio (100).

Los cambios bioquímicos inducidos por el etileno son, junto con los daños microbiológicos producidos por bacterias o hongos, la causa principal del deterioro de frutas climatéricas, incluso en conservación a baja temperatura (102,103). En consecuencia, se debe adoptar una estrategia adecuada para evitar la acumulación de etileno con el fin de prolongar la vida postcosecha de dichos productos vegetales

y por tanto disminuir sus pérdidas (10). El efecto del etileno debe ser bloqueado o eliminado con el objetivo de mejorar su calidad y prolongar su vida útil. Además, su aplicación no solo debe limitarse al almacenamiento, sino que también debe aplicarse a la manipulación y a todas las etapas a partir de la cosecha (104). Para eliminar o bloquear el efecto del etileno de manera eficaz, es necesario comprender a fondo los métodos disponibles, su aplicación industrial, su efectividad y su coste.

1.4. MÉTODOS DE CONTROL DEL ETILENO

Dado que las frutas y verduras maduran más rápido independientemente de si la exposición al etileno es tipo exógeno o endógeno, es esencial eliminar ambos tipos (17,105,106). Por lo tanto, las estrategias que permitan controlar los niveles de etileno en los ambientes de almacenamiento de frutas climatéricas son clave para disminuir la pérdida postcosecha de los productos y mantener la calidad organoléptica de los frutos (107).

A lo largo de las últimas dos décadas se han desarrollado diferentes métodos de control del etileno, cada vez más eficaces, para lograr unas mínimas concentraciones de etileno en los ambientes de conservación y transporte de frutas. Éstos se pueden clasificar en tres categorías bien definidas:

- Inhibidores de etileno:
 - o 1-MCP: 1-metilciclopropeno.
 - o AS: ácido salicílico.
 - o AVG: aminoetoxi-vinil-glicina.
 - o AOA: ácido aminooxiacético.
- Adsorbentes de etileno:
 - o Zeolita.
 - o Carbón activo.
 - o Gel de sílice.
- Eliminadores de etileno por oxidación catalítica:
 - o KMnO_4 : permanganato de potasio.
 - o Radiación UV.
 - o TiO_2 : dióxido de titanio.
 - o O_3 : ozono.
 - o Paladio.

1.4.1. Inhibidores de etileno

Los inhibidores de etileno actúan en algún punto de las rutas de biosíntesis, señalización o percepción de etileno anteriormente desarrolladas. Al retrasar o frenar dichos procesos metabólicos retardan el avance natural de la maduración de los productos.

1.4.1.1. 1-metilciclopropeno (1-MCP)

El 1-MCP es una molécula de síntesis química que pertenece a la familia de los hidrocarburos de anillo pequeño (figura 4). En condiciones ambientales normales (25 °C y 1 atm), el 1-MCP es gaseoso, por tanto, en su formato comercial se presenta encapsulado en γ -ciclodextrinas que se van disolviendo con la humedad relativa del ambiente, liberando este gas (108,109).

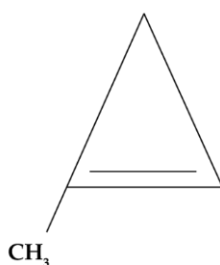


Figura 4. Molécula 1-metilciclopropeno (1-MCP).

Dicha molécula se caracteriza por tener una estructura molecular similar al etileno. Esto lo hace competir con dicha fitohormona por los receptores transmembrana del etileno (ETR1, ERS1 y EIN4) ubicados en las membranas plasmáticas de las células vegetales, inhibiendo la respuesta al etileno (30). Dicho mecanismo se puede observar en la figura 5.

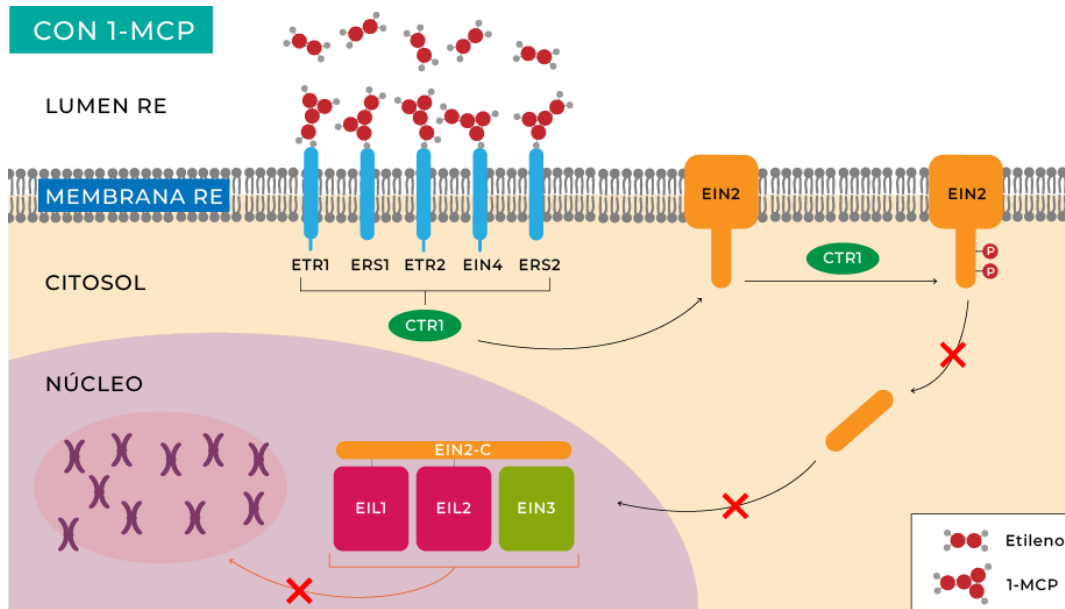


Figura 5. Mecanismo de acción del 1-MCP.

Adicionalmente, el 1-MCP interactúa con los receptores transmembrana de etileno de una forma más intensa y más rápida que el propio etileno, facilitando la unión del 1-MCP a dichos receptores (110). Otros estudios han comprobado que el 1-MCP tiene otras funciones a parte de la de competir por el etileno en su recepción, sin embargo, dichos mecanismos aún no ha sido descubiertos (111) Los efectos de la aplicación de esta molécula han sido ampliamente estudiados en los últimos 15 años (tabla 2).

Sin embargo, el 1-MCP presenta una efectividad menor que otros captadores o desactivadores de etileno como los compuestos de paladio o el empleo de permanganato de potasio como oxidantes del etileno (12,30). La razón de esto es que el 1-MCP se limita a competir con el etileno en los receptores celulares, por lo que se evita parcialmente su retroactivación, pero no lo elimina. También, el 1-MCP no bloquea todos los receptores de etileno de las células vegetales por lo que su efectividad es menor de lo que se podría esperar (112).

Tabla 2. Estudios sobre la aplicación de 1-MCP en diferentes formatos y concentraciones sobre la conservación de diversas frutas.

| Formato | Concentración | Fruto | Condiciones | Resultados relevantes | Ref. |
|-------------------|----------------------------|---|--|--|-------|
| Gas | 0.5 $\mu\text{L L}^{-1}$ | Tomate 'Raf' | 10 °C, 90 % HR, 7 días 20 °C, 90 % HR, 4 días | Frena la producción de etileno (evitando su retroalimentación) y la tasa de respiración. Retrasa los cambios en peso, SSC y TA. | (113) |
| Gas | 1 $\mu\text{L L}^{-1}$ | Pera: 'Gorham' 'Gran Champion' 'La France' 'Gold La France' | 20 °C, 25 días | Reducción de la producción de etileno. Retraso significativo en la expresión de genes relacionados con el cambio de coloración de la piel de las peras y por tanto se evita la degradación de clorofila y la pérdida de firmeza de los frutos. | (114) |
| Gas | 0.1 $\mu\text{L L}^{-1}$ | Tomate | 10 °C, 85 % HR, 15 días | En el tratamiento en el que se empleó una mayor concentración de 1-MCP se observó una menor producción de licopeno y una mayor conservación de peso. | (115) |
| Gas | 0.035 $\mu\text{L L}^{-1}$ | 'Unicorn' | | | |
| Gas | 0.9 $\mu\text{L L}^{-1}$ | Kiwi 'Hayward' | 20 °C, 95 % HR, 20 días | Inhibición parcial de la producción de etileno y tasa respiratoria, retraso de la incidencia de la podredumbre, de la pérdida de peso, del aumento de los sólidos solubles y el recuento total de bacterias. Mejora de la conservación de la firmeza, la clorofila, la acidez total, ácido ascórbico y capacidad antioxidante. | (116) |
| Micro burbujas | 100-400 ppb | Banana 'Khai' | 25 °C, 85 % HR, 12 días | Reducción de la tasa de respiración y producción de etileno. Mayor conservación de contenido total de clorofila, color, firmeza, sólidos solubles totales, capacidad antioxidante y compuestos fenólicos totales. | (117) |
| Gas | 100 nL L ⁻¹ | Papaya 'Gold' y 'Rainbow' | 22 °C, 85 % HR, 25 días 10 °C, 85 % HR, 25 días | Los frutos tratados con altas concentraciones de 1-MCP mostraron mayor firmeza y un retraso en la variación del color, es decir, retrasaron su madurez. Los autores afirman que la aplicación comercial podría suponer la reducción del 30 % en la maduración de la papaya. | (118) |

1.4.1.2. *Ácido salicílico (AS)*

El ácido salicílico (AS) (figura 6) es un compuesto fenólico propio de las plantas que actualmente se considera una hormona vegetal endógena (119). Esta molécula regula muchos procesos como la respuesta al estrés, el desarrollo de las plantas, la termogénesis, la fotosíntesis, el comportamiento de los estomas, la transpiración, la absorción y el transporte de iones, la germinación de semillas y la glucólisis entre otros (120,121).

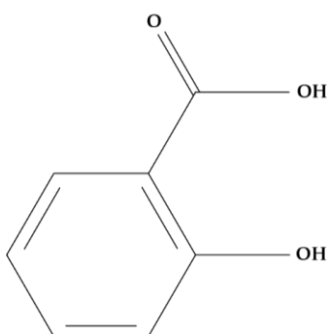


Figura 6. Molécula de ácido salicílico (AS).

Actúa como antagonista de la ACC oxidasa (ACO) inhibiendo su acción, dicha enzima es clave en el proceso de producción de etileno. Tal y como se menciona en el apartado 1.2.2. (titulado síntesis de etileno y regulación de su metabolismo), la ACO oxida al ACC dando lugar al etileno en su etapa final (122).

Se ha demostrado que el AS inhibe la producción de etileno en varias plantas. Leslie y Romani, en 1988 (123), observaron que aplicando una concentración de 80 μM de AS durante el lavado en peras (*Pyrus communis* L.), se reducía en un 80 % la tasa de producción de etileno tras 24 horas. Srivastava & Dwivedi en 2000 (124) aplicaron 100 μM de AS a plátanos, consiguiendo una reducción al 50 % aproximadamente de la tasa de respiración. Estos autores también observaron una reducción de la actividad de las enzimas celulasa y poligalacturonasa tras la aplicación de AS. Babalar y colaboradores en 2007 (125) aplicaron AS a una concentración de 2 mM consiguiendo una reducción eficaz tanto de la podredumbre fúngica como de la tasa de respiración en fresa de variedad 'Selva'. En albaricoques de la variedad 'Canino', Elmenofy y colaboradores en 2021 (126) compararon la aplicación de dos inhibidores de etileno como el AS (4 mM) y AVG (150 mg L^{-1}) recomendando la aplicación de AS (4 mM) con la que se obtuvo un

rendimiento, una calidad y una conservación óptimos de dicha variedad de albaricoque cuando se cultivan en condiciones ambientales propias de Egipto, donde se llevó a cabo la investigación. Por último, Mansourbahmani y colaboradores en 2018 (12) hicieron una comparativa entre distintos métodos de eliminación de etileno más utilizados, entre ellos el AS. Estos autores concluyeron que, aplicando una disolución del 1 % de AS en tomates de la variedad 'Valouro' se redujo en un 25 % la producción de etileno, cuyo valor fue más bajo que otros métodos investigados como fue la aplicación de 1-MCP o la oxidación de etileno por el uso de paladio, permanganato de potasio o radiación UV-C.

Recientemente se han descubierto las aplicaciones del AS como elicitor. Se refiere a una sustancia o señal que desencadena una respuesta específica en una célula, organismo o sistema. En plantas, los elicitores pueden ser moléculas como fitohormonas, que activan receptores específicos en la superficie de las células, dando lugar a una cascada de eventos de señalización intracelular que en última instancia dan lugar a una respuesta celular. Gong y colaboradores en 2022 (127) reportaron en su revisión que la aplicación de AS durante la formación de frutos (limón, granada, mango y fresa entre otros) mejoró el metabolismo de los fenilpropanoides y la biosíntesis de los carotenoides, incrementando la acumulación de flavonoides, ácido ascórbico y carotenoides, aumentando así la actividad antioxidante en la fruta posteriormente recolectada.

1.4.1.3. *Aminoetoxi-vinil-glicina (AVG)*

Al igual que el AS, la aminoetoxi-vinil-glicina (AVG) (figura 7), es un compuesto que inhibe la producción de etileno interviniendo en algún punto de las rutas metabólicas de producción del mismo. En concreto, la AVG es un inhibidor de la ACC sintasa (ACS) ya que se une a su coenzima, el fosfato de piridoxal (PLP), impidiendo la conversión de SAM en ACC y por tanto afecta a la posterior producción de etileno (128–130).

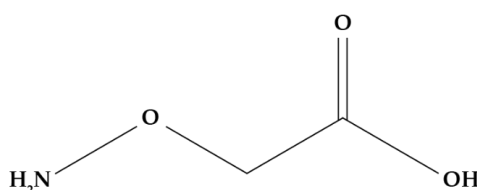


Figura 7. Molécula de aminoetoxivinilglicina (AVG).

Se ha estudiado la aplicación postcosecha de AVG en diversos frutos: Salveit en 2005 (131) aplicó una disolución de 10 mM de AVG en tomate (*Lycopersicon esculentum* Mill.) de la variedad 'Castlemart', obteniendo como resultados una reducción del 30 % en la tasa de respiración y de un 70 % en la tasa de producción de etileno de los frutos. Ozturk y colaboradores en 2015 (132) aplicaron 200 mg L⁻¹ de AVG en ciruelos dos semanas antes de la cosecha en las variedades de ciruela 'Black Beauty', 'Black Amber' y 'Fiber'. Como resultados obtuvieron una reducción del 60 % en la producción de etileno y en la tasa de respiración. También observaron un retraso en el viraje de color verde a rojo y se evitó la pérdida de firmeza (70 % más firmeza en frutos tratados) y peso (15 % más peso en frutos tratados). El mismo autor en 2019 aplicó 225 mg L⁻¹ de AVG en kiwis (*Actinia deliciosa* L.) de la variedad 'Hayward' observando resultados parecidos, pero no observó diferencias con el control en los análisis de ácido ascórbico y flavonoides totales con la aplicación de AVG (133). Efectos similares observaron Yuan & Carbaugh en 2007 (134) en manzanas de las variedades 'Golden Supreme' y 'Golden Delicious', Muñoz-Robredo y colaboradores en 2012 (135) en albaricoques de la variedad 'Patterson', Xie y colaboradores en 2015 (136) en peras de la variedad 'Starkrimson', Kim y colaboradores en 2021 (137), en ciruelas de variedad 'Formosa' y Win y colaboradores en 2021 (138) en caquis de la variedad 'Sangjudungsi'.

Sin embargo, se han reportados posibles efectos negativos en el desarrollo del aroma de los frutos, resultando en pérdidas de intensidad (139,140). Además, su coste es demasiado elevado para una aplicación industrial (129).

1.4.1.4. *Ácido aminooxiacético (AOA)*

A diferencia de los compuestos anteriormente indicados (1-MCP, AS y AVG), el AOA (figura 8) es un inhibidor no específico de todas las enzimas que tienen como coenzima el PLP, entre ellas la ACC sintasa, por lo que su aplicación podría disminuir la síntesis de etileno (129,141,142). Debido a su inespecificidad puede llegar a interferir en otras reacciones enzimáticas afectado negativamente a otros procesos fisiológicos (143).

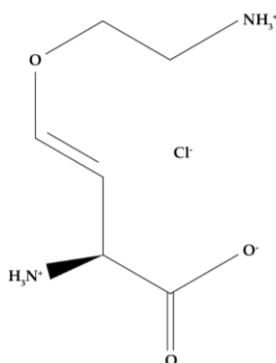


Figura 8. Molécula del ácido aminooxiacético (AOA).

Bulantseva y colaboradores en 2009 (144) aplicaron una disolución de AOA de 10 mg L⁻¹ a plátanos recolectados en 3 estados de maduración diferentes (verdes, verde-amarillo, amarillo brillante). Aquellos tratados y recolectados en los estados verde y verde-amarillo, tuvieron unas tasas de producción de etileno cerca de un 30 % menor que los controles en las mismas fases de maduración. Lima y colaboradores en 2021 (145) sumergieron en 1 mg L⁻¹ de AOA, las raíces de patatas dulces de la variedad 'BRS Rubissol' resultando en una mayor conservación del peso, azúcares totales, pH y una reducción de la aparición de brotes comparado con las patatas no tratadas aumentando de la vida útil de las patatas tratadas.

Hasta la fecha, la aplicación de este compuesto se ha limitado mayoritariamente a la conservación de flores una vez recolectadas (146) mientras que su aplicación en frutas y hortalizas no ha sido suficientemente testada.

1.4.2. Atrapadores de etileno

Los métodos para atrapar el etileno y minimizar su acción se basan en dos fenómenos físicos: la adsorción y la absorción. La adsorción ocurre cuando una partícula se fija en la superficie de un material sólido. Por otro lado, en la absorción la partícula se mantiene dentro del material sólido. Existen muchos materiales capaces de llevar a cabo procesos de adsorción/absorción de etileno, por lo que se han utilizado para desarrollar captadores de etileno. Entre ellos destacan las zeolitas, el carbón activo y las estructuras organometálicas.

1.4.2.1. Zeolita

Las zeolitas (figura 9) (147) son estructuras tridimensionales microporosas de aluminosilicatos cristalinos. Las zeolitas tienen cargas negativas en su estructura que se equilibran con iones alcalinos o alcalinotérreos (148). El tamaño de los poros de las zeolitas oscila entre 3 y 12 Å, lo que les proporciona la capacidad de adsorber muchas sustancias químicas con cierto grado de especificidad, incluido el etileno (1).

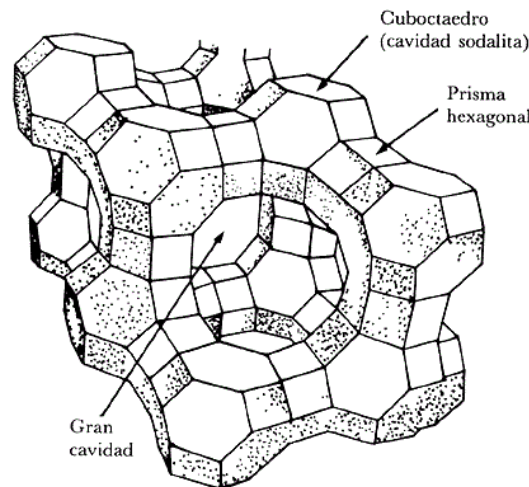


Figura 9. Estructura general de la zeolita.

El etileno puede ser absorbido dentro de la estructura de la zeolita y adsorbido en la superficie de la estructura de la zeolita (149). En el caso de las zeolitas naturales, un gran diámetro de poro (12 Å) favorece que el etileno (diámetro 3,9 Å) pase a través de las aberturas de los poros y sea absorbido en el interior de la zeolita (150). Existen dos teorías para explicar este fenómeno. La primera hace referencia a que se produce una interacción catión- π (interacción molecular no covalente entre un catión y un sistema rico en electrones) entre los electrones del doble enlace del etileno y cationes metálicos de la zeolita. La segunda teoría implica una interacción CH-O resultante entre los átomos de hidrógeno del etileno y los átomos de oxígeno en la superficie de la zeolita (1,148,151).

De Bruijn y colaboradores en 2020 (152) aplicaron zeolitas (compuestas de 53 % de clinoptilolita, 40 % de mordenita y 7 % de cuarzo) como adsorbentes en la conservación de tomate de variedad 'Medano' y observaron una reducción del 50 % en las mediciones de concentración de etileno hasta el día 10 de almacenamiento

a 10 °C. A partir de ese punto los niveles de etileno entre el tratamiento control y el tratado con adsorbentes de zeolita se igualaron. Estos autores concluyeron que puede ser un método eficaz para captar etileno pero que por sí solo no tiene una gran eficacia. Mariah y colaboradores en 2022 (153) llegaron a una conclusión similar en su trabajo de revisión .

Sin embargo, pese a que las zeolitas no causan un gran impacto a nivel medioambiental y no son tóxicas, su capacidad de retención de etileno es baja e inespecífica para dicha molécula (154).

1.4.2.2. *Carbón activo*

El uso de carbón activo se remonta a 1940. Southwick y Smock ya en 1943 (28) usaron carbón vegetal bromado para eliminar el etileno de la atmósfera de almacenamiento de manzanas 'McIntosh', lo que permitió una considerable prolongación de la vida de los frutos en dicha atmósfera controlada durante un periodo de tiempo entre 2 a 3 meses.

El carbón activo atrapa el etileno por adsorción (figura 10) (155). Su eficacia depende de factores como la superficie de contacto, el tamaño de los poros, la temperatura y la humedad relativa del ambiente (142). El polvo granulado y la fibra de carbón activo son las formas más comunes utilizadas para la captación de etileno con esta metodología. Bailén y colaboradores en 2013 (156) confirmaron que a una concentración de etileno situada entre 1 y 7,5 $\mu\text{L L}^{-1}$ en el aire, el carbón activo granular de 20 a 60 mallas (unidad de medida del diámetro de poro de un tamiz en granulometría, en este caso entre 0,841 y 0,177 mm), pudo adsorber un 70 % del etileno disponible, mientras que el carbón activo en polvo de 100 a 400 mallas (entre 0,149 y 0,037 mm) sólo pudo adsorber el 40 %.

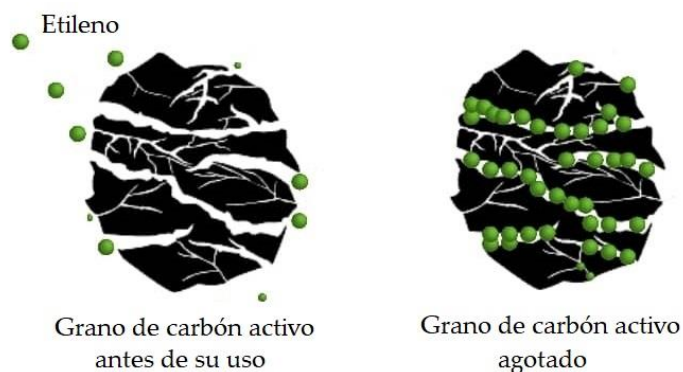


Figura 10. Método de acción del carbón activo sobre el etileno.

Jaimun y Sabgsywan en 2019 (157) aplicaron carbón activo a papeles cubiertos de quitosán (biopolímero de aminopolisacáridos) y de vainillina para comparar su efecto con otros atrapadores de etileno como la zeolita en las cajas de transporte de mango variedad 'Nam Dok Mai' conservados 30 días a 13 °C. En sus resultados observaron que la aplicación de zeolita en este contexto fue más eficaz que el carbón activo para adsorber etileno, aunque las diferencias entre dichos tratamientos fueron bajas (1.91 mL L⁻¹ de etileno para la zeolita, 2.31 mL L⁻¹ de etileno para el carbón activo y 3.21 mL L⁻¹ de etileno para el tratamiento control a 28 días de ensayo). No se observaron diferencias entre aplicar carbón activo o zeolita en el resto de parámetros analizados (peso, firmeza, acidez titulable y sólidos solubles) pero si se observaron diferencias con el tratamiento control, manteniendo por lo tanto la calidad de los mangos tratados con ambas sustancias adsorbentes durante el tiempo de almacenamiento.

Las principales ventajas del carbón activo como eliminador de etileno es que es una sustancia que es respetuosa con el medio ambiente por su composición en carbono, su baja toxicidad, su disponibilidad y su bajo coste. Sin embargo, su naturaleza inespecífica de adsorción es una importante limitación para su uso generalizado como adsorbente de etileno por sí solo, por ello se suele utilizar como coadyuvante junto con otros atrapadores y eliminadores de etileno como el permanganato de potasio (KMnO₄) o el paladio (1,30).

1.4.2.3. Estructuras organometálicas

Las estructuras organometálicas (EOM) (figura 11) son un tipo de material poroso sintético formado por iones metálicos o grupos de iones unidos a moléculas orgánicas. La combinación de diferentes moléculas orgánicas e inorgánicas proporciona flexibilidad en cuanto al tamaño, la forma y la estructura de los poros (158). Los EOM tienen una superficie de adsorción excepcionalmente alta (de 1.000 a 3.000 m² g⁻¹), mayor que las zeolitas (320 m² g⁻¹) y el carbón activo (827 a 1.120 m² g⁻¹) (159). Los EOM pueden adsorber selectivamente compuestos volátiles como el etileno (158,160).

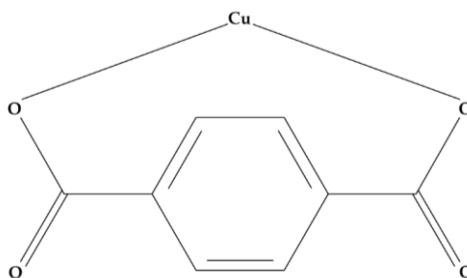


Figura 11. Ejemplo de EOM. Tereftalato de cobre (II).

Awalgaonkar en 2018 (112) encontró que los EOM tenían mejor capacidad de inactivación de etileno que el permanganato de potasio en condiciones de humedad relativa baja y controlada. Chopra y colaboradores (160) informaron que los EOM no adsorben etileno de manera tan eficiente cuando hay agua en el ambiente de almacenamiento. Esto es realmente un problema a la hora de su implantación a nivel industrial puesto que los ambientes de conservación de los productos vegetales suelen presentar valores de humedad relativa entre un 90 y 95 %.

Aunque este método es eficaz para la captación de etileno, aún no ha sido aprobado por la “U.S. Food and Drug Administration” para su uso en la industria alimentaria (1). Una mayor investigación y desarrollo de este producto es necesaria para hacer posible su aplicación.

1.4.2.4. *Inconvenientes de los atrapadores de etileno*

Como se ha visto hasta ahora, los atrapadores de etileno, aunque son buenos “reteniendo” el etileno, no son eficaces evitando su acción. Algunos de los principales inconvenientes de estas tecnologías son los siguientes:

1. El etileno sólo se adsorbe en la superficie o se absorbe en el interior de los poros de estos materiales, pero no puede descomponerse.
2. Pueden producirse fenómenos de desorción (el proceso opuesto a la adsorción/absorción), por el cual una sustancia se libera desde o a través de una superficie.
3. Con el tiempo la eficacia de la adsorción/absorción tiende a disminuir ya que estos materiales se saturan fácilmente y es necesaria una sustitución.

1.4.3. **Eliminación de etileno por oxidación catalítica**

Este método de eliminación de etileno se basa en reacciones químicas de oxidación-reducción en la que el etileno se disocia irreversiblemente en CO₂ y agua. La efectividad de este método depende de la capacidad oxidante de los diferentes compuestos que pueden utilizarse para este fin.

1.4.3.1. *Permanganato de potasio (KMnO₄)*

El permanganato de potasio (figura 12) actúa sobre el doble enlace de la molécula de etileno para oxidarla en presencia de agua. El etileno, al ser oxidado por el permanganato de potasio, forma inicialmente acetaldehído que posteriormente se oxida a ácido acético y luego a dióxido de carbono y agua.

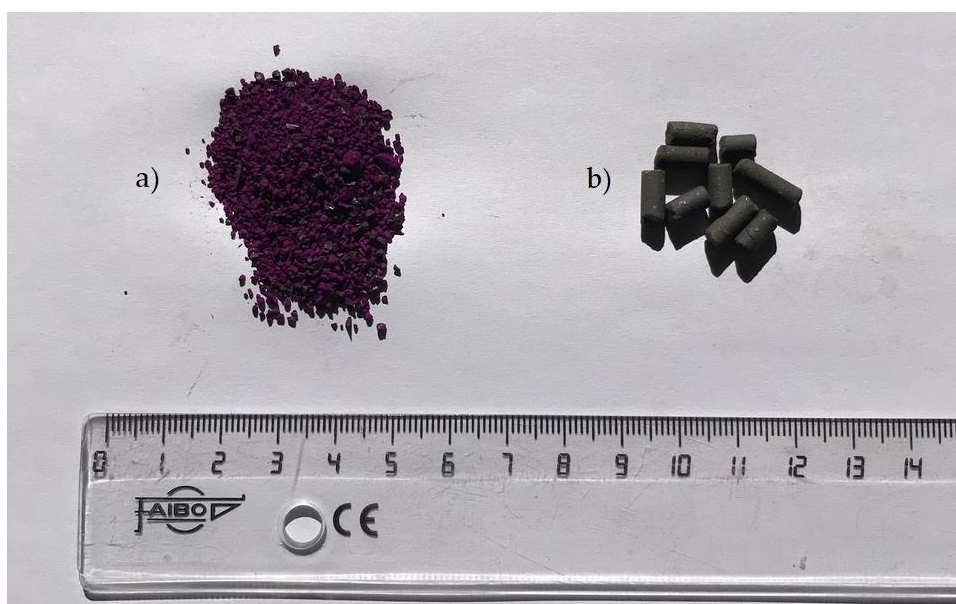


Figura 12. Comparación del granulado de permanganato de potasio (a), empleado por KEEP COOL para la fabricación del sistema de eliminación de etileno aplicado en este proyecto, con pellets de permanganato de potasio de uso comercial (b).

La reacción redox provocada por el permanganato de potasio da lugar a un cambio de color en el propio permanganato pasando de púrpura (iones MnO_4^-) a marrón (MnO_2). Los estudios llevados a cabo empleando permanganato de potasio como eliminador de etileno son muy diversos. Se han probado sus efectos en diferentes tipos de aplicaciones sobre manzana (161), albaricoque (162), arándanos (31), tomate (12,163,164), pera (165,166) y melocotón (13,167) entre otros.

Muchos de los estudios desarrollados en base a esta molécula buscan favorecer la eliminación de etileno extendiendo la superficie de contacto del permanganato de potasio con dicha fitohormona. Para ello se llevan a cabo mezclas con materiales inertes como las zeolitas o carbón activo mencionados anteriormente, compuestos que también ayudan en la absorción y adsorción del etileno (tabla 3).

Tabla 3. Algunos estudios sobre la aplicación de permanganato de potasio, en diferentes formatos, en la conservación de frutas.

| Formato | Concentración | Fruto | Condiciones | Resultados relevantes | Ref |
|---|---|--------------------|----------------------------|---|-------|
| Sachet de LDPE (polietileno de baja densidad en sus siglas en inglés) | Disolución KMnO_4 (50 mL) saturada y secada junto a arcillas naturales y carbón activo | Aguacate 'Pollock' | 12 °C, 94 % HR, 21 días | Reducción de las concentraciones de CO_2 y C_2H_4 en el envase. Mantiene una buena calidad visual. Inhibió la incidencia de enfermedades y redujo los daños por frío. Retrasó las pérdidas de peso y firmeza. El CSS y el color de la pulpa no se vieron afectados significativamente. | (168) |
| Sachet de LDPE | 5 g de KMnO_4 y mezcla de vermiculita en dosis de 1,5 y 1% p/p | Banana 'Musa' | 18 °C, 70-80 % HR, 16 días | Retraso del amarilleamiento de la piel. Retraso del aumento del CSS. Reducción de la pérdida de firmeza y de peso. Aumento mínimo de la relación CSS/AT. | (169) |
| Sachet | Mezcla de arcillas naturales y KMnO_4 (9 g por kg de fruta) | Kiwi 'Hayward' | 0 °C, 85-95 % HR, 200 días | Firmeza mantenida. Retraso del aumento de CSS y disminución del AT. Reducción de la pérdida de clorofila total y ácido ascórbico. | (170) |
| Sachet de LDPE | 20 g de KMnO_4 junto con óxido de aluminio | Pera 'Nijisseiki' | 0 °C, 90 % HR, 252 días | Amarilleamiento retardado. Disminución de los niveles de C_2H_4 y de la tasa de respiración. Reducción del pardeamiento de la carne. | (171) |
| Sachet | 20 % KMnO_4 en zeolita bentonita (2:1 p/p) | Tomate 'Valouro' | 7 °C, 90 % HR, 35 días | Reducción de la concentración de etileno. Retraso del ablandamiento de la fruta. Prácticamente se mantiene el contenido de fenoles y de la actividad antioxidante. Mantenimiento del contenido de vitamina C. Retraso de la pérdida de peso y reducción en los daños por podredumbre. | (12) |

Esta molécula tiene una gran aplicación industrial debido al bajo coste de producción, la facilidad de incorporarla en sistemas de almacenamiento y transporte y a la gran eficacia en la eliminación de etileno. El principal inconveniente se encuentra en su rápido consumo y en su posible toxicidad en contacto con alimentos, aunque cabe mencionar que ha sido solucionado presentándose (en la mayoría de sus formas comerciales) en *sachets* fácilmente sustituibles cuando se saturan.

1.4.3.2. *Radiación UV*

La radiación UV de onda corta de entre 100 y 280 nm (UV-C) también es capaz de actuar sobre el doble enlace del etileno generando radicales oxidantes que al final de la reacción producen CO₂ y agua (172,173), a este proceso se le denomina fotocatalisis. Además, esta radiación puede producir pequeñas cantidades de ozono a esas longitudes de onda, molécula que también actúa sobre el etileno como se verá en los siguientes puntos.

Bu y colaboradores (174) aplicaron radiación UV-C de 254 nm sobre tomates de la variedad 'Zhenzhu'. Pese a que la incidencia directa de la radiación UV sobre la fruta puede producir efectos adversos, dichos investigadores observaron una reducción de la tasa de producción de etileno significativa del 20 %. Más recientemente, en 2022, Mabusela y colaboradores (175) en su artículo de revisión estudiaron la radiación ultravioleta de 254 nm y de 185 nm en un ambiente de vacío. En ambas longitudes de onda se observó una eliminación de etileno mediante dos vías: por un lado, la acción directa de la radiación UV-C sobre el doble enlace del etileno, y por otro lado produciendo EROS al reaccionar con el agua y el oxígeno del ambiente (teniendo en cuenta que la humedad relativa de los ambientes de conservación de frutas muestra valores alrededor del 90 % y del 21 % en oxígeno). A su vez dichas EROS reaccionan con el etileno produciendo CO₂ y agua (figura 13).

La efectividad de los tratamientos estudiados por Mabusela y colaboradores (175) dependen a su vez de numerosos factores que hacen que la tasa de eliminación de etileno cambie mucho. Un ejemplo de ello es la humedad relativa. El agua es la principal fuente de ROS al ser atacada por la radiación, por tanto, una humedad relativa baja afectará enormemente a la eliminación de etileno

empleando este método. Actualmente no existe un consenso sobre el rendimiento de esta técnica de oxidación de etileno.

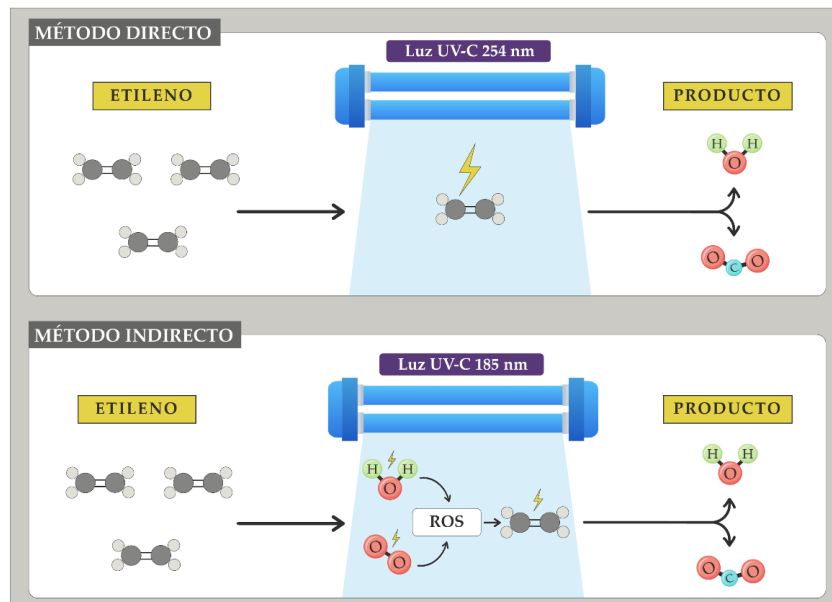


Figura 13. Reacción de la radiación UV-C de 254 y 185 nm sobre el etileno.

Adicionalmente la radiación con UV-C ha sido enormemente estudiada por ser capaz de eliminar las esporas de los microorganismos presentes en los ambientes de conservación de las frutas (176). Es un efecto que se debe tener en cuenta pues las enfermedades fúngicas y bacterianas producen, entre otros muchos efectos, el aumento de la tasa de producción de etileno en los frutos infectados (175).

Este método tiene numerosas ventajas como la facilidad de implantación, el bajo consumo energético, que bajo las condiciones idóneas desarrolla una adecuada eliminación de etileno o la eliminación de esporas minimizando las afecciones fúngicas y bacterianas. Sin embargo, tiene numerosos inconvenientes que, de no tener en cuenta, reduciría su eficacia:

- La humedad relativa: como se ha mencionado anteriormente el agua ambiental es la principal fuente de ciertos EROS, imprescindible en la eficacia de este método. Cuanto menor sea la humedad relativa menor

será la eliminación de etileno que se puede llevar a cabo con radiación UV-C (177).

- La cantidad inicial de etileno: el aumento de la concentración inicial de etileno, manteniendo constante la energía de los fotones, consigue que un mayor número moléculas de etileno reciban menos energía y, por tanto, la eliminación de etileno sea menor (105,106).
- Concentración de oxígeno: el oxígeno es el precursor de ciertas EROS y del ozono que favorecen este proceso. Una baja concentración de este gas dificultará la eliminación de etileno (106).

Incidencia directa en frutas: cuando la radiación UV-C está directamente dirigida sobre las frutas produce cambios a nivel estructural llegando a afectar negativamente a la calidad de las mismas (175).

1.4.3.3. *Dióxido de titanio (TiO₂)*

La fotocatalisis es otro enfoque para eliminar el etileno (34,172,178). El dióxido de titanio (figura 14) es un material semiconductor y uno de los fotocatalizadores más frecuentemente empleados para la degradación del etileno, capacidad atribuible principalmente a su reactividad fotoquímica única y a sus propiedades físicas, que incluyen un elevado brillo (debido al alto índice de refracción) y la resistencia a la decoloración (30).



Figura 14. Ejemplo de malla de dióxido de titanio incorporada en el sistema de eliminación de etileno. Aplicado en estudios no publicados de la presente Tesis.

El mecanismo completo de acción de oxidación de compuestos orgánicos mediante la radiación de luz UV sobre dióxido de titanio está descrito por Pathak y colaboradores (105). A modo de resumen, la reacción se basa en que tras la irradiación con longitudes de onda ($h\nu$) UV (alrededor de 240-380 nm) el dióxido de titanio genera electrones (e^-) y demás efectos (reacción 1) que, al actuar sobre el agua del ambiente, producen radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) altamente reactivos (reacción 2). Éstos, a su vez, reaccionan con los compuestos orgánicos dando lugar a CO_2 y agua (reacción 3) (172,173).



Aunque el mecanismo de la oxidación fotocatalítica se ha descrito (105), el mecanismo exacto de reacción con el etileno sigue siendo un tema de debate debido a la presencia de varios intermediarios de reacción que no se han aclarado completamente (106).

Se han llevado a cabo numerosos estudios sobre la aplicación de esta tecnología de eliminación de etileno. Recientemente, Alves y colaboradores en 2023 (179), la aplicaron sobre tomates cherry almacenados a 18°C y con una humedad relativa del 85 %. El tratamiento se aplicó haciendo pasar un flujo de aire constante por el sistema de dióxido de titanio y luz UV. Durante el período de almacenamiento, los tomates cherry tratados con dióxido de titanio irradiado con luz UV mostraron una menor concentración de etileno, una menor tasa de respiración, un menor contenido total de sólidos solubles y una mayor concentración de licopeno y acidez titulable que el control, lo que demuestra que los frutos tratados con fotocatalisis no alcanzaron la madurez completa. Li y colaboradores en 2022 (180) obtuvieron unos resultados similares empleando la misma variedad de tomate para su estudio.

En los últimos años, muchos estudios sobre el efecto de dióxido de titanio-UV en el etileno se han centrado en su aplicación como componente de films o empaquetamientos de frutas. Entre ellos, Fonseca y colaboradores en 2021 (181) evaluaron la eficacia de redes de espuma de polietileno recubiertas con un

nanocompuesto fotocatalítico compuesto por gelatina y dióxido de titanio para degradar el etileno producido por papayas (*Carica papaya* L.) de la variedad 'Golden'. Las frutas tratadas con la gelatina de dióxido de titanio e irradiadas con luz UV mostraron una acumulación de etileno un 60 % menor que la fruta del grupo control tras cuatro días de almacenamiento, además de una mayor firmeza y un menor índice de maduración (ratio sólidos solubles/acidez titulable). Ghosh y colaboradores en 2022 (182) aplicaron dióxido de titanio fotoactivado y chitosán formando un film con el que recubrir pimientos de la variedad 'Tejaswani' almacenados a temperatura ambiente (25 °C). Los pimientos tratados registraron un mantenimiento de CSS junto con una mayor firmeza, integridad celular, hidratación y color. De Chiara y colaboradores en 2015 (183) aplicaron un polvo compuesto de dióxido de titanio y dióxido de silicio en diferentes proporciones en la conservación de tomates de la variedad 'Camone'. En los tomates que se aplicó la proporción 80-20 (TiO₂-SiO₂), tras exponerlos a la luz UV, se degradó el etileno por completo tras 14 días de estudio. Al final, en dicho tratamiento no se alcanzó el color rojo de los frutos.

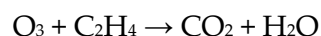
El dióxido de titanio está categorizado como un aditivo alimentario por la "U.S. Food and Drug Administration" código 21CFR73.575 y tiene un bajo precio. Esto lo hace rentable para su aplicación en el almacenamiento y transporte de frutas. Sin embargo, presenta algunos inconvenientes a tener en cuenta para su implementación:

- Necesidad de unas condiciones de almacenamiento muy controladas ya que la efectividad del dióxido de titanio depende de numerosas variables como la humedad, la temperatura o la intensidad de la luz UV (105,142,184).
- No es un método selectivo, como se vio cuando se expuso el resumen de la reacción desencadenada por el dióxido de titanio y la radiación UV. Además de sobre el etileno, actúa sobre otros compuestos orgánicos como son los compuestos aromáticos, pudiendo afectar a la calidad organoléptica de los frutos (185).
- Puede aumentar la temperatura de almacenamiento, lo que puede dar lugar a daños en los frutos (186).

- Si la radiación UV, esencial para que este método sea efectivo, incide directamente sobre los frutos, puede dar lugar a consecuencias negativas como pérdida de aromas, ruptura de membranas celulares y degradación de estructuras (187).

1.4.3.4. Ozono (O₃)

El ozono, producido normalmente con lámparas UV, es una molécula fuertemente oxidante que también puede ser empleada como eliminadora de etileno (172). El ozono, al ser un gas altamente reactivo, actúa sobre el doble enlace del etileno, rompiéndolo y disociando dicha fitohormona en CO₂ y agua según la siguiente reacción:



La aplicación de este método es sencilla. Consiste en hacer pasar un flujo de aire proveniente de las instalaciones de almacenamiento de frutas (rico en etileno) a través de un generador de ozono y devolverlo al almacén libre de etileno (188).

Liang y colaboradores en 2018 (189) analizaron la producción de etileno, la firmeza, el contenido en vitamina C, el contenido en malonaldehído, los niveles de ascorbato peroxidasa, peroxidasa y los contenidos de compuestos aromáticos de tomates de la variedad 'Hard Pink' almacenados durante 25 días a 10 °C y tratados con 17,14 mg (m³)⁻¹ de ozono durante 1 hora al inicio del estudio. Los resultados mostraron que el tratamiento con ozono retrasó la pérdida de firmeza, compuestos bioactivos y compuestos aromáticos además de reducir la tasa de producción de etileno al 50 % durante los primeros 15 días. Toti y colaboradores en 2018 (190) trataron melones variedad 'Cantalupo' con 0,3 ppm de ozono a 6 °C durante 13 días. Sus resultados indicaron que el tratamiento con ozono redujo la actividad de las enzimas de la pared celular (α -arabinopiranosidasa, β -galactopiranosidasa y poligalacturonasa) responsables de su degradación y por tanto del ablandamiento de los melones. También se redujo la concentración de etileno. Con todo esto se consiguió mantener la calidad de los melones tratados durante más tiempo. Más recientemente, Gao y colaboradores en 2020 (191) en uva de la variedad 'Muscat Hamburg', pese a ser un fruto no climatérico, trataron los frutos con 14,98 mg (m³)⁻¹ de ozono. Los resultados revelaron una reducción en la producción de etileno

cercana al 30 % en los frutos sometidos al tratamiento. También se observaron un mantenimiento de la capacidad antioxidante al apreciarse mayores concentraciones de las enzimas catalasa (CAT), peroxidasa (POD), superóxido dismutasa (SOD) y polifenol oxidasa (PPO), capaces de eliminar especies reactivas de oxígeno (EROS) de los tejidos vegetales. Además, se observaron una menor cantidad de afecciones fúngicas en los frutos tratados.

A pesar de que se considera seguro por la FDA (U.S. Food and Drug Administration) y que su implantación industrial no es complicada, el ozono presenta diversos inconvenientes:

- Su manejo es muy difícil debido a su fácil descomposición en oxígeno (107).
- Si se sobrepasan unos niveles muy determinados, el ozono pasa de ofrecer grandes mejoras a ser perjudicial ya que puede destruir tejidos dando lugar a heridas que pueden favorecer la producción de etileno por estrés (172).
- Aunque sea seguro a concentraciones bajas, a partir de 5 ppm el ozono empieza a tener efectos perjudiciales sobre la salud humana incluyendo problemas de visión, sensación de asfixia, dolor de cabeza, edemas pulmonares y coma cuando las concentraciones alcanzan los 50 ppm (192).

1.4.3.5. *Paladio*

El paladio es un metal escaso con muchas aplicaciones, entre ellas destaca su empleo como catalizador en reacciones químicas o en medicina para la elaboración de material quirúrgico. También tiene la propiedad de absorber hidrógeno en su estructura metálica y purificar hidrocarburos en la industria automovilística (193,194). Esta última aplicación fue la que fomentó su empleo como posible eliminador de etileno mediante catálisis (142,184,195). Al igual que otros oxidantes de etileno, el paladio descompone el etileno en CO₂ y agua de manera irreversible.

Bailén y colaboradores en 2007 (184) emplearon una mezcla de granulado (20-60 mallas) de carbón activo con paladio (1 %) sobre tres variedades de tomate 'Beef', 'Mendez' y 'Raf'. Durante las primeras 50 horas se alcanzó una eliminación de etileno cercana al 60 % en las tres variedades, además de una mayor conservación

de la firmeza y color, tanto interno como externo. Mok y colaboradores en 2020 (196) aplicaron en la conservación de manzanas 'Fuji' una mezcla de zeolita ZSM-5 y paladio (0,36 %) introducida en tubos de cuarzo por los que se hacía pasar el aire de la cámara de almacenamiento. Los resultados mostraron una eliminación de etileno cercana al 100 % tras 40 días de almacenamiento. Tzeng y colaboradores en 2019 (197) observaron, utilizando una mezcla y aplicación similar, una eliminación de etileno del 99 % en la conservación de bananas. Mansourbahmani y colaboradores (12) en 2018, emplearon paladio junto a nano zeolitas en diferentes concentraciones (0%, 1%, 2.5%, y 5%) y comparó este método de eliminación de etileno con otros eliminadores o inhibidores de etileno como el permanganato de potasio, 1-MCP y UV-C concluyendo que el método del paladio era el más eficaz.

Pese a que este método no presenta muchos inconvenientes, su aplicación a nivel industrial resulta ser muy complicada ya que el paladio es un metal muy escaso y difícil de extraer y, por consiguiente, extremadamente caro. Además, el país con la mayor producción de este elemento a nivel mundial es la Federación Rusa sobre la que actualmente caen numerosas sanciones económicas y comerciales (por la invasión de Ucrania), encareciendo todavía más su precio (198–200).

II – JUSTIFICACIÓN

II - JUSTIFICACIÓN

Debido al gran impacto que tiene el sector agrícola en la economía mundial y en concreto en la economía de España y la Región de Murcia, resulta necesario el desarrollo, evaluación e implantación de técnicas o métodos para evitar el desperdicio y aumentar la vida útil de los alimentos. En el campo de las frutas climatéricas, el etileno actúa como uno de los principales problemas a resolver ya que, durante la postcosecha, favorece y acelera la maduración y, por tanto, la pérdida de cualidades beneficiosas para la salud humana y el deterioro organoléptico de los frutos. Una eliminación total e irreversible de dicha hormona en los ambientes de almacenamiento, distribución y venta de fruta conllevaría un notable beneficio para la sociedad. Este beneficio abarcaría desde el punto de vista económico para las empresas del sector hortofrutícolas, pasando por el sanitario para el consumidor, hasta el ambiental reduciendo el desaprovechamiento y aumentando la disponibilidad de frutas. La Región de Murcia, como una de las principales áreas de producción de frutas de la Unión Europea, es el lugar idóneo para lograr este fin.

Este proyecto de Tesis Doctoral nace de la colaboración entre la Cátedra de Emprendimiento en el Ámbito Agroalimentario UCAM-Banco Santander y la empresa murciana KEEPCOOL. Esta última nació en 2015 con el desarrollo propio de sus sistemas de eliminación de etileno que, en 2016, fueron patentados en términos de composición y granulometría. Su promotor y CEO de la compañía, Juan José Caravaca, diseñó el producto como una solución para la conservación de los productos no solo eliminando etileno sino también reduciendo el impacto de esporas de hongos que provocan podredumbre en los frutos. Los clientes de KEEPCOOL se encuentran en España, Alemania, Estados Unidos, República Dominicana, Ecuador, Puerto Rico y Perú entre otros. En ellos están implementados los sistemas de eliminación de etileno, abarcando toda la línea de producción de frutos, desde agricultores como Elíe o Earmur, pasando por distribuidores como Isabel Alonso S.L. o Catman North, hasta supermercados o puntos de venta al público como Aldi, Consum o Carrefour.

También se contó con el apoyo de la Federación de cooperativas agrarias de Murcia, FECOAM, y la Asociación de Productores-Exportadores de Frutas y Hortalizas de la Región de Murcia, PROEXPORT. Quienes, mediante el suministro de los frutos, fueron un apoyo indispensable para llevar a término este proyecto,

A través de la acción conjunta de la Cátedra y KEEP COOL se planeó este proyecto de Tesis Doctoral con mención industrial para evaluar dicho sistema, su alcance real y posibles mejoras en su aplicación sobre productos de importancia para la Región de Murcia.

III – OBJETIVOS

III - OBJETIVOS

Esta Tesis parte de la hipótesis de que de entre los métodos de eliminación de etileno, el uso de permanganato de potasio como agente oxidante es el más interesante por su eficacia, facilidad de implementación y bajo coste. Sin embargo, la eliminación de etileno por esta vía depende de numerosos factores. Además, no existen ensayos consistentes sobre la aplicación de este método en frutas con gran producción en la Región de Murcia.

Esta Tesis cuenta con dos objetivos principales, subdivididos a su vez en objetivos secundarios:

1. Determinar la eficacia de la eliminación de etileno mediante oxidación catalítica con permanganato de potasio ayudado por radiación UV-C en la conservación postcosecha de frutos climatéricos de importancia para la Región de Murcia. Para ello, el sistema aplicado será el desarrollado por la empresa colaboradora KEEPCOOL. Este objetivo principal se subdivide en los siguientes objetivos secundarios:
 - a. Analizar la concentración de etileno durante la aplicación del sistema de eliminación empleado en diferentes frutas climatéricas de producción murciana.
 - b. Comprobar la eficacia de dicho tratamiento en diferentes condiciones de preservación de frutas orientados a simular condiciones reales como puede ser el almacenamiento, el transporte o la venta al consumidor en supermercados.

2. Evaluar el alcance de dicha eliminación de etileno analizando la calidad de los frutos seleccionados para dicho fin. Este objetivo principal se subdivide en los siguientes objetivos secundarios:
 - a. Evaluar el efecto de la eliminación de etileno por este método sobre la calidad fisicoquímica de las frutas mediante análisis de peso, calibre, firmeza, contenido en sólidos solubles, acidez total, índice de madurez, pH, compuestos fenólicos totales, concentración de ácido ascórbico y capacidad antioxidante.
 - b. Determinar el efecto de la eliminación de etileno sobre las cualidades organolépticas de los frutos tratados mediante el análisis sensorial descriptivo con panel de expertos.
 - c. Comprobar el efecto de la aplicación del tratamiento de eliminación de etileno sobre los compuestos volátiles y el aroma de los frutos.

IV - COMPENDIO DE ARTÍCULOS

IV - COMPENDIO DE ARTÍCULOS

4.1. ARTÍCULO 1

Alonso-Salinas, R.; Acosta-Motos, J.R.; Núñez-Delicado, E.; Gabaldón, J.A.; López-Miranda, S. (2022). **Combined Effect of Potassium Permanganate and Ultraviolet Light as Ethylene Scavengers on Post-Harvest Quality of Peach at Optimal and Stressful Temperatures.** *Agronomy*, 12, 616.

<https://doi.org/10.3390/agronomy12030616>

Índices de calidad:

- Artículo publicado en: *Agronomy* en el año 2022.
- Índice de impacto (JCR 2021): **3,949**
- Lugar que ocupa en el área de “Plan Sciences”: **38/259 (Q1)**
- Número de citas:
 - o Web of Science: **5**
 - o Google Scholar: **5**

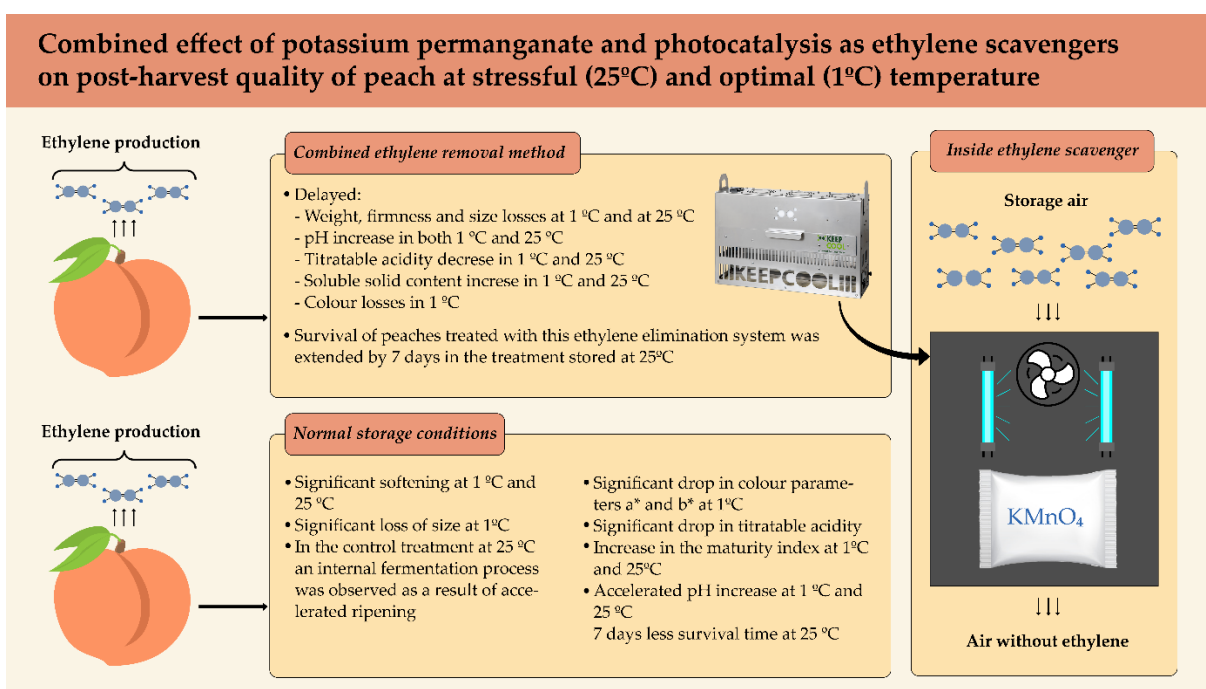


Figura 15. Graphical Abstract artículo *Agronomy*.

Article

Combined Effect of Potassium Permanganate and Ultraviolet Light as Ethylene Scavengers on Post-Harvest Quality of Peach at Optimal and Stressful Temperatures

Ramiro Alonso-Salinas ^{1,†}, José Ramón Acosta-Motos ^{2,3,*}, Estrella Núñez-Delicado ^{1,2},
José Antonio Gabaldón ¹ and Santiago López-Miranda ¹

¹ Molecular Recognition and Encapsulation Research Group (REM), Campus de los Jerónimos 135, Universidad Católica de Murcia (UCAM), Guadalupe, 30107 Murcia, Spain; ralonso4@alu.ucam.edu (R.A.-S.); enunez@ucam.edu (E.N.-D.); jagabaldon@ucam.edu (J.A.G.); slmiranda@ucam.edu (S.L.-M.)

² Cátedra de Emprendimiento en el Ámbito Agroalimentario UCAM-Santander, Campus de los Jerónimos, Universidad Católica San Antonio de Murcia (UCAM), 30107 Murcia, Spain

³ Group of Fruit Tree Biotechnology, Department of Plant Breeding, CEBAS-CSIC, Campus Universitario de Espinardo, 3A, 30100 Murcia, Spain

* Correspondence: jracoata@ucam.edu; Tel.: +34-968-278756

† These authors contributed equally to this work.

Abstract: The aim of this study was to evaluate the combination of two ethylene removal methods and temperature on the post-harvest quality of peaches. For this purpose, filters with potassium permanganate (KMnO₄) and lamps emitting ultraviolet light (UV) were mounted on machines which enabled air movement in the conservation chambers, facilitating the removal of ethylene by KMnO₄ and photocatalysis simultaneously. This system was used at two temperatures, 1 °C and 25 °C, simulating an ideal storage temperature in industry and extreme temperature to observe faster ripening, respectively. The results obtained showed that this combination of ethylene scavengers favoured the efficient elimination of this gas. Consequently, the use of this innovative technique made possible a better preservation of fruit firmness, colour, soluble solids content, pH, total acidity, and maturity index. Moreover, using this method in peaches subjected to 25 °C increased their survival by seven days more than those without this system, indicating the effectiveness of ethylene scavengers even under these extreme temperatures.

Keywords: climacteric fruit; ethylene scavengers; fruit quality; potassium permanganate; *Prunus persica*; UV radiation



Citation: Alonso-Salinas, R.; Acosta-Motos, J.R.; Núñez-Delicado, E.; Gabaldón, J.A.; López-Miranda, S. Combined Effect of Potassium Permanganate and Ultraviolet Light as Ethylene Scavengers on Post-Harvest Quality of Peach at Optimal and Stressful Temperatures. *Agronomy* **2022**, *12*, 616. <https://doi.org/10.3390/agronomy12030616>

Academic Editor: Noam Alkan

Received: 22 January 2022

Accepted: 27 February 2022

Published: 1 March 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The nutritional and organoleptic quality, and the shelf-life characteristics of peaches [*Prunus persica* (L.) Batsch] are affected by the interaction of multiple factors. Fruit quality cannot be improved during post-harvest, but it can be maintained through the application of innovative conservation techniques [1–3]. Apart from the crucial control of the optimal storage temperature, ethylene concentration is one of the most important parameters during post-harvest conservation of climacteric fruit. Ethylene (C₂H₄) is a phytohormone that, even in low concentrations, can produce undesirable changes in physical and chemical parameters in fruits, such as changes in firmness, colour, pH, or maturity index [4–7]. Therefore, limiting its presence has proven to be an economically and commercially key process for avoiding post-harvest losses and food wastage. Moreover, ethylene removal technology could guarantee the safety and maintenance of fruit qualities for an increasingly demanding consumer market [8–11].

Many methods exist for the elimination of this phytohormone, with the non-intrusive being more common, characterized by not coming into direct contact with the fruit [12–14]. The two most effective non-intrusive preservation methods include the use of palladium

and potassium permanganate (KMnO_4) as ethylene oxidants [9]. The first has the disadvantage of being more expensive; therefore, the oxidation of ethylene using KMnO_4 is the most suitable method in terms of cost-effectiveness [12]. This process of ethylene removal is based on an oxidation-reduction process, as KMnO_4 is a strong oxidizing agent that promotes the rapid dissociation of ethylene into carbon dioxide, manganese dioxide, and potassium hydroxide [15]. This process is activated by ethylene released by the climacteric fruit as a result of its natural metabolism. KMnO_4 undergoes a colour change from violet to dark brown when it is saturated, confirming the elimination of ethylene during the reaction [7,13]. To support this process, this hyperoxidant molecule is introduced into porous materials with high adsorption power, such as zeolite, sepiolite, vermiculite, alumina, or activated carbon [16]. These materials are widely used in sachets placed in boxes during the transport of fruit [17].

Another non-invasive method for ethylene removal is photocatalysis using ultraviolet light (UV), a low-cost and environmentally friendly technology that can be used to degrade a variety of aqueous and gas-phase pollutants [5,18]. Ethylene photo-degradation induced by radiation of UV light generates oxidizing agents, including hydroxyl radical ($\text{OH}\bullet$) as reactive oxygen species (ROS), which are highly reactive and convert ethylene into CO_2 and H_2O [12,19] supporting KMnO_4 action. Although the mechanism of photocatalytic oxidation has been elucidated previously [5,13], the exact reaction mechanism still remains under debate owing to the presence of various reaction intermediates which have not been clarified completely [9].

The aim of this study was to evaluate the combined effect of two different ethylene removal methods, such as oxidation by potassium permanganate and photocatalysis by UV light, on the post-harvest quality of peaches stored at two different temperatures (1 °C and 25 °C). The study covered a period of 24 days of storage with measurements of physical parameters, such as weight, size, firmness, or colour, and measurements of biochemical parameters related to maturity, such as soluble solids content, pH, titratable acidity, maturity index, and microbiological incidence.

2. Materials and Methods

2.1. Plant Material

Forty kilograms of peaches of the yellow flesh Rojo de Rito variety were supplied by Thader Cieza, S.C.L. (Cieza, Murcia, Spain) through the intermediation of the agrarian cooperative FECOAM (“Federación de Cooperativas Agrarias de Murcia”). The fruit were harvested manually and maintained in refrigerated conditions (1 °C) for two days until the start of the trial. All peaches selected had a homogenous weight, size and colour. The harvesting indices forecast by the supplying company were as follows:

- Weight: 179.5 ± 2.2 g
- Size: 72.0 ± 2 mm
- Firmness: 30.2 ± 1.6 N
- Soluble solids content (SSC): 10.9%
- Total acidity (TA): 3.8%
- Ratio SSC/TA (MI): 2.86

2.2. Experimental Design

A total of 250 peaches were randomly distributed into four conservation chambers (CCs) that were 150 litres in volume (Eurofred Cool Head RCG200, Eurofred S.A., Barcelona, Catalonia, Spain).

As a first factor, the filters for ethylene removal were composed of KMnO_4 anchored into the active centre of sepiolite. The composition of the filters in terms of granulometry and other adsorbent substances was patented in Spain by the company “Nuevas Tecnologías Agroalimentarias (KEEPCOOL)” (Molina de Segura, Murcia, Spain), patent No. 2548787 (2016). The adsorbent material was covered by a semi-permeable paper, which allowed the entry of air rich in ethylene and the output of air clean of this phytohormone,

while also avoiding the entry of water or other particles into the filter. Potassium permanganate filters were installed inside an air-flow-forcing machine (M-CAM 50, KEEP COOL, Molina de Segura, Murcia, Spain) to ensure appropriate movement of the air inside the CCs and to support ethylene removal. The machine incorporated a photocatalytic ultraviolet light system (TUV 254 nm, Philips, Amsterdam, Netherland) to aid the potassium permanganate filters in the removal of ethylene. The ultraviolet light was focused on the air coming out of the filters, not on the fruit. Throughout the article, the machine, UV light and filter combination will be referred to as the ethylene scavenger (ES).

As a second factor, two different temperatures were analysed: refrigeration temperature set at 1 °C and room temperature of approximately 25 °C for non-refrigerated treatments. Taking into account the combination of the two factors, the following four treatments were established:

- NoES-R (control): No Ethylene Scavenger + Refrigeration temperature.
- ES-R: Ethylene Scavenger + Refrigeration temperature.
- NoES-NoR: No Ethylene Scavenger + No Refrigeration temperature.
- ES-NoR: Ethylene Scavenger + No Refrigeration temperature.

2.3. Conservation Chambers Atmosphere

The CCs' temperature and relative humidity (RH) were registered with a Testo 184 H1 Data Logger, (Titisee-Neustadt, Baden-Württemberg, Germany).

The ethylene (C₂H₄), carbon dioxide (CO₂), and oxygen (O₂) concentration of the four CCs was monitored daily using a gas analyzer (Felix Three F-950, Felix Instruments, Camas, WA, USA). To carry out the gas measurements, the CCs were equipped with a hermetically sealed probe in order not to disturb the atmosphere, through which the necessary amount of air used by the gas analyzer mentioned above could be extracted. C₂H₄ and CO₂ were finally expressed as mL × kg⁻¹ × h⁻¹, to compare the concentrations of the two gases. The O₂ was expressed as a percentage. The initial measurement at day 0 was taken 6 h after receipt of the product.

2.4. Physical Parameters

The weight was measured using a precision balance (Gram RZ, Gram Group, L'Hospitalet de Llobregat, Catalonia, Spain), expressed in grams. The size of the peaches, according to their equatorial diameter, was measured with a caliper (Wurth vernier caliper, Baden-Württemberg, Germany) and expressed in millimetres.

Pulp colour was determined in the layer of flesh immediately under the skin (2 mm) with the CIELAB system using a colorimeter (Hunterlab Colorflex EZ, Hunterlab Reston, VA, USA), with the measurements performed in two different places on the non-blushed side. Coordinate (a*) in the CIELAB system indicates the colour's position between green and red (negative values indicate green, positive values indicate red), and coordinate (b*) indicates the colour's position between blue and yellow (negative values indicate blue, positive values indicate yellow)

The firmness of the peaches was measured in the equatorial zone, away from the suture, with a CT3 texturometer (AMETEK Brookfield, Middleboro, MA, USA) equipped with a cylindrical probe measuring 35 mm in height and 6 mm in diameter, which penetrated 10 mm at a speed of 0.5 mm × s⁻¹. Peach firmness was considered as the maximum force (N) measured during probe penetration.

All physical parameters were measured at the following storage days: 0, 3, 7, 10, 14, 17, 22 and 24. Seven peaches per treatment were used for each of above-mentioned days of analysis.

2.5. Maturity Parameters

Soluble solid content (SSC), pH, and titratable acidity (TA) were measured on fruit samples using the method adapted from [20].

Twenty grams of peach were taken and added to 20 mL of distilled water, then homogenized with a mixer (Ultra turrax T25, LabWare Wilmington, DE, USA) for 30 s. The homogenate was centrifuged at $3600 \times g$ for 10 min in a centrifuge (Eppendorf Centrifuge 5810, Hamburg, Germany) and the supernatant was used to obtain SSC, pH, and TA.

The SSC was determined by a manual refractometer (Atago Manual master- α , Atago Tokyo, Japan) at 20 °C and expressed as a percentage (sugar equivalents in $g \times 100 g^{-1}$). The pH was determined with a pH-meter (HI 2221, Hanna Instruments Eibar, Gipuzkoa, Spain).

The determination of TA was carried out by adapting the method described by [20]. For this, 20 g of fresh peach were weighed and brought to a volume of 100 mL with deionized water; the resulting mixture was titrated to a pH of 8.1 ± 0.1 with NaOH 0.1 N and constant stirring. The percentage of acid in the sample was calculated and expressed as a percentage according to [4].

The maturity index (MI) was determined by dividing SSC (%) by TA (%). The expression of this parameter is dimensionless.

All maturity parameters were measured at the following storage days: 0, 3, 7, 10, 14, 17, 22 and 24. Seven peaches per treatment were used for each of above-mentioned days of analysis.

2.6. Microbiological Incidence

Microbiological incidence was estimated by visual inspection on each fruit according to [4]. Any peaches showing any fungal or bacterial growth were considered infected and discarded. Data were expressed as the percentage of peaches affected.

2.7. Statistical Analysis

The descriptive statistics (mean and standard error of the mean [SEM]) and the different tests described below were performed using the StatGraphics Centurion XV software package (StatPoint Technologies, Inc. Warrenton, VA, USA). The Shapiro–Wilk test was performed to check the normality of the data. In addition, to check the homogeneity of the variance, Bartlett's test was applied. The data were analysed using an analysis of variance (two-way ANOVA), as four independent treatments and two factors were available (3 and 7 days). Next, the data were processed using an analysis of variance (one-way ANOVA) when the three independent treatments were available (10 and 14 days) and for all figures. Next, a *t*-test was performed when only two independent treatments were available (17, 22 and 24 days). Finally, Tukey's Multiple Range Test was utilized to separate means and detect significant differences (*p*-value < 0.05).

3. Results and Discussion

Due to the temperature conditions and ethylene concentration, not all the treatments could be analysed towards the end of the trial. As will be observed in the following tables and figures, no analyses were carried out in NoES-NoR from day 7 of the trial and in ES-NoR from day 14 until the end of the study. This was due to the losses in these treatments caused by ripening, rotting or microbiological damage.

3.1. Changes in the Conservation Chambers Atmosphere

The peach is a climacteric fruit, which means that its ripening process continues once harvested, being highly affected by the presence or absence of ethylene. Climacteric fruits increase the production of ethylene during post-harvest ripening, being the gas responsible for the coordination of the ripening process. The increase in ethylene production is promoted by the same gas during ripening and is associated with an increase in the respiration rate of the peach. It is therefore important to keep the ethylene rate at a low level in order to better preserve the quality of the fruit.

The temperature was set at 1 ± 1 °C for treatments kept refrigerated (NoES-R and ES-R), and at 25 ± 1 °C for treatments kept at room temperature (NoES-NoR and ES-NoR). Regarding relative humidity (RH), both refrigerated treatments showed values close to

80%, and in the non-refrigerated treatments RH values were close to 100%. The evolution of the concentration of the gases throughout the storage time is shown in Figure 1.

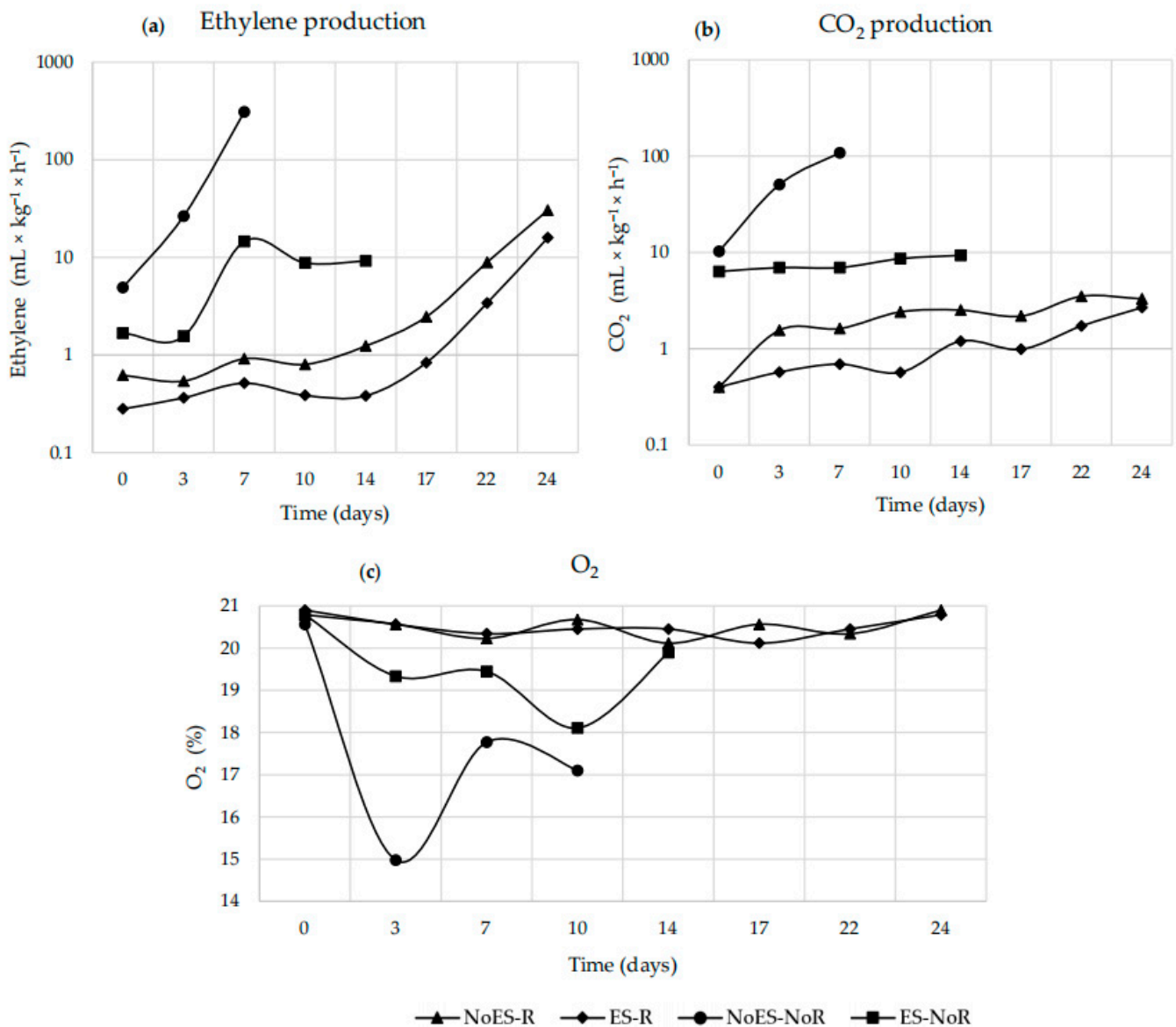


Figure 1. Ethylene (a) and CO₂ (b) production expressed as mL × kg⁻¹ × h⁻¹ and O₂ percentage (c) over the storage time in peaches subjected to the different treatments (NoES-R, ES-R, NoES-NoR and ES-NoR). The y-axis in Figure 1a,b corresponding to ethylene and CO₂ production, respectively, are displayed on a base 10 logarithmic scale.

3.1.1. Ethylene

When comparing the evolution of the ethylene production rate of the four treatments over time, the following conclusions can be drawn: for refrigerated conditions, ethylene scavengers were able to remove, between day 0 and 24, a mean of 52% of the total ethylene produced in ES-R (3.11 mL × kg⁻¹ × h⁻¹), compared to NoES-R (6.47 mL × kg⁻¹ × h⁻¹). The differences found between NoES-R and ES-R suggest a key role of the ethylene scavengers, which markedly decreased the rates of this phytohormone in ES-R. For the non-refrigerated conditions, ethylene scavengers were able to remove 95%, by mean between days 0 and 24, of the total ethylene production in ES-NoR (8.53 mL × kg⁻¹ × h⁻¹), compared to NoES-NoR (168.24 mL × kg⁻¹ × h⁻¹). It is worth mentioning that the ethylene levels of the samples preserved with scavengers shown in this study are lower than in other

studies, due to the combination of ethylene removal systems (potassium permanganate and photocatalysis).

3.1.2. Carbon Dioxide

Comparing the evolution in the CO₂ production rate among different treatments, the following findings can be highlighted: ES-R, with $1.20 \text{ mL} \times \text{kg}^{-1} \times \text{h}^{-1}$, showed an average decrease of 51% in CO₂ production between days 0 and 24, compared to NoES-R with $2.44 \text{ mL} \times \text{kg}^{-1} \times \text{h}^{-1}$; ES-NoR, with $7.96 \text{ mL} \times \text{kg}^{-1} \times \text{h}^{-1}$, had an average decrease of 90% in CO₂ production between days 0 and 24, compared to NoES-NoR with $79.21 \text{ mL} \times \text{kg}^{-1} \times \text{h}^{-1}$ (Figure 1b). Therefore, it can be concluded that the use of ethylene scavengers decreased the CO₂ production rate (Figure 1b), thereby delaying the ripening of peaches. Similar to the results described above, some authors showed how the respiration rate in melons could be delayed by limiting ethylene levels in the first days of the trial, which in turn decreased CO₂ concentration [21].

3.1.3. Oxygen

The oxygen consumption of the fruit also proved to be relevant in the analysis of the activity of peaches (Figure 1c). The absence of an optimal oxygen percentage in combination with a high temperature and an elevated ethylene concentration led to the activation of a hypothetical internal fermentation metabolic process in NoES-NoR, where oxygen concentrations close to 16% were observed (Figure 1c). Although no hypothetical fermentation processes were observed in ES-NoR, oxygen concentrations were below 20%. Oxygen concentrations in the refrigerated treatments (NoES-R and ES-R) were close to 21%, which is the optimal concentration value in the atmosphere (Figure 1c).

3.1.4. Relationship between Ethylene and CO₂

Considering Figure 1a,b, a relationship between both gases can be observed. A reduction in CO₂ production was observed in the treatments where ethylene scavenging techniques were used (ES-R and ES-NoR). This is in agreement with existing literature [9,19,21]. The authors of [8] also reported the effect of ethylene scavengers on the preservation of apple fruit, where a reduction in CO₂ production was observed in the samples with low ethylene concentration.

More specifically, there was a positive correlation between them, as shown by a sudden increase in ethylene concentration preceding a sudden rise in CO₂ production [4]. These changes in both gases contributed to an increase in the respiration rate, which led to an autocatalytic effect that accelerated the maturation of the product [7,12,22]. This was particularly evident in the NoES-NoR treatment, where the peach preservation conditions were stressful, favouring an increase in ethylene levels due to the absence of ethylene scavengers, and in CO₂ concentrations, due to a higher respiratory rate associated with high temperatures.

3.2. Physical Parameters

Fruit weight is an important parameter for fruit producers, especially from an economic point of view, and therefore controlling fruit weight loss is crucial. This loss is associated with an excessive loss of water due to transpiration, related to a low RH. Water loss after harvesting is an unavoidable phenomenon, the effects of which are loss of weight, decrease in size, wilting, abnormal textures, and decrease in quality. Wilting becomes visible when the peach has lost 5% of its initial weight. The dehydration of peaches can be prevented by maintaining a high RH (90–95%) in the environment, while maintaining control of the air speed and protection with physical or chemical barriers [16,23]. Moreover, many authors have described the weight-conserving effect of ethylene removal on different fruits, such as peaches, kiwifruits, apricots, melons or tomatoes [9–11,13,21,22].

Two different behaviours can be clearly distinguished in our weight loss data (Table 1 and Figure 2a). On the one hand, the NoES-R, ES-R, and ES-NoR treatments showed a

continuous weight loss observed from day 3 of measurement until day 14 in ES-NoR, and until day 24 in NoES-R and ES-R. It should be noted that weight loss in the refrigerated treatments (NoES-R and ES-R) was associated with low RH (around 80%). However, the weight loss observed in ES-NoR was not associated with the RH (it was close to 100%), but was due to the high temperatures and to a certain availability of O₂, which favours fruit respiration. In contrast, the NoES-NoR treatment did not show weight loss until day 7, the last day of measurement. In NoES-NoR, the individual effect of the factors, and their interaction ($p < 0.001$), implies that the progressive accumulation of ethylene and the high temperatures led to an accelerated respiration in the peaches. This resulted in a higher CO₂ accumulation which, combined with ethylene, caused an excessive decrease in available O₂ in the CC, blocking respiration and favouring fermentation processes that did not affect weight loss.

Table 1. Evolution during storage time of the physical parameters in peaches subjected to the different treatments (NoES-R, ES-R, NoES-NoR and ES-NoR). The parameters measured were weight expressed in grams; size expressed in millimetres; firmness measured in newtons; and two-colour parameters a* and b*. The mean ± standard error of the means (SEM) is shown. Different letters for each treatment represent statistically significant differences according to Tukey’s test.

| Storage Days | Treatment | Weight (g) | Size (mm) | Firmness (N) | Colour (a*) | Colour (b*) |
|--------------|---|----------------------|----------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| 0 | | 170.4 ± 2.1 | 70 ± 2 | 25.9 ± 2.6 | 19.2 ± 0.7 | 59.7 ± 0.9 |
| 3 | NoES-R | 163.7 ± 2.4 a | 64 ± 2 b | 22.6 ± 1.4 ab | 17.9 ± 1.5 ab | 60.5 ± 1.4 a |
| | ES-R | 162.2 ± 1.6 a | 67 ± 2 ab | 27.9 ± 1.6 a | 15.8 ± 1.1 b | 60.7 ± 0.7 a |
| | NoES-NoR | 167.9 ± 6.9 a | 70 ± 1 a | 13.7 ± 1.1 c | 21.3 ± 1.3 a | 56.2 ± 1.5 b |
| | ES-NoR | 158.1 ± 3.4 a | 64 ± 1 b | 17.6 ± 1.4 bc | 19.3 ± 0.8 ab | 57.9 ± 1.1 ab |
| | Ethylene Scavengers (ES) Temperature (T) ES × T | n.s. n.s. n.s. | n.s. n.s. * | *** *** n.s. | n.s. ** n.s. | n.s. ** n.s. |
| 7 | NoES-R | 144.8 ± 3.4 b | 64 ± 2 a | 22.2 ± 2.2 ab | 20.5 ± 0.8 b | 59.1 ± 1.0 ab |
| | ES-R | 150.7 ± 0.6 b | 66 ± 2 a | 26.0 ± 0.6 a | 19.8 ± 0.9 bc | 60.9 ± 2.1 a |
| | NoES-NoR | 172.6 ± 0.0 a | 68 ± 1 a | 11.9 ± 0.5 c | 26.7 ± 0.5 a | 53.6 ± 0.8 c |
| | ES-NoR | 145.5 ± 1.7 b | 65 ± 1 a | 16.8 ± 2.1 bc | 27.2 ± 1.4 a | 54.2 ± 1.1 bc |
| | Ethylene Scavengers (ES) Temperature (T) ES × T | *** *** *** | n.s. n.s. n.s. | *** ** n.s. | *** n.s. *** | n.s. *** n.s. |
| 10 | NoES-R | 142.0 ± 2.2 a | 62 ± 2 a | 23.9 ± 2.2 a | 19.1 ± 0.9 b | 61.0 ± 1.3 a |
| | ES-R | 131.1 ± 2.7 b | 66 ± 1 a | 21.3 ± 1.1 a | 18.4 ± 1.1 b | 62.8 ± 0.8 a |
| | NoES-NoR | - | - | - | - | - |
| | ES-NoR | 135.0 ± 3.1 ab | 66 ± 1 a | 18.3 ± 1.6 a | 32.0 ± 0.8 a | 47.8 ± 0.3 b |
| | One-way ANOVA | * | n.s. | n.s. | *** | *** |
| 14 | NoES-R | 131.1 ± 3.7 a | 66 ± 2 a | 17.3 ± 1.5 a | 20.8 ± 1.2 b | 55.6 ± 2.4 a |
| | ES-R | 115.8 ± 2.8 b | 65 ± 2 a | 15.7 ± 1.3 a | 18.1 ± 1.0 b | 58.6 ± 3.0 a |
| | NoES-NoR | - | - | - | - | - |
| | ES-NoR | 120.8 ± 0.0 ab | 63 ± 1 a | 14.3 ± 1.2 a | 32.7 ± 0.7 a | 44.3 ± 1.3 b |
| | One-way ANOVA | * | n.s. | n.s. | *** | *** |
| 17 | NoES-R | 114.7 ± 2.3 a | 61 ± 1 a | 20.3 ± 2.3 a | 21.4 ± 1.2 a | 50.0 ± 2.9 b |
| | ES-R | 105.7 ± 1.6 b | 61 ± 1 a | 15.0 ± 2.9 a | 18.3 ± 0.8 b | 59.8 ± 1.5 a |
| | NoES-NoR | - | - | - | - | - |
| | ES-NoR | - | - | - | - | - |
| | t-test | * | n.s. | n.s. | * | ** |
| 22 | NoES-R | 96.7 ± 3.7 a | 57 ± 1 a | 12.1 ± 2.0 a | 21.1 ± 0.5 a | 53.0 ± 1.7 a |
| | ES-R | 90.8 ± 3.1 a | 60 ± 2 a | 14.5 ± 1.8 a | 19.1 ± 0.5 b | 51.5 ± 2.7 a |
| | NoES-NoR | - | - | - | - | - |
| | ES-NoR | - | - | - | - | - |
| | t-test | n.s. | n.s. | n.s. | ** | n.s. |
| 24 | NoES-R | 84.3 ± 2.6 a | 55 ± 2 a | 11.8 ± 0.93 a | 18.0 ± 0.3 a | 47.4 ± 2.0 a |
| | ES-R | 82.2 ± 2.7 a | 58 ± 2 a | 12.4 ± 2.1 a | 19.7 ± 1.0 a | 52.1 ± 2.9 a |
| | NoES-NoR | - | - | - | - | - |
| | ES-NoR | - | - | - | - | - |
| | t-test | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |

Levels of statistical significance are: * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$ and *** $p < 0.001$. n.s.: no significant differences. Different letters for each treatment represent statistically significant differences ($p < 0.05$) according to Tukey’s test.

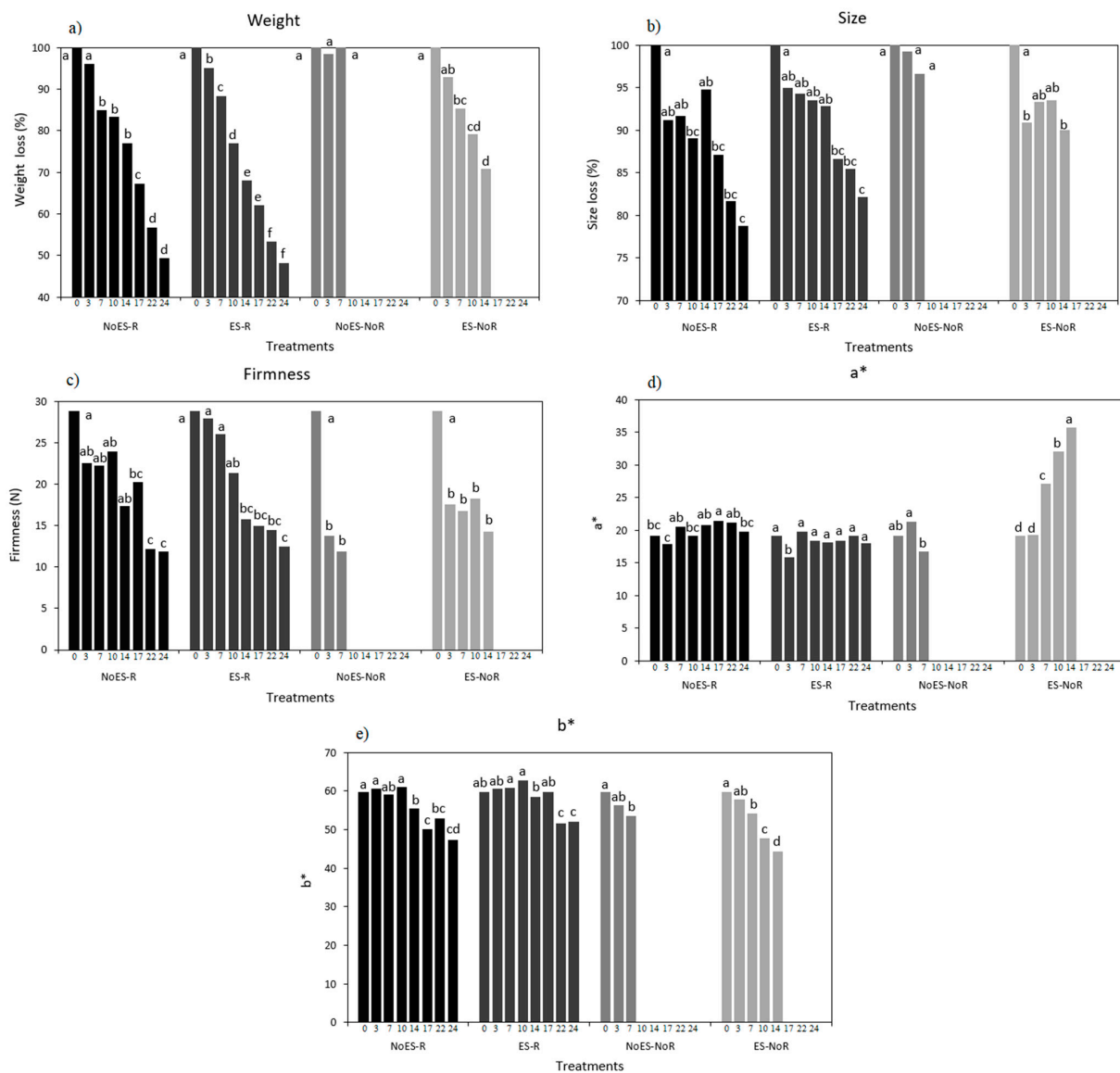


Figure 2. Loss of weight (a) and size (b) expressed as percentage and compared to initial day; firmness expressed in newtons (c); colour expressed as a* (d) and colour expressed as b* (e) coordinates in CIELAB system in peaches subjected to the different treatments (NoES-R, ES-R, NoES-NoR and ES-NoR). Different letters for every day in on treatment represent statistically significant differences according to Tukey's test with the aim of assessing the evolution of each parameter for every treatment.

Fruit size showed a similar trend as fruit weight (Table 1 and Figure 2b). On the one hand, NoES-R, ES-R and ES-NoR treatments showed a continuous decrease in fruit size. In these three treatments, an important reduction in diameter was observed in the first day of conservation (day 3), followed by a stabilization in peach diameter until day 14, to a final, significant decrease until day 24 in NoES-R and ES-R (Figure 2b). In contrast, the NoES-NoR treatment showed a slightly smaller diameter, with significant differences observed on day 3, but not on day 7 with respect to the other three treatments (Table 1 and Figure 2b). This behaviour can be attributable to a possible internal fermentation, which is supported by the low O₂ concentration in the chamber. During anaerobiosis, the fruits ferment, replacing respiration as an energy-producing process. As a result, weight loss is lower than in the other treatments, and therefore the fruit size is preserved [13,21,22].

The decrease in the diameter of peaches, compared with the loss of weight, was less sensitive to the different factors applied. Except in day 3, no statistically significant differences were observed for this parameter (Table 1).

Firmness is one of the main quality attributes that determine the acceptance of the product by the consumer. Different changes in firmness were observed depending on the application of the combined ethylene removal technology and storage temperature (Figure 2c). The ES-R treatment was able to maintain high firmness values during the first week of storage, with values of 26.0 N, while the rest of the treatments showed a reduction of firmness on day 3 and 7, with this result being of significant relevance in the NoES-NoR treatment. This suggests that the use of ethylene scavengers maintained the firmness intact in the short term (days 3 and 7) in the refrigerated treatment (ES-R). In the medium and long term, the firmness values of the ES-R, NoES-R and ES-NoR decreased, with no differences between treatments (Table 1). The NoES-NoR treatment suffered the greatest decreases, losing 47% and 55% of firmness on day 3 and 7, with values of 13.7 N and 11.9 N. These tendencies in NoES-NoR coincided with the highest levels of ethylene and CO₂, and the lowest values of O₂ in this treatment (Figure 1b,c). This is in agreement with the existing literature. For example, [23] showed that the effect of ethylene scavengers on apricots resulted in significantly higher firmness compared to control fruit. Ethylene significantly affects fruit firmness by triggering cell wall hydrolysis, which leads to fruit softening [24,25]. In addition, the expression of polygalacturonase-related genes is associated with ethylene production [26]. The action of this enzyme is considered key in the softening of fruit in general, and stone fruit in particular, increasing its activity in those treatments where the exposure to ethylene was higher [27].

Colour is a parameter that changes significantly during the fruit ripening process, and can be associated with the optimal time of consumption of the fruit [28]. For the variety used in this study, "Rojo de Rito", the ideal values for (a*) and (b*) parameters are 20 and 55, respectively, corresponding to an optimum orange-yellow colour (Table 1).

The (a*) parameter was generally stable throughout the storage time, with a value close to 20 for the refrigerated treatments, although it can be observed that the presence of the ethylene scavengers in ES-R kept the values slightly low compared with the NoES-R treatment, being significant at 17 and 22 days (Table 1 and Figure 2d). However, this changed at the end of the experiment after 24 days, with both treatments showing similar values. In contrast, the NoES-NoR and ES-NoR treatments showed higher a* values than the refrigerated treatments, with these values being statistically significant in NoES-NoR at 3 days, and for two treatments at 7 days with values close to 27. In the medium term, the parameter a* continuously increased in ES-NoR for up to 14 days, reaching values of 33, which indicated a greater presence of red tones in the pulp of the peaches (Figure 2d). Furthermore, important significant differences with respect to the refrigerated treatments were observed in ES-NoR ($p < 0.001$).

With respect to the b* parameter, an overall decreasing trend was observed throughout the storage time, with a different intensity observed depending on the effect of ethylene scavengers and conservation temperature (Table 1, Figure 2e). For the refrigerated treatments, the yellow colour of the peaches was maintained, and even increased, during the first 10 days of conservation, with values of 62, although these values finally decreased at the end of the experiment, with values close to 50 (day 24). The b* value of the non-refrigerated treatments continuously decreased throughout the conservation period, with NoES-NoR showing the lowest values of 53.6 at day 7, but without differences when compared with ES-NoR. In the medium term, the b* parameter decreased up to 14 days, reaching values of 44, with important significant differences with respect to the refrigerated treatments observed in ES-NoR ($p < 0.001$).

By analysing the (a*) and (b*) parameters, it can be stated that the delay in peach ripening caused by ethylene scavengers promoted better colour preservation in the ES-R treatment compared to the control (NoES-R). The fruits of the ES-R treatment had a more stable, greener (a*) and yellower (b*) colour than the control treatment during the storage time. Fruits from the control treatment had a darker, and therefore riper, pulp than fruits from the ES-R treatment. In the 25 °C storage treatments (NoES-NoR and ES-NoR), the ethylene scavengers were able to delay colour change in the short term (days 3 and 7), in

the ES-NoR treatment compared to NoES-NoR. However, the NoES-NoR treatment did not last beyond day 7 of storage, due to adverse temperature and ethylene conditions. On days 10 and 14, the ES-NoR treatment showed a marked increase in parameter a* and a decrease in parameter b* compared to the control treatment (Table 1, Figure 2d,e).

The authors of [29] observed the relationship between colour preservation and antioxidant capacity, the concentration of phenolic compounds and chlorophylls in peaches. This study showed that colour preservation is a highly desirable trait for breeding programmes aimed at improving the consumption of peaches selected for their nutraceutical properties. The longer the fruit retains its colour, the higher the quantity of beneficial compounds present in the fruit.

3.3. Maturity Parameters

Soluble solid content (SSC) is used to determine the total ratio of sugars dissolved in a liquid (peach juice in this study). During post-harvest ripening of climacteric fruits, such as peaches, sugars displace acids by certain metabolic processes, increasing SSC and giving the fruit a sweet taste. Therefore, SSC is a key indicator of the ripening stage of the fruit (Table 2) [20,30,31].

Table 2. Evolution during storage time of the maturity parameters in peaches subjected to different treatments (NoES-R, ES-R, NoES-NoR and ES-NoR). The parameters measured were SSC expressed as percentage, pH, TA expressed as percentage, MI as the SSC/TA ratio.

| Storage Days | Treatment | SSC (%) | pH | TA (%) | MI |
|--------------|--------------------------|---------------|--------------|--------------|----------------|
| 0 | | 11.2 ± 0.4 | 3.7 ± 0.03 | 3.7 ± 0.21 | 3.04 ± 0.16 |
| | NoES-R | 13.0 ± 0.6 a | 3.7 ± 0.05 c | 3.4 ± 0.03 b | 3.82 ± 0.20 ab |
| | ES-R | 11.0 ± 1.0 a | 3.6 ± 0.03 c | 3.9 ± 0.07 a | 2.84 ± 0.30 b |
| | NoES-NoR | 11.7 ± 0.9 a | 4.1 ± 0.05 a | 2.4 ± 0.04 d | 4.91 ± 0.41 a |
| | ES-NoR | 11.0 ± 0.6 a | 3.9 ± 0.04 b | 2.8 ± 0.07 c | 3.94 ± 0.19 ab |
| 3 | Ethylene Scavengers (ES) | n.s. | ** | *** | ** |
| | Temperature (T) | n.s. | *** | *** | ** |
| | ES × T | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. |
| | NoES-R | 11.7 ± 0.9 ab | 3.8 ± 0.02 c | 3.8 ± 0.30 a | 3.16 ± 0.38 b |
| | ES-R | 14.0 ± 1.0 a | 3.7 ± 0.01 c | 4.3 ± 0.10 a | 3.30 ± 0.31 b |
| 7 | NoES-NoR | 8.3 ± 1.2 c | 4.5 ± 0.05 a | 1.5 ± 0.16 c | 5.88 ± 1.46 a |
| | ES-NoR | 10.7 ± 0.3 bc | 4.1 ± 0.05 b | 2.5 ± 0.25 b | 4.39 ± 0.52 ab |
| | Ethylene Scavengers (ES) | * | *** | ** | n.s. |
| | Temperature (T) | ** | *** | *** | * |
| | ES × T | n.s. | ** | n.s. | n.s. |
| 10 | NoES-R | 13.6 ± 0.7 a | 3.8 ± 0.03 b | 3.7 ± 0.10 b | 3.73 ± 0.27 ab |
| | ES-R | 12.0 ± 0.7 a | 3.7 ± 0.03 b | 4.0 ± 0.09 a | 2.99 ± 0.22 b |
| | NoES-NoR | - | - | - | - |
| | ES-NoR | 12.0 ± 1.0 a | 4.1 ± 0.02 a | 2.1 ± 0.06 c | 4.55 ± 0.47 a |
| | One-way ANOVA | n.s. | *** | *** | *** |
| 14 | NoES-R | 12.4 ± 1.2 a | 4.0 ± 0.03 b | 4.1 ± 0.16 a | 3.48 ± 0.26 ab |
| | ES-R | 13.8 ± 0.9 a | 3.9 ± 0.07 b | 4.0 ± 0.12 a | 3.00 ± 0.19 b |
| | NoES-NoR | - | - | - | - |
| | ES-NoR | 11.6 ± 0.7 a | 4.4 ± 0.05 a | 2.6 ± 0.10 b | 5.79 ± 0.51 a |
| | One-way ANOVA | n.s. | *** | *** | * |
| 17 | NoES-R | 13.4 ± 1.4 a | 4.1 ± 0.04 a | 3.2 ± 0.11 b | 4.27 ± 0.49 a |
| | ES-R | 16.4 ± 2.9 a | 4.0 ± 0.04 a | 3.9 ± 0.15 a | 4.24 ± 0.76 a |
| | NoES-NoR | - | - | - | - |
| | ES-NoR | - | - | - | - |
| | t-test | n.s. | n.s. | ** | n.s. |
| 22 | NoES-R | 16.8 ± 0.9 a | 4.2 ± 0.05 a | 3.2 ± 0.10 b | 5.26 ± 0.33 a |
| | ES-R | 16.7 ± 0.4 a | 4.0 ± 0.11 a | 4.0 ± 0.30 a | 4.27 ± 0.33 b |
| | NoES-NoR | - | - | - | - |
| | ES-NoR | - | - | - | - |
| | t-test | n.s. | n.s. | * | * |
| 24 | NoES-R | 21.3 ± 1.1 a | 4.3 ± 0.06 a | 2.9 ± 0.26 b | 7.40 ± 6.4 a |
| | ES-R | 23.3 ± 2.4 a | 4.1 ± 0.04 b | 3.7 ± 0.22 a | 6.49 ± 8.6 a |
| | NoES-NoR | - | - | - | - |
| | ES-NoR | - | - | - | - |
| | t-test | n.s. | * | * | n.s. |

Levels of statistical significance are: * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$ and *** $p < 0.001$. n.s.: no significant differences. Different letters for each treatment represent statistically significant differences ($p < 0.05$) according to Tukey's test.

Comparing the data obtained, a logical evolution of SSC in the NoES-R, ES-R treatments was observed, as shown by a progressive increase, with values close to 13% on day 3 and close to 22% on day 24. The ES-NoR treatment, despite having adverse storage conditions, did not showed significant differences compared to the refrigerated treatments from day 10 of the experiment until 14, with values of 12%. On the other hand, the NoES-NoR treatment followed an opposite response, decreasing to a value of 8.33% at day 7. This behaviour suggests the hypothesis that the combination of high ethylene and CO₂ production and a decrease in O₂ (see Figure 1) caused internal fermentation (Figure 3a).

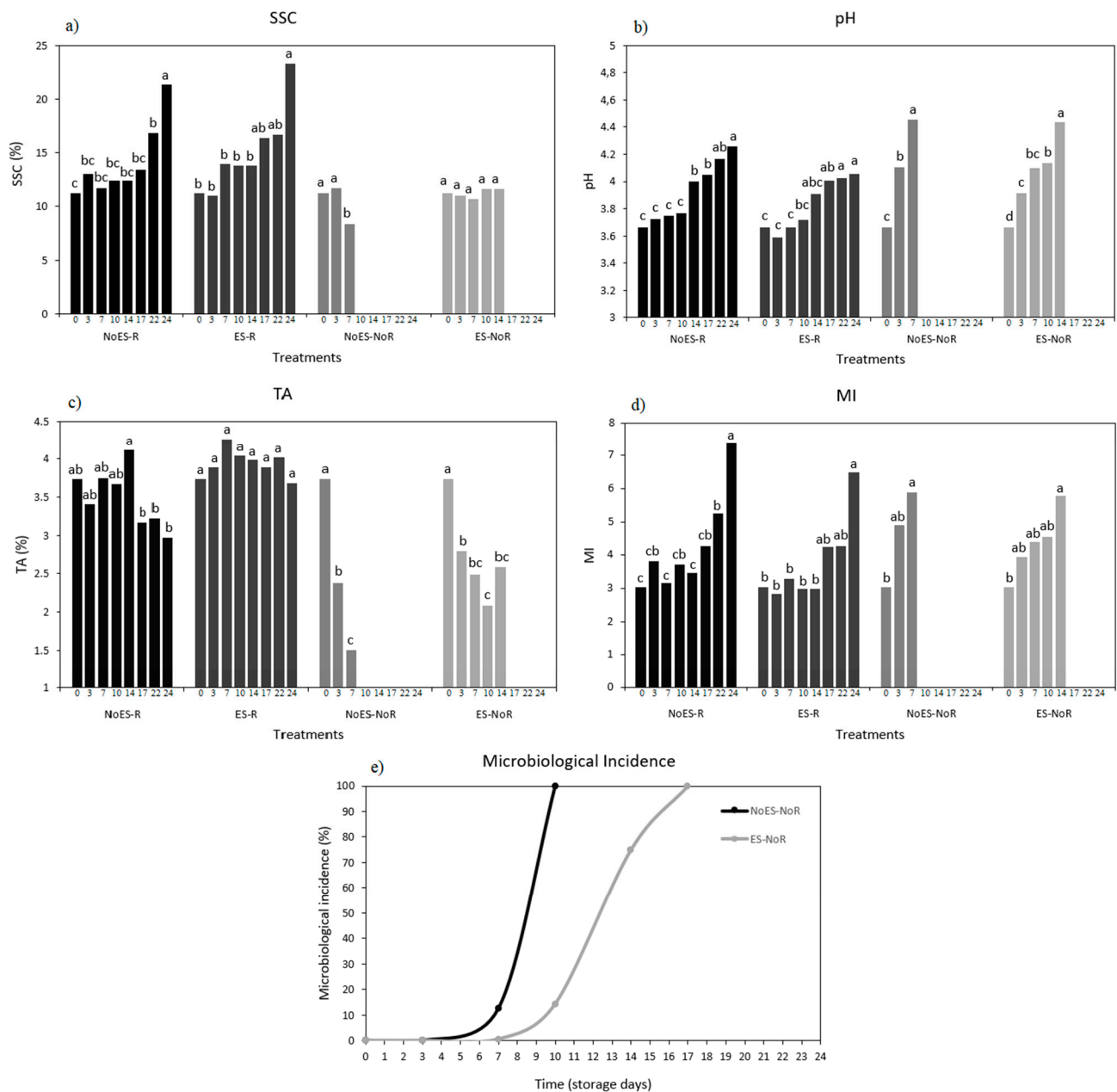


Figure 3. Soluble solid content (SSC) expressed in percentage (a), hydrogen potential expressed in pH units (b), titratable acidity (TA) calculated as malic acid equivalents and expressed as percentage (c), maturity index (MI) calculated as SSC/TA ratio (d), and microbiological incidence expressed as percentage (e) over the storage time (24 days) in peaches subjected to the different treatments (NoES-R, ES-R, NoES-NoR and ES-NoR). Different letters for each day in one treatment represent statistically significant differences according to Tukey’s test with the aim of assessing the evolution of each parameter for every treatment.

Other studies have reported similar results, indicating a slight effect of ethylene scavengers on peach fruit conserved for 36 days at 0 °C [8,32]. The same effect was also observed in baby bananas, where SSC values tended to increase, depending on the doses of KMnO_4 and clay provided as ethylene scavengers [33]. In addition, apricots stored at 15 °C showed changes in SSC which were significantly affected by ethylene scavengers [4].

pH is perhaps the most important potentiometric measurement used in the agriculture and food industry and serves to quantify the concentration of H_3O^+ in the juice obtained from the liquefied fruit, which is determined as active acidity. This can be associated with the content of acids present and the capacity of microbial proliferation in conservation, as the acids will act on the fruit as a natural physiological barrier against microbial action (Table 2 and Figure 3b) [9,10].

The pH tended to increase during storage. Already from day 3, the first significant differences could be observed with lower values in NoES-R (3.7) and ES-R (3.6) indicating a key role of temperature ($p < 0.001$). Moreover, on the same day, the ES-NoR treatment, with a pH value of 3.9, showed a lower value than NoES-NoR with a pH of 4.1, indicating a relevant role of the ethylene scavengers utilized ($p < 0.01$) (Table 2). The same separation in treatments was observed on day 7, with both factors being highly relevant ($p < 0.001$), as well as the interaction between them ($p < 0.01$). On days 10 and 14, a clear separation between the refrigerated and ES-NoR treatments was observed ($p < 0.001$). In the long term, on days 17, 20, and 24, significant differences were only observed between the two refrigerated treatments on the last day, indicating the importance of ethylene removal in maintaining juice acidity at lower pH values (Table 2).

From an overall point of view, the ethylene scavengers were able to decrease the pH by 2.54%. In addition, the refrigeration temperatures decreased pH values by 6.74% (Figure 3b).

Some authors have shown an indirect effect of ethylene on pH values in other stone fruit, such as apricots [4]. The elimination of ethylene decreases metabolic processes related to fruit ripening, which minimises sugar production and preserves pH levels [25]. Other authors have shown data for a delayed pH rise; [10] observed, in a review, a slowing down of pH rise in “Golden Delicious” apples after the use of KMnO_4 -based C_2H_4 scavengers [34]. This effect was also observed in “Kolikutu” [35] and “Williams” [36] bananas, in kiwifruit of the “Hayward” variety [37], and “Karuthacolomban” [38] and “Haden 2H” [39] mangoes. In peaches, [32] observed a significant delay in pH increase in ripening after 36 days of storage in those fruits treated with ethylene scavengers based on KMnO_4 .

Titrateable acidity (TA) represents the total amount of acids in the fruit, and it is expressed as a percentage. TA is inversely proportional to pH and SSC. Acids influence food taste (roughness), colour, microbial stability, and quality (Table 2 and Figure 3c).

The TA values tended to decrease throughout the study period, especially in non-refrigerated treatments and in the NoES-R (control) treatment compared to ES-R. These responses indicate that both factors were relevant when observing significant differences in TA, particularly on day 3 ($p < 0.001$). In the medium term, on days 10 and 14 of the trial, the differences observed in ES-NoR with respect to NoES-R and ES-R were due to the temperature factor ($p < 0.001$). In the long term, significant differences were observed between the two refrigerated treatments associated with ethylene scavengers on days 17 and 20, but not on day 24 of the trial.

From a general point of view, the use of ethylene scavengers was able to avoid 15.9% of TA losses. Similarly, the refrigeration temperature utilized was able to avoid 40.6% of TA losses (Figure 3c).

Other authors have already observed that the elimination of ethylene caused a maintenance of pH levels, delaying the acid degradation process. A natural increase in pH values implies a decrease in TA [32]. This effect was also observed using sachets of KMnO_4 in mangoes [40]. In conclusion, the data presented in this study suggest that the use of ethylene scavengers positively affected acid metabolism, with a resulting delay in sugar production and higher acid accumulation.

The maturity index (MI) depends on the total acidity and the soluble solids content and tends to increase during fruit ripening (Table 2 and Figure 3d) [31,41].

The MI values generally increased with the ripening process in climacteric fruits such as peaches, being highly affected by the use of ethylene scavengers and storage temperature. In the values recorded on day 3, significant differences were only observed between the ES-R (2.84) and NoES-NoR (4.91) treatments (Table 2). The responses observed on day 7 were very similar to those observed on day 3, with a high value of 5.88 observed in NoES-NoR. In the medium term, at day 10, significant differences were observed between ES-NoR and ES-R, but not between NoES-R and ES-NoR, indicating a positive role of the ethylene scavengers in delaying maturity in ES-NoR. At 14 days, ES-NoR showed significant differences compared with the refrigerated treatments, reaching a value of 5.79 that was very similar to the one reached by NoES-NoR at day 7, with such values of MI exceeding the optimum quality limits for peaches. In the long term, there were no differences between the refrigerated treatments, and the MI values simply increased and became critical on the last day of the trial at day 24.

From a general point of view, the ethylene scavengers were able to prevent increase in MI values by 9%. In addition, the refrigerated temperature prevented increase in MI values by 15% (Figure 3d).

3.4. Microbiological Incidence

During the entire conservation period, loss of fruits in the ES-R and NoES-R treatments did not occur because of the maintenance of constant optimum refrigeration conditions (Figure 3e).

On the other hand, in the ES-NoR and NoES-NoR treatments, differences were observed from day 7 onwards. On day 7, the NoES-NoR treatment suffered losses of 50% due to microbiological damage, while the ES-NoR treatment had a loss rate of 12%. On day 10, damage in the NoES-NoR treatment reached 100% of the fruit, making further analysis impossible. However, the ES-NoR treatment increased its fruit loss, to a total of 14.28%. On day 14, losses in the NoES-NoR treatment increased to 75%. Finally, on day 17, losses due to microbiological incidence in the ES-NoR treatment reached 100% (Figure 3e).

The application of ultraviolet radiation is known to have a spore-killing effect [36,37]. Therefore, the above data suggest that the use of ultraviolet light helped in both ethylene degradation and spore removal. As the machine forces air through the UV light, these spores could have been affected by photocatalysis [42].

The factors that most affect post-harvest losses of stone fruits are those associated with physiological damage or diseases. Among them, one of the most important is the effect of microorganisms, such as *Monilinia* spp. [43,44]. Several studies have shown that ethylene has an effect on the development of post-harvest diseases depending on the host-pathogen system and fruit [4,27]. In some studies, fungi from the genus *Monilinia* spp. have been inoculated on peach petals, with a conservative effect of ethylene removal observed on their browning process [45]. Research on tomatoes conserved at 11 °C and 22 °C for 28 days has shown that the use of ethylene scavengers supported with thymol led to the highest fungal inhibition ($\geq 91\%$) in comparison to the control, with this study also concluding that the C₂H₄-scavengers were helpful in controlling post-harvest fungal diseases while preserving fruit quality [46].

In the present study, the decrease in microbiological damage observed in the ES-NoR treatment suggests that the use of ethylene scavengers (KMnO₄ and UV radiation) in peaches subjected to a storage temperature of 25 °C also prevented the proliferation of pathogens, thereby extending their survival by 7 days compared to the NoES-NoR treatment.

4. Conclusions

The results obtained provide clear evidence that the combined effect of the photocatalytic action of UV radiation and potassium permanganate favoured the preservation of the

post-harvest quality of the fruits stored at 1 °C and 25 °C. This was especially important in the ES-NoR treatment, where metabolic processes would have been more active due to the higher temperatures, although these were slowed down by the ethylene scavengers, extending fruit survival by 7 days compared to the NoES-NoR treatment. In addition, among the refrigerated treatments, a better ES-R performance was also observed due to the effect of the ethylene scavengers on SSC and firmness parameters in the short term (7 days), on MI and colour parameters a^* and b^* in the medium term (14 days), and on pH and TA in the long term (beyond day 14).

Author Contributions: Conceptualization, R.A.-S., J.R.A.-M. and S.L.-M.; methodology, R.A.-S., J.R.A.-M. and S.L.-M.; software, R.A.-S. and J.R.A.-M.; validation, E.N.-D. and J.A.G.; formal analysis, J.R.A.-M. and S.L.-M.; investigation, R.A.-S., J.R.A.-M. and S.L.-M.; resources, J.R.A.-M. and S.L.-M.; data curation, R.A.-S. and J.R.A.-M.; writing—original draft preparation, R.A.-S., J.R.A.-M. and S.L.-M.; writing—review and editing, R.A.-S., J.R.A.-M. and S.L.-M.; visualization, E.N.-D., J.R.A.-M. and S.L.-M.; supervision, J.R.A.-M., S.L.-M. and J.A.G.; project administration, S.L.-M. and E.N.-D.; funding acquisition, E.N.-D. and J.R.A.-M. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by “Nuevas Tecnologías Agroalimentarias (KEEPCOOL)” and “Cátedra Emprendimiento en el Ámbito Agroalimentario” from Universidad Católica San Antonio de Murcia (UCAM) through project CFE/KE/76-19.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Acknowledgments: The authors gratefully acknowledge Antonio Cerdá Cerdá, Thader Cieza, S.C.L. and FECOAM (“Federación de Cooperativas Agrarias de Murcia”), especially Antonio Sanz and Lola Mondéjar for supplying peaches and Mario Fon for his help with English editing.

Conflicts of Interest: The doctoral thesis (PhD) of Ramiro Alonso Salinas, co-author of this work, is being co-financed by the company Nuevas Tecnologías Agroalimentarias (KEEPCOOL), within the UCAM Universidad Católica de Murcia Industrial Doctorate Program. The remaining authors of the article declare that their contribution to this research was carried out in the absence of commercial or financial relationships that could be construed as a possible conflict of interest.

References

1. Minas, I.S.; Tanou, G.; Molassiotis, A. Environmental and orchard bases of peach fruit quality. *Sci. Hortic.* **2018**, *235*, 307–322. [[CrossRef](#)]
2. Crisosto, C.H.; Johnson, R.S.; DeJong, T.; Day, K.R. Orchard Factors Affecting Postharvest Stone Fruit Quality. *HortScience* **1997**, *32*, 820–823. [[CrossRef](#)]
3. Iqbal, N.; Nazar, R.; Khan MI, R.; Khan, N.A. Variation in photosynthesis and growth of mustard cultivars: Role of ethylene sensitivity. *Sci. Hortic.* **2012**, *135*, 1–6. [[CrossRef](#)]
4. Álvarez-Hernández, M.H.; Martínez-Hernández, G.B.; Avalos-Belmontes, F.; Molina, F.D.M.; Artés-Hernández, F. Postharvest quality retention of apricots by using a novel sepiolite-loaded potassium permanganate ethylene scavenger. *Postharvest Biol. Technol.* **2020**, *160*, 111061. [[CrossRef](#)]
5. Pathak, N.; Caleb, O.J.; Geyer, M.; Herppich, W.B.; Rauh, C.; Mahajan, P.V. Photocatalytic and Photochemical Oxidation of Ethylene: Potential for Storage of Fresh Produce—A Review. *Food Bioprocess Technol.* **2017**, *10*, 982–1001. [[CrossRef](#)]
6. Sakizci, M. Effect of salt modification and acid activation on ethylene adsorption properties of sepiolite. *Adsorption* **2013**, *19*, 1083–1091. [[CrossRef](#)]
7. Janjarasskul, T.; Suppakul, P. Active and intelligent packaging: The indication of quality and safety. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2018**, *58*, 808–831. [[CrossRef](#)]
8. Gaikwad, K.K.; Singh, S.; Negi, Y.S. Ethylene scavengers for active packaging of fresh food produce. *Environ. Chem. Lett.* **2020**, *18*, 269–284. [[CrossRef](#)]
9. Wei, H.; Seidi, F.; Zhang, T.; Jin, Y.; Xiao, H. Ethylene scavengers for the preservation of fruits and vegetables: A review. *Food Chem.* **2021**, *337*, 127750. [[CrossRef](#)]
10. Álvarez-Hernández, M.H.; Martínez-Hernández, G.B.; Avalos-Belmontes, F.; Castillo-Campohermoso, M.A.; Contreras-Esquivel, J.C.; Artés-Hernández, F. Potassium Permanganate-Based Ethylene Scavengers for Fresh Horticultural Produce as an Active Packaging. *Food Eng. Rev.* **2019**, *11*, 159–183. [[CrossRef](#)]

11. Park, Y.S.; Jung, S.T.; Gorinstein, S. Ethylene treatment of 'Hayward' kiwifruits (*Actinidia deliciosa*) during ripening and its influence on ethylene biosynthesis and antioxidant activity. *Sci. Hortic.* **2006**, *108*, 22–28. [[CrossRef](#)]
12. Kim, S.; Jeong, G.H.; Kim, S.-W. Ethylene Gas Decomposition Using ZSM-5/WO₃-Pt-Nanorod Composites for Fruit Freshness. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 11250–11257. [[CrossRef](#)]
13. Pathak, N. Photocatalysis and Vacuum Ultraviolet Light Photolysis as Ethylene Removal Techniques for Potential Application in Fruit Storage. Ph.D. Thesis, Technische Universität Berlin, Berlin, Germany, 2019. [[CrossRef](#)]
14. Yildirim, S.; Röcker, B.; Pettersen, M.K.; Nilsen-Nygaard, J.; Ayhan, Z.; Rutkaite, R.; Radusin, T.; Suminska, P.; Marcos, B.; Coma, V. Active Packaging Applications for Food. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **2018**, *17*, 165–199. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Wills, R.; Warton, M. Efficacy of Potassium Permanganate Impregnated into Alumina Beads to Reduce Atmospheric Ethylene. *J. Am. Soc. Hortic. Sci.* **2004**, *129*, 433–438. [[CrossRef](#)]
16. Alvarez-Hernández, M.H.; Artés-Hernández, F.; Ávalos-Belmontes, F.; Castillo-Campohermoso, M.A.; Contreras-Esquivel, J.C.; Ventura-Sobrevilla, J.; Martínez-Hernández, G.B. Current Scenario of Adsorbent Materials Used in Ethylene Scavenging Systems to Extend Fruit and Vegetable Postharvest Life. *Food Bioprocess Technol.* **2018**, *11*, 511–525. [[CrossRef](#)]
17. Martínez-Romero, D.; Zapata, P.J.; Guillén, F.; Paladines, D.; Castillo, S.; Valero, D.; Serrano, M. The addition of rosehip oil to Aloe gels improves their properties as postharvest coatings for maintaining quality in plum. *Food Chem.* **2017**, *217*, 585–592. [[CrossRef](#)]
18. Ibhaden, A.; Fitzpatrick, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts* **2013**, *3*, 189–218. [[CrossRef](#)]
19. Kaewklin, P.; Siripatrawan, U.; Suwanagul, A.; Lee, Y.S. Active packaging from chitosan-titanium dioxide nanocomposite film for prolonging storage life of tomato fruit. *Int. J. Biol. Macromol.* **2018**, *112*, 523–529. [[CrossRef](#)]
20. Zhang, B.; Peng, B.; Zhang, C.; Song, Z.; Ma, R. Determination of fruit maturity and its prediction model based on the pericarp index of absorbance difference (IAD) for peaches. *PLoS ONE* **2017**, *12*, e0177511. [[CrossRef](#)]
21. Le Nguyen, L.P.; Zsom, T.; Sao Dam, M.; Baranyai, L.; Hitka, G. Evaluation of the 1-MCP microbubbles treatment for shelf-life extension for melons. *Postharvest Biol. Technol.* **2019**, *150*, 89–94. [[CrossRef](#)]
22. Sammi, S.; Masud, T. Effect of different packaging systems on the quality of tomato (*Lycopersicon esculentum* var. Rio Grande) fruits during storage. *Int. J. Food Sci. Technol.* **2009**, *44*, 918–926. [[CrossRef](#)]
23. Wu, B.; Guo, Q.; Wang, G.-X.; Peng, X.-Y.; Wang, J.-D.; Che, F.-B. Effects of different postharvest treatments on the physiology and quality of 'Xiaobai' apricots at room temperature. *J. Food Sci. Technol.* **2014**, *52*, 2247–2255. [[CrossRef](#)]
24. Zhou, H.-W.; Dong, L.; Ben-Arie, R.; Lurie, S. The role of ethylene in the prevention of chilling injury in nectarines. *J. Plant Physiol.* **2001**, *158*, 55–61. [[CrossRef](#)]
25. Fan, X.; Shu, C.; Zhao, K.; Wang, X.; Cao, J.; Jiang, W. Regulation of apricot ripening and softening process during shelf life by post-storage treatments of exogenous ethylene and 1-methylcyclopropene. *Sci. Hortic.* **2018**, *232*, 63–70. [[CrossRef](#)]
26. Hayama, H.; Shimada, T.; Fujii, H.; Ito, A.; Kashimura, Y. Ethylene-regulation of fruit softening and softening-related genes in peach. *J. Exp. Bot.* **2006**, *57*, 4071–4077. [[CrossRef](#)]
27. Palou, L.; Crisosto, C.H.; Garner, D.; Basinal, L.M. Effect of continuous exposure to exogenous ethylene during cold storage on postharvest decay development and quality attributes of stone fruits and table grapes. *Postharvest Biol. Technol.* **2003**, *27*, 243–254. [[CrossRef](#)]
28. Iglesias, I.; Echeverría, G. Differential effect of cultivar and harvest date on nectarine colour, quality and consumer acceptance. *Sci. Hortic.* **2009**, *120*, 41–50. [[CrossRef](#)]
29. Serra, S.; Anthony, B.; Masia, A.; Giovannini, D.; Musacchi, S. Determination of Biochemical Composition in Peach (*Prunus persica* L. Batsch) Accessions Characterized by Different Flesh Color and Textural Typologies. *Foods* **2020**, *9*, 1452. [[CrossRef](#)]
30. Crisosto, C.; Gugliuzza, G.; Garner, D.; Palou, L. Understanding the role of ethylene in peach cold storage life. *Acta Hortic.* **2001**, 287–288. [[CrossRef](#)]
31. Zhang, P.; Shao, X.; Wei, Y.; Xu, F.; Wang, H. At-harvest fruit maturity affects sucrose metabolism during cold storage and is related to chilling injury in peach. *J. Food Sci. Technol.* **2020**, *57*, 2000–2009. [[CrossRef](#)]
32. Emadpour, M.; Ghareyazie, B.; Kalaj, Y.R.; Entesari, M.; Bouzari, N. Effect of the potassium permanganate coated zeolite nanoparticles on the quality characteristic and shelf life of peach and nectarine. *J. Agric. Technol.* **2015**, *11*, 1263–1273.
33. García, J.C.; Balaguera-López, H.E.; Herrera, A.O. Conservación del fruto de banana bocadillo (*Musa AA Simmonds*) con la aplicación de permanganato de potasio (KMnO₄). *Rev. Colomb. Cienc. Hortic.* **2012**, *6*, 161–171. [[CrossRef](#)]
34. Sardabi, F.; Mohtadinia, J.; Shavakhi, F.; Jafari, A.A. The effects of 1-methylcyclopropen (1-MCP) and potassium permanganate coated zeolite nanoparticles on shelf-life extension and quality loss of golden delicious apples. *J. Food Process. Preserv.* **2014**, *38*, 2176–2182. [[CrossRef](#)]
35. Chamara, D.; Illeperuma, K.; Galappatty, T.; Sarananda, K. Modified atmosphere packaging of 'Kolikuttu' bananas at low temperature. *J. Hortic. Sci. Biotechnol.* **2000**, *75*, 92–96. [[CrossRef](#)]
36. Tourky, M.; Tarabih, M.; El-Eryan, E. Physiological studies on the marketability of Williams banana fruits. *Am. J. Plant Physiol.* **2014**, *9*, 1–15. [[CrossRef](#)]
37. Ramin, A.; Rezaei, A.; Shams, M. Potassium permanganates and short term hypobaric enhances shelf-life of kiwifruits. *Acta Hortic.* **2010**, 849–852. [[CrossRef](#)]
38. Illeperuma, C.K.; Jayasuriya, P. Prolonged storage of 'Karuthacolomban' mango by modified atmosphere packaging at low temperature. *J. Hortic. Sci. Biotechnol.* **2002**, *77*, 153–157. [[CrossRef](#)]

39. Castro, J.; Conte, R.; Carvalho, C.; Rossetto, C. Effects of postharvest treatments and film packaging on quality of 'Haden 2H' mangoes. *Acta Hort.* **2010**, *864*, 295–298. [[CrossRef](#)]
40. Jeronimo, E.M.; Brunini, M.A.; Arruda, M.C.D.; Cruz, J.C.S.; Gava, G.J.D.C.; Silva, M.D.A. Qualidade de mangas 'Tommy Atkins' armazenadas sob atmosfera modificada. *Ciênc. Agrotecnol.* **2007**, *31*, 1122–1130. [[CrossRef](#)]
41. Álvarez-Hernández, M.H.; Martínez-Hernández, G.B.; Avalos-Belmontes, F.; Rodríguez-Hernández, A.M.; Castillo-Campohermoso, M.A.; Artés-Hernández, F. An Innovative Ethylene Scrubber Made of Potassium Permanganate Loaded on a Protonated Montmorillonite: A Case Study on Blueberries. *Food Bioprocess Technol.* **2019**, *12*, 524–538. [[CrossRef](#)]
42. Katara, G.; Hemvani, N.; Chitnis, S.; Chitnis, V.; Chitnis, D.S. Surface disinfection by exposure to germicidal UV light. *Indian J. Med. Microbiol.* **2008**, *26*, 241–242. [[CrossRef](#)]
43. Forges, M.; Bardin, M.; Urban, L.; Aarrouf, J.; Charles, F. Impact of UV-C Radiation Applied during Plant Growth on Pre- and Postharvest Disease Sensitivity and Fruit Quality of Strawberry. *Plant Dis.* **2020**, *104*, 3239–3247. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
44. Muzzaffar, S.; Bhat, M.M.; Wani, T.A.; Wani, I.A.; Masoodi, F.A. Postharvest Biology and Technology of Apricot. In *Postharvest Biology and Technology of Temperate Fruits*; Mir, S.A., Shah, M.A., Mir, M.M., Eds.; Springer International Publishing: Cham, Switzerland, 2018; pp. 201–222. [[CrossRef](#)]
45. Vall-Llaura, N.; Giné-Bordonaba, J.; Usall, J.; Larrigaudière, C.; Teixidó, N.; Torres, R. Ethylene biosynthesis and response factors are differentially modulated during the interaction of peach petals with *Monilinia laxa* or *Monilinia fructicola*. *Plant Sci.* **2020**, *299*, 110599. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
46. Álvarez-Hernández, M.H.; Martínez-Hernández, G.B.; Castillejo, N.; Martínez, J.A.; Artés-Hernández, F. Development of an antifungal active packaging containing thymol and an ethylene scavenger. Validation during storage of cherry tomatoes. *Food Packag. Shelf Life* **2021**, *29*, 100734. [[CrossRef](#)]

4.2. ARTÍCULO 2

Alonso-Salinas, R.; López-Miranda, S.; Pérez-López, A.J.; Noguera-Artiaga, L.; Carbonell-Barrachina, A.A.; Núñez-Delicado, E.; Acosta-Motos, J.R. (2022). Novel combination of ethylene oxidisers to delay losses on postharvest quality, volatile compounds and sensorial analysis of tomato fruit. *LWT*, 170, 1 December 2022, 114054.

<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.114054>

Índices de calidad:

- Artículo publicado en: *LWT* en el año 2022.
- Índice de impacto (JCR 2021): **6,056**
- Lugar que ocupa en el área de “Food Science & Technology”: **20/165 (Q1)**
- Número de citas:
 - o Web of Science: **0**
 - o Google Scholar: **3**

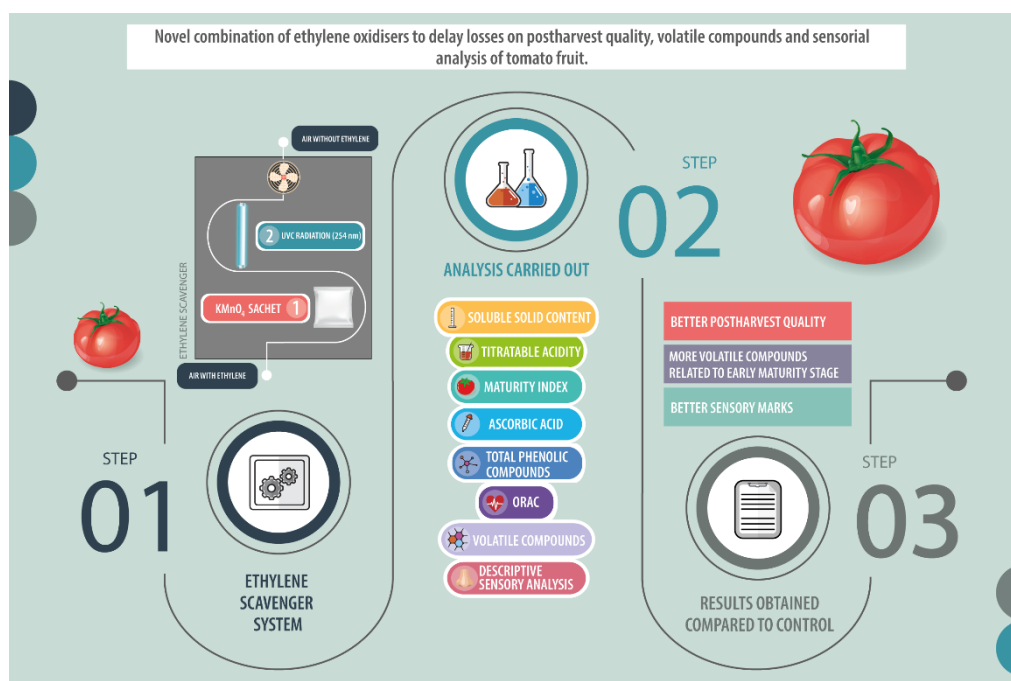


Figura 16. Graphical Abstract artículo LWT



Novel combination of ethylene oxidisers to delay losses on postharvest quality, volatile compounds and sensorial analysis of tomato fruit

Ramiro Alonso-Salinas^a, Santiago López-Miranda^{a,*}, Antonio J. Pérez-López^a, Luis Noguera-Artiaga^b, Ángel A. Carbonell-Barrachina^b, Estrella Núñez-Delicado^{a,c}, José Ramón Acosta-Motos^{c,d}

^a Molecular Recognition and Encapsulation Group (REM), Department of Food Technology and Nutrition, UCAM Universidad Católica de Murcia. Avenida de los Jerónimos 135, 30107, Guadalupe, Murcia, Spain

^b Department of AgroFood Technology, Miguel Hernández University, Carretera de Beniel, km 3,2, 03312, Orihuela, Alicante, Spain

^c Chair of Entrepreneurship in the Agri-Food Sector UCAM-Santander, UCAM Universidad Católica de Murcia. Avenida de los Jerónimos 135, 30107, Guadalupe, Murcia, Spain

^d Group of Fruit Tree Biotechnology, Department of Plant Breeding, CEBAS-CSIC, Campus Universitario de Espinardo, 30100, Murcia, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Climacteric fruit
Ethylene scavengers
Fruit quality
Solanum lycopersicum L.

ABSTRACT

Ethylene is a phytohormone naturally produced by plants and fruits (especially climacteric ones) all along the growing stage. During post-harvest, it is one of the main agents involved in the ripening of tomato fruits, even leading to severe quality losses. The aim of the present study was to determine, in tomato fruit, the possible effect of two different ethylene removal through oxidation mechanisms (ultraviolet light and KMnO₄ filters) on postharvest quality, antioxidant capacity, volatile compounds and sensory analysis carried out by experts. Two temperatures were selected for the use of this system, 8 °C and 20 °C. The use of this novel combination of techniques promoted the preservation of the physical and bioactive parameters analysed. A higher presence of volatile compounds related to early stages of fruit ripening was also observed in the treatments where ethylene removal was used, especially in the one where the complete system was used. It is also noteworthy that in the sensory analysis with a panel of experts, the fruit treated with the complete ethylene elimination system received a more favourable evaluation than those that did not incorporate it.

1. Introduction

Tomato (*Solanum lycopersicum* L.) is one of the most important agricultural crops, with 186,821,216 tons of worldwide production in 2020 (FAO, 2020). The organoleptic and nutritional quality of tomatoes, as well as their shelf life, are affected by several factors related to ripening and postharvest conditions such as temperature, conservation atmosphere, and microbial diseases during post-harvest storage. Fruit ripening is a complex, genetically-programmed process that ends with strong changes in colour, texture, flavour, aroma, and bioactive capacities of the fruit (Alexander & Grierson, 2002). With respect to the control of the conservation atmosphere in post-harvest preservation of fruit and vegetables, ethylene removal is one of the most critical aspects. Ethylene is a phytohormone that is naturally produced by climacteric fruit, and which promotes ripening processes. These ripening processes, although positive at the beginning of fruit growth, eventually lead to

quality deterioration and product losses (Kader, 2011). Removing ethylene from the postharvest conservation environment could preserve important quality parameters such as pH, acidity, ascorbic acid concentration or antioxidant capacity during post-harvest conservation (Alonso-Salinas, Acosta-Motos, Núñez-Delicado, Gabaldón, & López-Miranda, 2022; Álvarez-Hernández, Martínez-Hernández, Castillejo, Martínez, & Artés-Hernández, 2021).

Ethylene removal is based on an oxidation-reduction process using an oxidising agent that dissociates ethylene into CO₂ and H₂O or blocking any pathway of ethylene signalling or production. According to Wei, Seidi, Zhang, Jin, and Xiao (2021), among the existing ethylene removal methods, the non-intrusive ones (which are those that do not come into contact with the products) are the most effective. In addition, the most important agents needed for a correct ethylene removal are classified by Wei et al. (2021) and Mansourbahmani, Ghareyazie, Zarinia, Kalatejari, and Mohammadi (2018) as follows: palladium >

* Corresponding author.

E-mail address: slmiranda@ucam.edu (S. López-Miranda).

<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.114054>

Received 21 July 2022; Received in revised form 17 September 2022; Accepted 30 September 2022

Available online 1 October 2022

0023-6438/© 2022 The Authors. Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

$\text{KMnO}_4 > 1\text{-MCP} > \text{SA} = \text{CaCl}_2 > \text{UV-C}$. It should be noted that although the use of palladium is the most effective method in terms of ethylene oxidation, it is also the most expensive and therefore the most difficult to implement in the industrial sector.

Oxidation by potassium permanganate (KMnO_4) is the most recommended method for removing ethylene in terms of cost-effectiveness. This molecule changes in its colour from violet to dark brown at the saturation point, indicating the elimination of ethylene during the reaction (Janjarasskul & Suppakul, 2018; Pathak, 2019). KMnO_4 is introduced into porous materials with high adsorption power such as zeolite, vermiculite, alumina, sepiolite, or activated carbon to support this molecule (Alonso-Salinas et al., 2022; Álvarez-Hernández et al., 2018). These materials are extensively used in sachets placed in boxes during fruit transport. According to Salamanca, Balaguera-López, and Herrera (2014), the zeolite and KMnO_4 mixture was effective in the postharvest preservation of 'Chonto' tomato fruit, which showed the best postharvest performance with the lowest weight loss, a lagged increase in soluble solids content (SSC), and a higher firmness compared to control, indicating that the ripening process was delayed.

Ethylene oxidation by ultraviolet light stands out among existing methods because of its versatility, low cost and environmental friendliness. Pristijono et al. (2018), pointed out that UV-C treatment has been reported to have beneficial effect on maintaining postharvest quality of many horticultural products. Also, Liu, Cai, Lu, Han, and Ying (2012) and Mansourbahmani et al. (2018), showed that tomatoes treated with UV-C radiation maintained ascorbic acid, flavonoid and phenolic compound contents longer and in higher concentrations. No study has been found in the existing literature that analyses the effect of the combination of these two ethylene removal methods in depth.

The aim of this research was to study the combined effect of two different methods of ethylene removal, such as oxidation by KMnO_4 and photocatalysis by UV-C light, on the quality, shelf-life, organoleptic qualities and volatile compounds of tomatoes stored at two different temperatures (8 °C and 20 °C) over a 25 days storage period.

2. Materials and methods

2.1. Plant material

Forty kilograms of Rychka variety tomatoes (*Solanum lycopersicum* L.) were supplied by EXPOÁGUILAS, S-COOP. (Águilas, Murcia, Spain). Tomatoes were harvested in the traditional way and preserved at 8 °C for a few hours until laboratory transport for subsequent analysis. The final experimental tomatoes were selected paying attention to a homogeneous weight, size, colour, and ripening stage.

2.2. Experimental design

220 tomatoes were randomly distributed in five conservation chambers (CCs) of 150 L of volume (Eurofred Cool Head RCG200, Eurofred S.A., Barcelona, Spain).

According to Alonso-Salinas et al. (2022), the filters used were composed of KMnO_4 anchored to the active centre of sepiolite, which allowed for a better interaction of this oxidising substance with ethylene. The composition of the filters in terms of granulometry and other adsorbent substances was patented in Spain by the company "Nuevas Tecnologías Agroalimentarias" (KEEPCOOL) (Molina de Segura, Spain), patent No. 2548787 (2016). The adsorbing material was covered by a semi-permeable paper, which allowed the entry of air rich in ethylene and the output of air clean of this phytohormone. Conversely, this kind of paper prevented water or other particles to get into it and interfere with the process. Ethylene filters were installed inside an M-CAM 50 device (KEEPCCOL, Molina de Segura, Spain) which is an air-flow-forcing machine, to ensure an appropriate movement of the air through the filter. In addition, this device incorporates a photocatalytic ultraviolet light system UV-C (TUV 254 nm, Philips,

Amsterdam, Netherland) to aid the KMnO_4 filters in the removal of ethylene. The ultraviolet light is focused on the air coming out of the filters, not on the fruit.

The experiment also studied the effect of the conservation temperatures. Two treatments at 8 °C and 20 °C were established, simulating near optimal and stressful temperatures, respectively.

In terms of ethylene removal, preservation temperature and relative humidity (90%), treatments were classified as follows:

- C: Cool temperature (8 °C). Control treatment.
- CF: Cool temperature (8 °C) + Filter.
- CFUV: Cool temperature (8 °C) + Filter + UV radiation.
- R: Room temperature (20 °C).
- RF: Room temperature (20 °C) + Filter.

The complete ethylene removal treatment was not applied to those CCs stored at 20 °C because it was observed that the device slightly raised the storage temperature. As it was not possible to maintain a stable temperature at 20 °C, it was decided not to apply it in order to respect the reproducibility of the study.

2.3. Physicochemical analysis

Soluble solid content (SSC), pH, and **titratable acidity (TA)** were measured on fruit samples using the method adapted from Zhang B., Peng, Zhang C., & Ma (2017) Twenty grams of tomato were taken and added to 20 mL of distilled water, then homogenized with a mixer (Ultra turrax T25, LabWare Wilmington, DE, USA) for 30 s. The homogenate was centrifuged at 3600×g for 10 min at 15 °C (Eppendorf Centrifuge 5810, Hamburg, Germany) and the supernatant was used to obtain SSC, pH, and TA.

The SSC was determined with a refractometer (Atago Manual master-α, Atago Tokyo, Japan) at 20 °C and expressed as a percentage. The pH was determined with a pH-meter (HI 2221, Hanna Instruments Eibar, Gipuzkoa, Spain).

The determination of TA was carried out by titration adapting the method described by Zhang, Peng, Zhang, Song, and Ma (2017) The concentration of acid in the sample was calculated and expressed as g L⁻¹.

Ripening index (RI) was determined by dividing SSC (expressed as %) by TA (expressed as %). The expression of this parameter is dimensionless.

Ascorbic acid analysis by 2,6-dichlorophenol indophenol method was adapted from the Nielsen (2017) method. The amount of ascorbic acid was determined and expressed as mg L⁻¹ of tomato juice with the following formula ($F = 0.1$):

Equation 1:

$$\text{Ascorbic acid (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{F \times \text{mL used of 2,6 - DCF} \times 1000 \text{ mL of juice}}{\text{Sample (mL)}}$$

F = titer of dye (0.1 = mg ascorbic acid equivalent to 1.0 mL indophenol standard solution).

The total phenolic content (TPC) of fresh tomato extracts was determined colorimetrically at 765 nm using the Folin-Ciocalteu reagent according to the method described by López-Miranda et al. (2016) TPC is expressed in mg of gallic acid equivalents per kilogram of fresh tomato (mg kg⁻¹).

The **ORAC** (antioxidant capacity) analyses were carried out on a Synergy HT multidetector microplate reader, from Bio-Tek Instruments, Inc. (USA), using 96-well polystyrene microplates with black sides and clear bottoms. Fluorescence was read through the clear bottom, with an excitation wavelength of 485 nm and an emission filter of 528 nm. The plate reader was controlled with KC4 software (3.4 version). The oxygen radical absorbance capacity was determined as described by López-Miranda et al. (2016). All reaction mixtures were prepared in

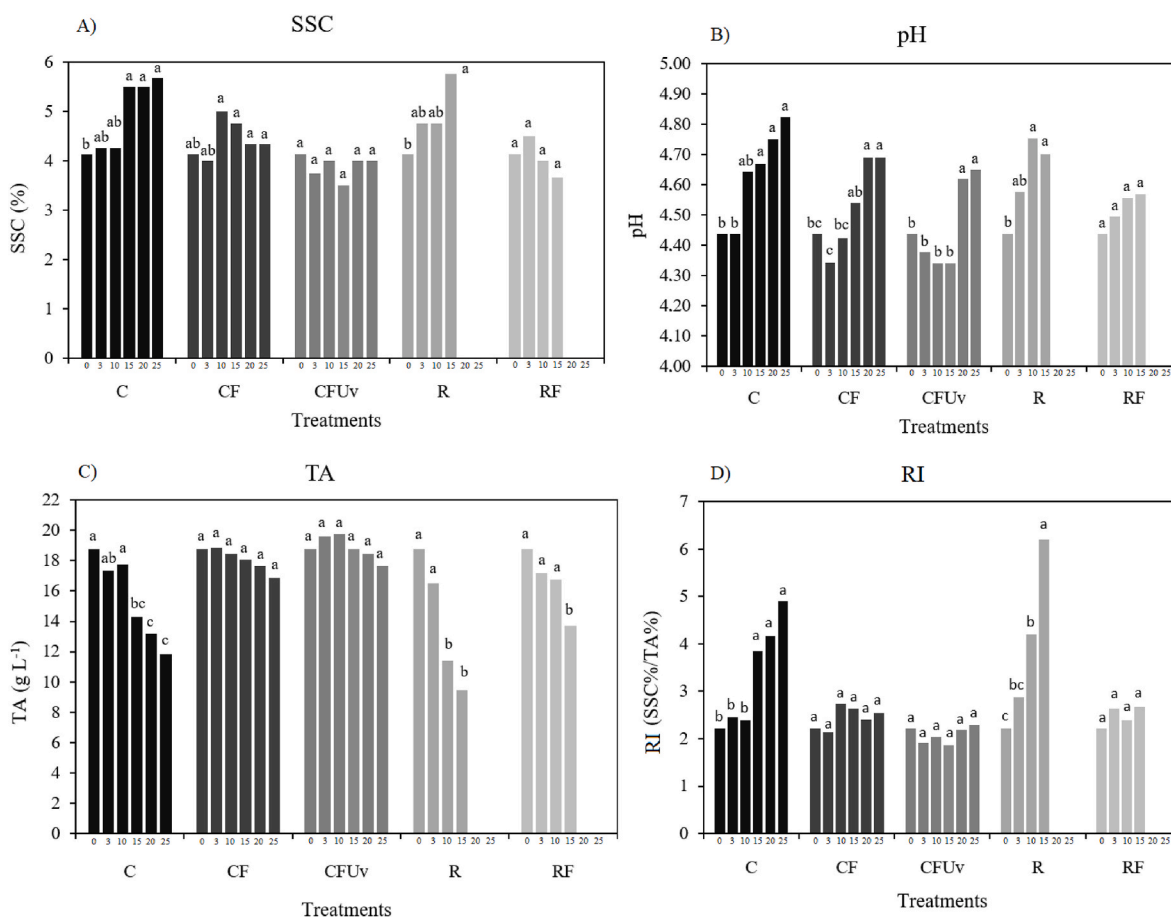


Fig. 1. Evolution during storage time of the ripening parameters in tomatoes subjected to different treatments (C, CF, CFUv, R and RF). The parameters measured were SSC expressed as percentage (a); pH (b); TA expressed as g L⁻¹ (c) and RI expressed as the SSC (%) / TA (%) ratio (d). Different letters for each treatment represent statistically significant differences according to Tukey's test with the aim to see the evolution of each parameter on every treatment.

triplicate and at least three independent assays were performed for each sample. The results were expressed in μmol of Trolox equivalents per kilograms of fresh tomato ($\mu\text{mol kg}^{-1}$). The net area under the curve (AUC) corresponding to the sample was calculated by subtracting the AUC corresponding to the blank.

All the physicochemical analysis were carried out in triplicate for each tomato, on seven tomatoes per treatment and day throughout the entire storage period on the following days: 0, 3, 10, 15, 20 and 25.

2.4. Volatile compounds

The volatile composition of the tomato samples was determined using headspace solid phase micro-extraction (HS-SPME). After several preliminary tests to optimize the extraction system, 2 g of sample were weighted and added into a 15 mL vial with polypropylene caps and PTFE/silicone septa with 1 g of NaCl and 3 mL of ultrapure water. The vial was placed in an AOC-6000 Plus autosampler (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan) and, after 5 min of equilibration time, a 50/30 μm DVB/CAR/PDMS fibre (1 cm) was exposed to the sample headspace for 45 min at 40 °C (with agitation, 250 rpm). The separation and identification of compounds was performed with a GC2030 (Shimadzu Scientific Instruments, Inc., Columbia, MD, USA), in a Sapiens X5MS column (Teknokroma, Barcelona, Spain), 30 m \times 0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness, and coupled with a mass spectrometer detector (TQ8040 NX triple quadrupole mass spectrometer; Shimadzu Scientific Instruments, Inc., Columbia, MD, USA). Only the single quadrupole acquisition mode was used on the TQ8040 NX (Q3 Scan; scan speed 5000 amu s⁻¹; mass range 40–400 m z⁻¹; event time 0.200 s). The oven

temperature program was as follows: (i) initial temperature of 80 °C; (ii), increase of 3 °C min⁻¹ up to 210 °C, and hold 2 min; (iii) increase of 20 °C min⁻¹ up to 280 °C and, hold for 2 min the helium column head pressure was 38 kPa (constant linear velocity mode of 31 cm s⁻¹). The injector, ion source, and interface were set at 250, 230, and 280 °C, respectively. Helium was used as the carrier gas, and the column flow was 0.7 mL min⁻¹, with a 1:10 split ratio, and purge flow of 6 mL min⁻¹. Analyses of this parameter were carried out on days 0, 10, 15 and 20. According to Renard, Ginies, Gouble, Bureau, and Causse (2013) volatile compounds analysis was carried out only in treatments stored at 8 °C, as the volatile compounds emitted by fruit stored at 20 °C would highly increase, masking the ethylene removal effect.

Retention indexes of a commercial alkane standard mixture (Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany) were used to identify the compounds, as well as the NIST 17 Mass Spectral and Retention Index Libraries. The identification was considered tentative when it was based only on mass spectral data, and only compounds with spectra similarity >90% were considered as correct hits. The linear retention similarity filter was set at ± 10 units. This volatile compound extraction method has been previously used for the analysis of different food matrices (Noguera-Artiaga et al., 2019, 2020; Pérez-Marín et al., 2021).

2.5. Descriptive sensory analysis

A trained panel consisting of 12 highly-trained panellists (aged 26–55 years; 7 female and 5 male) from the Food Quality and Safety research group (Universidad Miguel Hernández de Elche, UMH, Orihuela, Spain) conducted the descriptive sensory analysis. Each panellist

had more than 800 h of experience with different types of food products, mainly vegetable products. The methodology used for the descriptive sensory analysis was that previously described by [Noguera-Artiaga et al. \(2019\)](#) and [Pérez-Marín et al. \(2021\)](#). The scale used ranged from 10 (extremely high intensity) to 0 (no intensity) with 0.5 increments. Samples were served in odour-free, disposable 100 mL biodegradable cups at room temperature (~ 22 °C) and were coded using 3-digit numbers. Mineral water and unsalted crackers were provided to panelists to clean their palates between samples. Analyses were run in triplicate ($n = 3$). Analyses of this parameter were carried out on days 0, 10, 15 and 20. The descriptive sensory analysis focused exclusively on the treatments stored at 8 °C, as we considered the loss of organoleptic quality in the treatments stored at 20 °C to be proven ([Massa, Chase, Santini, & Mitchell, 2015](#)).

Participants gave informed consent via the statement “I am aware that my responses are confidential, and I agree to participate in this survey” where an affirmative reply was required to enter the survey. They were able to withdraw from the survey at any time without giving a reason. The products tested were safe for consumption.

The study was conducted according to the guidelines of the Declaration of Helsinki and approved by the Miguel Hernández University of Elche Ethics Committee in 2021. The ethical approval reference number for this study is PRL.DTA.ESN.03.21.

2.6. Statistical analysis

The descriptive statistics (mean and standard error of the mean [SEM]) and the different tests described below were performed using the StatGraphics Centurion XV software (StatPoint Technologies, Inc. Warrenton, VA USA). The Shapiro-Wilk test was performed to check the normality of the data. In addition, to check the homogeneity of variance, Bartlett’s test was applied. The data were analysed using an analysis of variance (Two-way ANOVA), as five independent treatments and two factors were available (days 3, 10 and 15). Next, the data were processed using an analysis of variance (One-way ANOVA) when the three independent treatments were available (days 20 and 25) and for all figures. Sensory analysis and volatile composition were analysed using an analysis of variance (One-way ANOVA) comparing the different days studied (0, 10, 15 and 20). Finally, Tukey’s Multiple Range Test was utilized to separate means and detect significant differences (p -value < 0.05).

3. Results and discussion

3.1. Physicochemical analysis

3.1.1. SSC

During the post-harvest ripening process in climacteric fruit such as tomatoes, sugars tend to replace acids through certain metabolic processes, giving the fruit a sweet taste and increasing SSC values. ([Fig. 1A](#) and [Table 1SM](#)).

Statistically, temperature had an influence in the short term, on day 3 ($p < 0.05$). On the other hand, the ethylene factor had an effect in the medium term, on day 15 ($p < 0.001$). No effect of the combination of the two factors were observed.

In treatments kept at 8 °C, SSC increased more smoothly than in treatments kept at 20 °C. In the C treatment the SSC increased by 39.0% from the initial day to day 25, from 4.1 to 5.7. On the CF and CFUv treatments, no differences were observed between days 0 and 25; therefore, the use of the complete system in the CFUv treatment did not affect this parameter. The use of ethylene scavengers in the CF and CFUv treatments resulted in a SSC that was 29.8% lower than the control ($p < 0.001$) on day 25. The effect of ethylene scavengers was more pronounced in treatments kept at 20 °C due to the fact that this temperature is stressful for the fruit, accentuating the effects and the production of ethylene. In the R treatment, SSC increased by 41.5% up to day 15 as

compared with the initial day, while the RF treatment remained at the initial levels through the entire storage time ([Fig. 1A](#) and [Table 1SM](#)).

These changes are related to hydrolytic changes in starch concentration during ripening in the post-harvest period. In tomatoes, the conversion of starch into sugar is an important index of ripening. [Mujtaba et al. \(2014\)](#) showed that ethylene removal in tomato favoured the preservation of SSC. On the other hand, [Wills and Ku \(2002\)](#) found no significant differences in the application of 1-MCP (a synthetic molecule that competes with ethylene for its receptors in fruit) to the preservation of “Clarion” tomatoes compared to the control.

3.1.2. pH

pH is an important factor that can be used to measure the amount of free acids in any fruit, indicating the degradation of organic acids. This parameter is related to SSC, and as the ripening process progresses, sugars replace acids, causing an increase in pH values ([Fig. 1B](#) and [Table 1SM](#)) ([Zhang, Shao, Wei, Xu, & Wang, 2020](#)).

The temperature factor was decisive in the short term on day 3 ($p < 0.01$). On the other hand, the ethylene factor had a greater effect in the medium term on days 10 ($p < 0.001$) and 15 ($p < 0.05$). An interaction of both factors was observed on day 10 ($p < 0.05$).

pH values generally increased throughout the storage time, being affected by temperature and the presence of ethylene scavengers. An 8.6% increase in pH was observed in the C treatment, from 4.44 on the initial day, to 4.82 on day 25. The CF and CFUv treatments showed a pH increase of 5.6%, and no differences were observed ($p > 0.05$) between these two treatments. The effect of the complete system on this parameter was not observed when comparing treatments CF and CFUv. In the R treatment, an increase in pH levels of 6.8% was observed after 15 d of storage, while in the RF treatment, pH increased by 3.9% ([Fig. 1B](#) and [Table 1SM](#)). The use of ethylene scavengers delayed the increase in pH values in tomatoes preserved at 8 °C and 20 °C.

The effect of ethylene scavengers on pH observed in the above data is in line with results from the literature. [Kostekli et al. \(2016\)](#) reported a deterioration of acids due to tomato ripening processes. As a result, these authors observed an increase in pH levels, being more pronounced in those with higher ethylene concentration. This effect was also observed by [Álvarez-Hernández, Martínez-Hernández, Avalos-Belmontes, Miranda-Molina, and Artés-Hernández \(2020\)](#) in apricot preserved at 15 °C with ethylene removal by KMnO_4 oxidation, where differences up to 9% were observed between those preserved with or without ethylene removal. [Park, Kim, and Shin \(2016\)](#) concluded that by applying other ethylene removal methods such as 1-MCP, no significant differences were observed in the pH of the tomatoes tested.

3.1.3. Acidity

Titrate acidity (TA) is a parameter that represents the total amount of acids in the fruit, and is expressed as malic acid equivalents ([Fig. 1C](#) and [Table 1SM](#)).

Statistically, ethylene factor had an effect on the data on days 3 ($p < 0.05$), 10 ($p < 0.001$), and 15 ($p < 0.001$); on the other hand, the temperature factor had a higher impact on day 3 ($p < 0.001$), and the same on days 10 ($p < 0.001$) and 15 ($p < 0.001$). The combination of both factors was relevant on days 3 ($p < 0.01$), 10 ($p < 0.001$), and 15 ($p < 0.001$).

This parameter was highly affected by the use of ethylene scavengers and the storage temperature. In the control treatment (C), a progressive decline was observed, from 18.8 g L⁻¹ to 11.8 g L⁻¹ of acids, with a decrease of 37.0%. In contrast, in the CF and CFUv treatments, a moderate decrease was observed, from 18.8 g L⁻¹ to 16.9 g L⁻¹ in the CF treatment, and from 18.8 g L⁻¹ to 17.6 g L⁻¹ in the CFUv treatment (a decrease of 10.3% and 6.2%, respectively). These results suggest that the use of ethylene scavengers prevented a drop in TA of 43.2% using KMnO_4 filters, and 49.2% aided by the use of the complete system. On the other hand, a more pronounced drop was observed in the treatments kept at 20 °C. From 18.8 g L⁻¹ to 9.5 g L⁻¹ on day 15 in the R treatment,

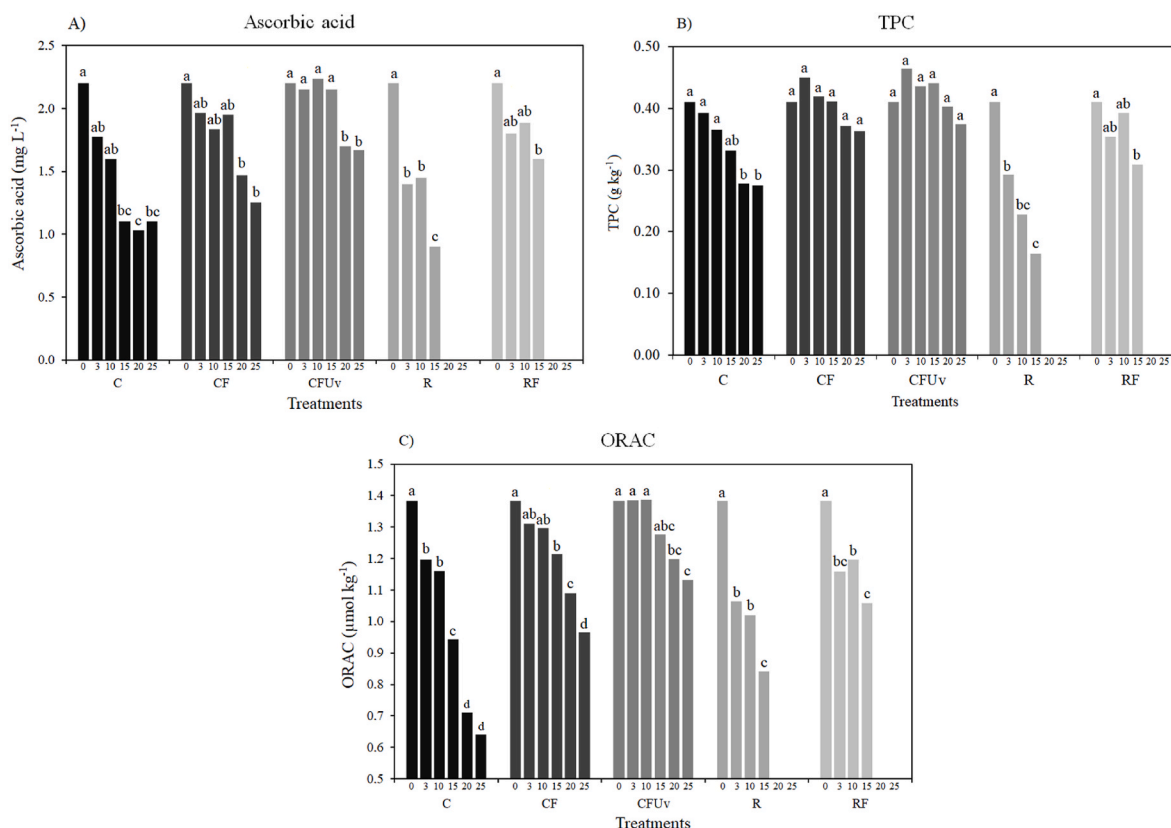


Fig. 2. Evolution during storage time of the antioxidant activity in tomatoes subjected to different treatments (C, CF, CFUv, R and RF). The parameters measured were ascorbic acid content expressed as (mg L⁻¹); ORAC expressed as (μmol kg⁻¹) and total phenolic compounds (TPC) expressed as (g kg⁻¹). Different letters for each treatment represent statistically significant differences according to Tukey's test with the aim to see the evolution of each parameter on every treatment.

and from 18.8 g L⁻¹ to 13.7 g L⁻¹ in the RF treatment on day 15 (a drop of 49.5% and 27.2%, respectively). In these treatments, the use of ethylene scavengers prevented the decrease in acidity by 60.7% (Fig. 1C and Table 1SM).

Salamanca et al. (2014) already observed a delay in the acid degradation process using KMnO₄ as an ethylene scavenger on tomato "Chonto" storage at 18 °C. Mujtaba et al. (2014) also observed this phenomenon on tomato "Rio Grandi", as acids are consumed in the sugar production processes of ripening. This effect increases SSC and pH, and reduces acidity. Thanks to the elimination of ethylene, ripening was delayed and this process was largely avoided. Wills and Ku (2002), observed this effect in tomato using 1-MCP but to a lesser extent, registering a delay of up to 25% in TA after 14 days of storage. Park et al. (2016) observed a similar effect in tomato too.

3.1.4. Ripening index

The ripening index (RI) depends on TA and SSC. This measurement represents the progress in the ripening process of the fruit in numerical form (Fig. 1D and Table 1SM) (Zhang et al., 2020).

Statistically, temperature had an influence throughout the storage period, on day 3 ($p < 0.01$), on day 10 ($p < 0.01$), and on day 15 ($p < 0.001$). On the other hand, the ethylene factor had an effect on days 10 ($p < 0.01$) and 15 ($p < 0.001$). The combination of both factors had an effect on days 10 ($p < 0.001$) and 15 ($p < 0.05$).

The use of ethylene scavengers, and the storage temperature, had a very noticeable effect on this parameter. In the C treatment, a rapid increase was recorded on day 15, from 2.2 to 3.8, which was maintained on day 20, finally reaching its maximum peak on day 25, with a value of 4.9, two-fold higher than the initial day. In the CF treatment, a smooth increase was observed, from 2.2 on the initial day to 2.5 on day 25, two-fold lower than the C treatment on the same day. The CFUv treatment

showed an improvement over the other treatments, with no differences from the initial value until day 25. Thus, it maintained the initial ripening level for at least 20 days. On the other hand, in the treatments kept at 20 °C, large differences were recorded. In these treatments, the factor of storage temperature had a great effect. Under these stressful conditions, the fruit ripening and ethylene production processes are accelerated. The increase in RI in the R treatment up to day 15 was three-fold higher, from 2.2 on d 0, to 6.2 on day 15. However, this large increase was not observed in the RF treatment, which increased by 22.7% up to day 15, as compared to the initial measurement (from 2.2, day 0, to 2.7, day 15).

This indicates that the KMnO₄ filters were able to delay the increase in RI three-fold. Álvarez-Hernández et al. (2020) observed the same effect in apricots, where ethylene removal resulted in a 60% reduction in RI. Wills and Ku (2002) recorded an RI reduction of 16% by applying 1-MCP to 'Clarion' tomatoes stored for 14 days at 20 °C.

3.1.5. Ascorbic acid

The ascorbic acid content shows the degree of internal degradation of the fruit. This parameter was highly affected by the storage temperature and by the use of ethylene scavengers. The ascorbic acid content tends to degrade over time (Fig. 2A and Table 2SM) (Kostekli et al., 2016). The reason for the degradation lies in processes associated to maturation. This phenomenon leads to tissue rupture and various disorders that result in the liberation of oxidising agents. In order to prevent the degradation caused by these oxidising substances, ascorbic acid reduces their effect through its degradation in the process. Therefore, a higher amount of ascorbic acid in the fruit could be related to a slower ripening (Janjarasskul & Suppakul, 2018).

The statistical analysis by factors for the ascorbic acid analysis (ethylene, temperature, and combination of both) suggested that

temperature had an influence in the short and long terms, on days 3 ($p < 0.001$) and on day 15 ($p < 0.001$). On the other hand, the ethylene factor had an effect throughout the storage period (3, $p < 0.001$, 10, $p < 0.05$, and 15 $p < 0.001$). The combination of both factors had an effect on days 3 ($p < 0.01$) and 15 ($p < 0.001$) (Fig. 2A Table 2SM).

In the C treatment, a progressive decrease was observed, from 2.20 mg L⁻¹ on the initial day, to 1.10 mg L⁻¹ on day 25. The total loss of ascorbic acid content was 50% for this treatment. However, in the CF and CFUv treatments, the variation observed over the 25 d of the trial was a degradation of ascorbic acid of 43.2% and 25.1%, respectively. These results suggest that the use of KMnO₄ filters resulted in a delay in ascorbic acid degradation. In contrast, the use of the complete system (KMnO₄ filters, UV light) had a greater effect on this parameter, perhaps due to a more efficient removal of ethylene.

In the R treatment, the decrease was greater than in the treatments kept at 8 °C, from 2.20 mg L⁻¹ on day 0, to 0.90 mg L⁻¹ on day 15, a drop of 59.1%. However, in the RF treatment, the decrease was less pronounced, from 2.20 mg L⁻¹ to 1.60 mg L⁻¹ on day 15 (Fig. 2A and Table 2SM). It should be noted that although the RF treatment was stored at 20 °C, it maintained higher ascorbic acid concentration levels than the control treatment. This suggests that ethylene removal by KMnO₄ filters may be more important than temperature in the preservation of this parameter.

The data provided suggest that the use of ethylene scavengers strongly affects the amount of ascorbic acid present in tomatoes. According to Lee and Kader (2000), ascorbic acid of tomatoes decreased during storage, supporting the general trend observed in this paper. Also, Mansourbahmani et al. (2018) concluded that 1-MCP caused a delay in ascorbic acid losses of tomatoes in a similar way as the use of KMnO₄ and palladium. However, Kostekli et al. (2016) concluded that all the samples of five tomato varieties treated with KMnO₄ as ethylene absorber showed a higher content in ascorbic acid content at the end of the storage than the samples without ethylene absorbers.

Table 1
Identification of volatile compounds in tomato samples by HS-SPME.

| 1. | # | Compound | Retention time (min) | Kovats Index | |
|-----|----|--------------------------------|----------------------|--------------|------------|
| | | | | Experimental | Literature |
| 2. | 1 | 2-Hexenal, (E)- | 3.511 | 842 | 845 |
| 3. | 2 | 1-Hexanol | 3.624 | 851 | 855 |
| 4. | 3 | 1-nitro-pentane | 4.155 | 895 | 900 |
| 5. | 4 | 2-Heptenal, (E)- | 5.072 | 946 | 946 |
| 6. | 5 | 1-Octen-3-one | 5.442 | 966 | 967 |
| 7. | 6 | 5-Hepten-2-one, 6-methyl- | 5.600 | 974 | 979 |
| 8. | 7 | 2-amylfuran (Furan, 2-pentyl-) | 5.780 | 984 | 982 |
| 9. | 8 | 2,4-Heptadienal, (E, E)- | 5.911 | 991 | 998 |
| 10. | 9 | Octanal | 6.043 | 998 | 1005 |
| 11. | 10 | 1-Hexanol, 2-ethyl- | 6.624 | 1020 | 1026 |
| 12. | 11 | 2-Isobutylthiazole | 6.921 | 1031 | 1038 |
| 13. | 12 | 1,4-dibromopentane | 7.319 | 1045 | 1047 |
| 14. | 13 | 2-Decyne | 7.405 | 1048 | 1050 |
| 15. | 14 | 2-Octenal, (E)- | 7.485 | 1051 | 1044 |
| 16. | 15 | Acetophenone | 7.792 | 1062 | 1062 |
| 17. | 16 | Perillene | 8.734 | 1097 | 1099 |
| 18. | 17 | Nonanal | 8.877 | 1101 | 1102 |
| 19. | 18 | 2-Nonenal, (E)- | 10.778 | 1156 | 1160 |
| 20. | 19 | cis-4-Decenal | 12.001 | 1191 | 1193 |
| 21. | 20 | Decanal | 12.478 | 1204 | 1205 |
| 22. | 21 | 2,4-Nonadienal, (E, E)- | 12.833 | 1213 | 1215 |
| 23. | 22 | β-Cyclocitral | 13.077 | 1219 | 1223 |
| 24. | 23 | Citral (Z) | 13.704 | 1235 | 1240 |
| 25. | 24 | 2-Hexenal, (E)- | 14.859 | 1265 | 1271 |
| 26. | 25 | 2,4-Decadienal, (E, E)- | 15.957 | 1292 | 1300 |
| 27. | 26 | Geranyl acetone | 22.181 | 1445 | 1450 |

3.1.6. Phenolic compounds

The results observed in Fig. 2B and Table 2SM show how temperature and the use of ethylene scavengers affected total phenolic compounds (TPC).

Statistically, temperature had an influence throughout the assay, on days 3 ($p < 0.01$), 10 ($p < 0.001$), and 15 ($p < 0.01$). Ethylene had an effect throughout the entire assay on days 3 ($p < 0.05$), 10 ($p < 0.001$), and 15 ($p < 0.05$). As for the combination of the two factors, an effect was observed on days 3 ($p < 0.05$), 10 ($p < 0.01$) and 15 ($p < 0.05$).

In the C treatment, a decrease was observed from day 0, with 0.410 g kg⁻¹, until day 25 with 0.276 g kg⁻¹, a loss of 32.6% of its total phenolic compounds over the storage time. In the CF and CFUv treatments, the decrease was slower, with values remaining close to 0.400 g kg⁻¹ throughout the study (Fig. 2B and Table 2SM).

In the treatments stored at 20 °C, the variation of total phenolic compounds was higher. The R treatment showed a reduction from 0.410 g kg⁻¹ on day 0, to 0.164 g kg⁻¹ by day 15, a drop of 60.0%. In contrast, the RF treatment showed a decrease of 24.8% when comparing the results from day 0 to day 15, decreasing from 0.410 g kg⁻¹ to 0.308 g kg⁻¹ (Fig. 2B and Table 2SM).

According to (Kader, 2011), the loss of phenolic compounds associated with the advancement of ripening-related processes can result in browning of the tissue, which is undesirable for the quality of appearance. Lopes et al. (2020) stated that maturation is another extremely important factor that can influence the quality of the composition of fruits and vegetables. During the maturation of fruits, several biochemical, physiological and structural modifications occur, affecting the content of health-related phytochemicals like phenolic compounds.

Anton et al. (2017) concluded that during tree ripening, tomatoes accumulate a large amount of phenolic compounds until they reach their optimum ripeness. Once they are harvested, it begins a progressive loss of polyphenols and phenolic compounds in general associated with the darkening of the skin. This data agrees with what was found in this study, since in tomatoes stored with ethylene scavengers, a colour gain was observed in the sensory analysis, related to the greater presence of phenolic compounds.

Ethylene removal applied to total phenolic compounds preservation has not been extensively studied. Mansourbahmani et al. (2018) observed that the application of various ethylene removal methods improved the preservation of phenolic compounds. Among them, the use of 20% KMnO₄ and 5% palladium resulted in the preservation of up to 40% of the phenolic compounds.

3.1.7. ORAC

In the results obtained from the antioxidant capacity measured with the ORAC method (Fig. 2C and Table 2SM), two different behaviours can be observed in the treatments preserved at 8 °C, and another two in the treatments preserved at 20 °C, affected by the use of ethylene scavengers.

On the one hand, in the C treatment, a 53.6% decrease in antioxidant capacity was recorded after 25 days of storage, falling from 1.38 μmol kg⁻¹ on d 0, to 0.64 μmol kg⁻¹ on day 25. On the other hand, in the CF treatment, a decrease of 29.7% was observed between day 0 and 25, dropping from 1.38 μmol kg⁻¹ to 0.97 μmol kg⁻¹ respectively. However, the CFUv treatment decreased from 1.38 μmol kg⁻¹ on d 0, to 1.13 μmol kg⁻¹ on day 25, which resulted in a 18.1% loss of the initial antioxidant capacity, lower than the other treatments (Fig. 2C and Table 2SM).

As for the treatments stored at 20 °C, the reduction in antioxidant capacity observed in the R treatment after 15 days was 39.1%, while in the RF treatment it was 23.2%. This suggest that the use of ethylene scavengers delayed the loss of antioxidant capacity by 15.9% (Fig. 2C and Table 2SM).

The ethylene factor was statistically determinant throughout the storage time on days 3 ($p < 0.001$), 10 ($p < 0.001$), and 15 ($p < 0.001$), the temperature factor was statistically determinant on days 3 ($p < 0.01$), 10 ($p < 0.001$), and 15 ($p < 0.001$), and the combination of these

Table 2

Volatile composition (% relative area) of tomatoes affected by different treatments (C, CF and CFUv).

| 1. | # | Volatile compound | ANOVA | Day 0 | | | Day 10 | | | Day 15 | | | Day 20 | | |
|-----|----|--------------------------------|-------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----|------|
| | | | | C | CF | CFUv | C | CF | CFUv | C | CF | CFUv | C | CF | CFUv |
| 2. | 1 | 2-Hexenal, (E)- | ** | 40.141 bc | 34.933 c | 26.266 de | 25.144 e | 33.811 cd | 25.066 d | 23.004 d | 37.457 c | 47.224 ab | 52.374 a | | |
| 3. | 2 | 1-Hexanol | n.s. | 8.996 | 1.095 | 1.088 | 2.047 | 1.125 | 1.454 | 2.013 | 4.547 | 2.373 | 5.786 | | |
| 4. | 3 | 1-nitro-pentane | *** | 6.315 b | 4.323 c | 12.104 a | 7.490 b | 3.734 c | 11.170 a | 6.918 b | 1.331 d | 3.986 c | 3.772 c | | |
| 5. | 4 | 2-Heptenal, (E)- | *** | 7.242 a | 3.760 bc | 3.267 bc | 4.273 bc | 4.020 bc | 3.706 bc | 4.458 bc | 5.715 ab | 4.584 abc | 3.042 c | | |
| 6. | 5 | 1-Octen-3-one | *** | 0.501 d | 1.224 b | 0.920 bc | 1.585 a | 1.038 bc | 0.936 bc | 1.584 a | 0.929 bc | 1.119 b | 0.694 cd | | |
| 7. | 6 | 5-Hepten-2-one, 6-methyl- | *** | 14.858 d | 23.694 bc | 26.273 abc | 21.843 c | 29.267 a | 27.647 ab | 22.637 bc | 15.209 d | 21.977 c | 14.097 d | | |
| 8. | 7 | 2-amylfuran (Furan, 2-pentyl-) | *** | 1.073 e | 4.283 b | 3.272 bc | 6.437 a | 2.348 cde | 2.643 cd | 6.524 a | 1.704 ed | 2.115 cde | 2.088 cde | | |
| 9. | 8 | 2,4-Heptadienal, (E,E)- | *** | 0.778 d | 0.860 cd | 1.107 abcd | 0.848 cd | 1.272 ab | 1.398 a | 0.932 bcd | 0.885 bcd | 1.440 a | 1.175 abc | | |
| 10. | 9 | Octanal | *** | 0.769 abc | 0.987 abc | 0.887 abc | 1.113 abc | 0.691 abc | 1.219 ab | 1.272 a | 0.503 c | 0.622 bc | 0.569 c | | |
| 11. | 10 | 1-Hexanol, 2-ethyl- | n.s. | 0.143 | 0.370 | 0.444 | 0.107 | 0.337 | 0.087 | 0.086 | 0.055 | 0.070 | 0.027 | | |
| 12. | 11 | 2-Isobutylthiazole | *** | 3.501 cde | 4.042 bc | 5.769 a | 4.617 b | 2.893 e | 4.724 b | 4.366 bc | 1.521 f | 3.891 bcd | 3.031 de | | |
| 13. | 12 | 1,4-dibromopentane | ** | 0.336 cd | 0.634 a | 0.543 ab | 0.636 a | 0.468 abc | 0.504 abc | 0.603 a | 0.228 d | 0.411 bcd | 0.268 d | | |
| 14. | 13 | 2-Decyne | *** | 2.153 a | 0.451 b | 0.349 b | 0.347 b | 0.470 b | 0.507 b | 0.325 b | 0.841 ab | 0.747 ab | 0.493 b | | |
| 15. | 14 | 2-Octenal, (E)- | *** | 2.713 e | 7.509 b | 5.822 bcd | 10.923 a | 6.986 b | 6.446 bc | 11.578 a | 4.706 d | 5.195 cd | 7.415 a | | |
| 16. | 15 | Acetophenone | *** | 0.277 a | 0.221 ab | 0.134 abc | 0.182 abc | 0.182 abc | 0.218 ab | 0.197 abc | 0.065 c | 0.106 bc | 0.134 abc | | |
| 17. | 16 | Perillene | *** | 0.172 cd | 0.408 a | 0.358 ab | 0.406 a | 0.223 bcd | 0.272 abc | 0.420 a | 0.115 d | 0.206 bcd | 0.126 cd | | |
| 18. | 17 | Nonanal | ** | 1.696 a | 1.631 a | 1.204 ab | 1.551 ab | 1.521 ab | 1.867 a | 1.784 a | 0.640 b | 0.644 b | 0.607 b | | |
| 19. | 18 | 2-Nonenal, (E)- | *** | 0.260 de | 0.374 b | 0.313 bcd | 0.517 a | 0.297 cde | 0.382 b | 0.583 a | 0.138 f | 0.341 bc | 0.228 e | | |
| 20. | 19 | cis-4-Decenal | *** | 0.280 ab | 0.284 ab | 0.504 ab | 0.410 ab | 0.149 b | 0.408 ab | 0.417 ab | 0.671 a | 0.266 ab | 0.572 ab | | |
| 21. | 20 | Decanal | *** | 0.376 a | 0.270 b | 0.207 bcd | 0.265 bc | 0.162 d | 0.216 bcd | 0.291 ab | 0.165 d | 0.173 dc | 0.204 bcd | | |
| 22. | 21 | 2,4-Nonadienal, (E,E)- | * | 0.025 b | 0.136 ab | 0.151 a | 0.155 a | 0.081 bc | 0.141 ab | 0.166 a | 0.015 c | 0.044 c | 0.036 c | | |
| 23. | 22 | β -Cyclocitral | *** | 0.256 de | 0.384 bc | 0.394 bc | 0.447 ab | 0.322 cd | 0.372 bc | 0.481 a | 0.206 d | 0.339 c | 0.205 d | | |
| 24. | 23 | Citral (Z) | *** | 0.184 d | 0.439 bc | 0.589 a | 0.487 abc | 0.548 abc | 0.605 a | 0.562 ab | 0.118 d | 0.436 c | 0.211 d | | |
| 25. | 24 | Geranial (E) | *** | 1.433 ab | 1.258 abc | 1.387 ab | 0.960 cd | 1.515 a | 1.531 a | 1.093 bcd | 1.001 cd | 1.541 a | 0.827 d | | |
| 26. | 25 | 2,4-Decadienal, (E,E)- | * | 0.273 e | 0.974 bc | 0.885 bc | 1.571 a | 0.823 bc | 1.006 bc | 1.733 a | 0.431 de | 1.138 b | 0.747 cd | | |
| 27. | 26 | Geranyl acetone | *** | 5.248 d | 5.457 cd | 5.762 cd | 5.638 cd | 5.714 cd | 5.475 cd | 5.975 c | 5.887 c | 6.559 b | 8.643 a | | |

Levels of statistical significance are: * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$ and *** $p < 0.001$. n.s.: no significant differences. Values (mean of 3 replications) followed by the same letter, within the same volatile descriptor, were not significantly different ($p > 0.05$), according to Tukey's least significant difference test.

factors was relevant though the assay on days 3 ($p < 0.05$), 10 ($p < 0.05$), and 15 ($p < 0.05$).

Therefore, the presence of ethylene and its removal are key factors in the maintenance of the antioxidant capacity of tomato fruit. According to Mansourbahmani et al. (2018) ethylene removal led to the maintenance of antioxidant capacity at each sampling time during storage relative to the control fruit. Also, Álvarez-Hernández et al. (2018) and Kostekli et al. (2016) pointed out that the use of ethylene absorber sachets and storage time had an influence on the antioxidant capacity (ORAC values) of tomato fruit analysed, maintaining them closer to the initial values. Park et al. (2016), using 1-MCP as ethylene blocker concluded that there were no significant differences in antioxidant capacity among treatments on day 15 of storage, indicating that 1-MCP have no effect on the antioxidant contents of tomatoes at the end of storage.

Comparing the results shown in Fig. 2 and Table 2SM, a relationship between the three parameters (ascorbic acid, total phenols and ORAC) can be observed. This is in agreement with the existing literature (Delva & Goodrich-Schneider, 2013). The free radicals released during ripening are stopped by the fruit's own antioxidant agents. The results suggest that the use of ethylene scavengers delays the loss of compounds related to antioxidant capacity.

3.2. Volatile compounds

Twenty-six compounds were found in the analysis of the volatile compounds of tomato samples (Table 1). 2-Hexenal was the most common (~38%), followed by 5-Hepten-2-one, 6-methyl- (~20%), and 2-Octenal (~8%). These compounds are normally predominant in most tomatoes in the early stages of ripening (Alonso, García-Aliaga, García-Martínez, Ruiz, & Carbonell-Barrachina, 2009; Alonso, Vázquez, García-Martínez, Ruiz, & Carbonell-Barrachina, 2009; Carbonell-Barrachina, Agustí, & Ruiz, 2006; Pardo-García, Martínez-Gil, López-Córcoles, Zalacain, & Salinas, 2013).

Differences were found in 24 of the 26 compounds found. The 2 compounds that were not affected by storage time and ethylene control

systems were 1-Hexanol and 2-Ethyl-1-hexanol.

Trans-2-Hexenal brings freshness to a broad range of fruit and vegetables. It is essential for apple, peach, red fruit, plum, and tomato flavours. As can be observed in Table 2, when the ripening stage of the fruit advances, differences are observed between the ethylene control methods and the control sample. Tomato samples preserved by in the CF and CFUv treatments had higher amounts (% relative area) of *trans*-2-Hexenal than the control sample. This can lead to a higher perception of fresh aroma by the consumer. *Trans*-2-Hexenal compound has been shown to be one of the volatile organic compounds that contributes to the perception of the characteristic tomato aroma (Buttery, 1993). This compound is perceived with sensory notes of "green", "fresh", even "sweet" and among all the volatile organic compounds present in this fruit, it has been found that greater amounts of this compound are related to fresher tomato (Alonso, Vázquez, et al., 2009). Also, it is one of the most important compounds in other fruit, such as apple, melon or kiwifruit (Frank et al., 2007). In addition, it is one of the compounds that undergoes rapid degradation during fruit storage (Wang, Baldwin, Yu, & Bai, 2015). The same occurred with the compound 2-Isobutylthiazole. This compound had higher intensities in the samples preserved by the ethylene control techniques than in the control sample. This compound is sensorially related to fresh tomato descriptors, and is widely used in the production of tomato-based products to provide the products with higher intensities of tomato-ID. This is similar to that observed with 2-Octenal, although for this volatile compound, it was observed that the CFUv treatment stood out for presenting higher intensities. This compound is directly related to green and fresh aromas. This was repeated with other aromatic compounds that are directly related to floral and fresh sensory perceptions, such as Citral, Geranial, Geranyl acetone, or Octanal (Table 2).

The results obtained showed that in general, the ethylene control treatments used managed to maintain the ripening of tomato fruit for a longer period of time. This is reflected in the longer presence of compounds related to green fruit, such as 2-Hexenal, 2-Octenal, 2-Isobutylthiazole, Citral, Geranial, Geranyl acetone, or Octanal (Birtic, Ginies, Causse, Renard, & Page, 2009; Tobaruela et al., 2021).

Table 3
Descriptive sensory analysis of tomatoes affected by different treatments (C, CF and CFUv).

| 1. Sensory descriptor | ANOVA | Day 0 | Day 10 | | | Day 15 | | | Day 20 | | |
|-----------------------|-------|--------|--------|---------|--------|---------|---------|---------|--------|--------|--------|
| | | | C | CF | CFUv | C | CF | CFUv | C | CF | CFUv |
| 2. Appearance | | | | | | | | | | | |
| 3. Colour | *** | 6.50 d | 7.15 c | 6.85 cd | 7.10 c | 8.15 b | 8.00 b | 7.37 c | 9.05 a | 8.60 a | 8.05 b |
| 4. Colour homogeneity | *** | 5.45 d | 6.80 c | 7.00 c | 6.90 c | 7.85 ab | 8.15 ab | 7.65 ab | 9.30 a | 8.95 a | 9.10 a |
| 5. Shine | ** | 4.50 a | 2.80 b | 3.10 b | 2.85 b | 3.00 b | 2.50 b | 2.75 b | 1.45 c | 1.66 c | 1.55 c |
| 6. Flavour | | | | | | | | | | | |
| 7. Sweet | ** | 2.25 d | 2.65 c | 3.10 b | 2.50 c | 3.25 ab | 3.85 ab | 2.65 bc | 4.50 a | 3.85 b | 3.50 b |
| 8. Sour | n.s. | 3.05 | 2.10 | 2.60 | 2.85 | 2.25 | 3.00 | 3.00 | 2.15 | 2.55 | 2.66 |
| 9. Tomato ID | ** | 5.15 a | 4.55 b | 4.40 b | 5.10 a | 3.25 c | 4.37 b | 5.05 a | 2.20 d | 3.85 c | 4.50 b |
| 10. Fruity | n.s. | 1.55 | 2.05 | 2.56 | 2.45 | 3.25 | 3.75 | 2.50 | 3.15 | 3.20 | 2.95 |
| 11. Vegetal | ** | 6.52 a | 5.60 b | 5.80 b | 5.40 b | 4.25 c | 4.37 c | 5.15 b | 3.60 d | 3.05 d | 4.45 c |
| 12. Aftertaste | ** | 5.55 a | 5.35 a | 5.50 a | 5.50 a | 4.25 b | 4.75 b | 3.75 c | 2.35 d | 2.10 d | 3.46 c |
| 13. Texture | | | | | | | | | | | |
| 14. Hardness | *** | 7.25 a | 6.25 b | 6.45 b | 6.55 b | 4.75 c | 5.85 c | 5.75 c | 2.25 d | 2.85 d | 2.85 d |
| 15. Crunchiness | ** | 6.75 a | 5.85 b | 5.60 b | 5.76 b | 5.50 b | 5.35 bc | 4.85 c | 2.50 d | 3.25 d | 3.10 d |
| 16. Juiciness | * | 4.80 e | 5.10 d | 5.45 d | 5.80 d | 6.87 c | 6.75 c | 7.57 b | 7.25 b | 7.25 b | 8.30 a |
| 17. Density of juice | n.s. | 2.25 | 2.25 | 2.40 | 2.10 | 2.25 | 2.00 | 2.25 | 1.80 | 1.75 | 1.85 |
| 18. Pulp amount | * | 6.58 a | 6.25 a | 6.30 a | 6.15 a | 5.85 ab | 6.15 a | 4.65 bc | 5.05 b | 5.20 b | 4.15 c |
| 19. Skin amount | n.s. | 2.2 | 2.30 | 2.15 | 2.16 | 1.88 | 1.63 | 1.63 | 2.20 | 1.95 | 2.05 |
| 20. Seeds and juice | n.s. | 2.5 | 2.15 | 2.35 | 2.60 | 2.25 | 2.50 | 3.75 | 2.15 | 2.25 | 2.33 |
| 21. Saliva solubility | n.s. | 4.32 | 4.50 | 4.65 | 4.90 | 5.37 | 5.25 | 5.35 | 5.25 | 5.36 | 5.55 |
| 22. Residual skin | n.s. | 4.15 | 4.05 | 4.20 | 4.15 | 4.13 | 4.00 | 4.13 | 4.50 | 4.05 | 4.20 |

Levels of statistical significance are: * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$ and *** $p < 0.001$. n.s: no significant differences. Values (mean of 3 replications) followed by the same letter, within the same sensory descriptor, were not significantly different ($p > 0.05$), according to Tukey's least significant difference test.

3.3. Descriptive sensory analysis

After the descriptive sensory analysis of the tomato samples, differences were found in 11 of the 18 sensory descriptors studied (Table 3).

The colour of the tomato was affected by the different conservation methods from the second sampling day (day 15). The samples preserved by in the CFUv treatment showed a less intense colour evolution than the C and CF samples. In other words, this system managed to preserve the green-red colour of the tomato for a longer period of time. A similar effect was observed with the Sweetness, Tomato-ID, Vegetal, and Aftertaste descriptors; the samples preserved with the CFUv treatment showed less variations during the storage time of the tomatoes, with respect to the C and CF samples.

In the case of texture (Hardness & Crunchiness), no differences were observed between the samples, for the same preservation time, with the different methods used. Variations were observed in Juiciness and Pulp-amount sensory descriptors; the samples preserved in the CFUv treatment had higher Juiciness and lower Pulp-amount than those preserved with the C and CF treatments.

It was observed that throughout the ripening process, the homogeneity and brightness of the fruit were uniformly modified; differences were observed between the different storage times but not between the different preservation methods.

These sensory results allow us to conclude that the CFUv treatment manages to reduce the ripening of the fruit for a longer period of time, preserving the colour, the tomato flavour, the vegetable aftertaste, and the texture of the tomato. No effects were found using the CF treatment.

4. Conclusions

The results obtained provide clear evidence that the use of KMnO_4 filters favoured a better preservation of the parameters observed in the CF and RF treatments with respect to the C treatment preserved at 8 °C, and the R treatment storage at 20 °C. However, the use of the combination of potassium permanganate with UV-C radiation (CFUv treatment) had a greater effect maintaining a low SSC level, pH, and RI; it also had an important effect on the preservation of ascorbic acid and antioxidant capacity (ORAC), as compared to C and CF treatments. The presence of volatile compounds related to early ripening stages in fruit

(such as 2-Hexenal, 2-Octenal, 2-Isobutylthiazole, Citral, Geranial, Geranyl acetone, or Octanal) was also observed in the CFUv treatment as compared to other refrigerated treatments (C and CF). Differences were found in 11 of the 18 compounds evaluated in the descriptive sensory analysis, the CFUv treatment scored better than the other treatments, with the maintenance of low levels of ripening, especially in the descriptors of colour, flavour, vegetal aftertaste, and texture. The data shown suggest that the fruit preserved with the KMnO_4 and UV-irradiation (CFUv) system were less ripe than the rest, with a longer shelf life.

CRedit authorship contribution statement

Ramiro Alonso-Salinas: Conceptualization, Data curation, Formal analysis, Investigation, Software, Visualization, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Santiago López-Miranda:** Conceptualization, Formal analysis, Investigation, Methodology, Project administration, Resources, Software, Supervision, Validation, Visualization, Writing – review & editing. **Antonio J. Pérez-López:** Conceptualization, Data curation, Methodology, Supervision, Validation, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Luis Noguera-Artiaga:** Data curation, Methodology, Writing – original draft. **Ángel A. Carbonell-Barrachina:** Methodology, Resources, Supervision. **Estrella Núñez-Delgado:** Funding acquisition, Investigation, Project administration, Resources, Writing – review & editing. **José Ramón Acosta-Motos:** Conceptualization, Formal analysis, Funding acquisition, Investigation, Methodology, Project administration, Resources, Software, Supervision, Validation, Visualization, Writing – review & editing.

Declaration of competing interest

The Doctoral Thesis (PhD) of Ramiro Alonso Salinas, co-author of this work, is being co-financed by the company Nuevas Tecnologías Agroalimentarias (KEEPCOOL), within the UCAM Universidad Católica de Murcia Industrial Doctorate Program. The rest of the authors of the article declare that their contribution to this research was carried out in the absence of commercial or financial relationships that could be constructed as a possible conflict of interest.

Data availability

No data was used for the research described in the article.

Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge Antonio Cerdá (Cátedra UCAM-Banco Santander de Emprendimiento en el Ámbito Agroalimentario director), Expoáguilas Scoop from FECOAM ("Federación de Cooperativas Agrarias de Murcia"), especially Antonio Sanz and Lola Mondéjar, and Grupo Hortofrutícola Paloma, S.A., from PROEXPORT ("Asociación de Productores-Exportadores de Frutas y Hortalizas de la Región de Murcia") for supplying the tomatoes used in this study. Mario Fon for his help with English editing. And finally, Miriam Monje for her help with graphical abstract.

Appendix A. Supplementary data

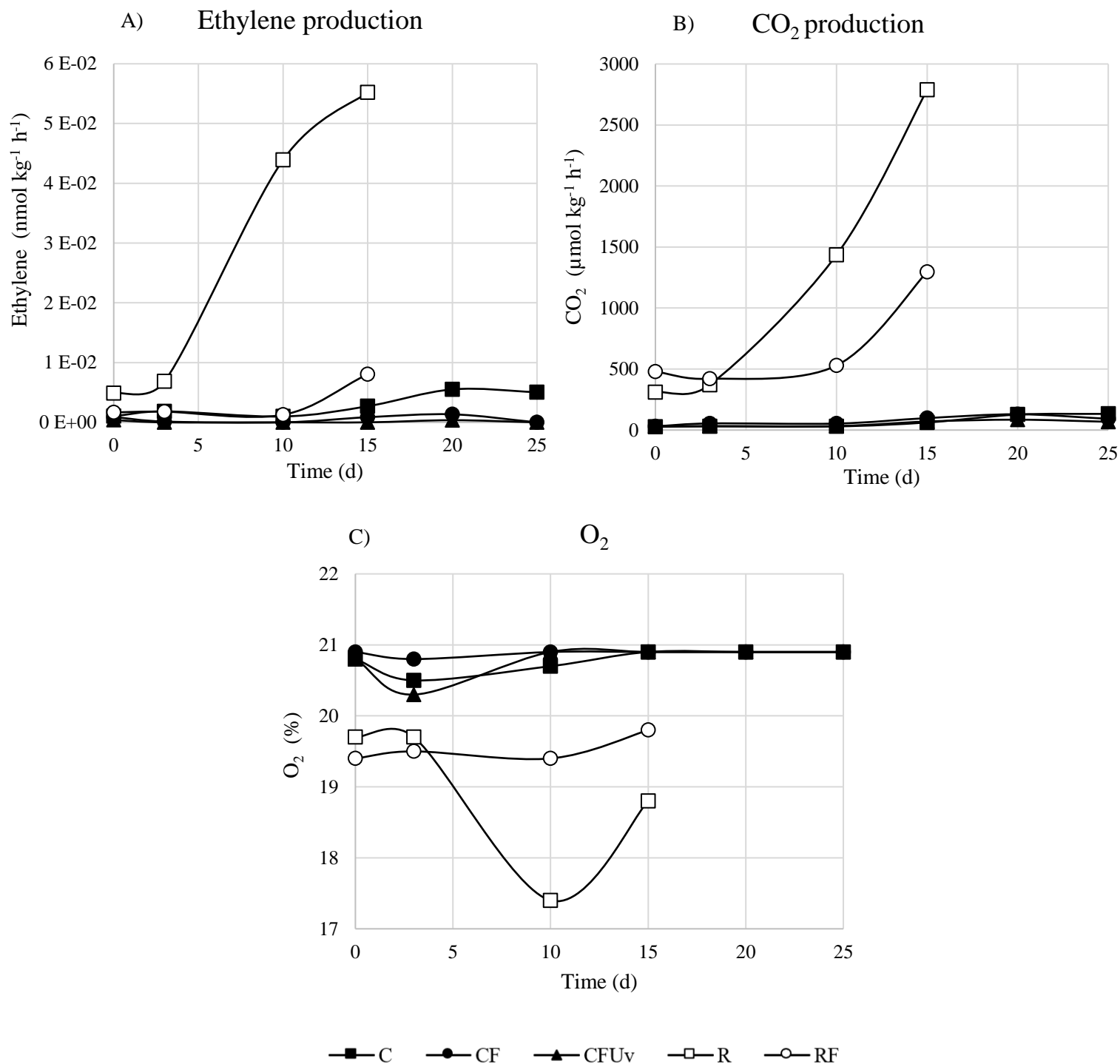
Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.114054>.

References

- Alexander, L., & Grierson, D. (2002). Ethylene biosynthesis and action in tomato: A model for climacteric fruit ripening. *Journal of Experimental Botany*, *53*(377), 2039–2055. <https://doi.org/10.1093/jxb/erf072>
- Alonso-Salinas, R., Acosta-Motos, J. R., Núñez-Delgado, E., Gabaldón, J. A., & López-Miranda, S. (2022). Combined effect of potassium permanganate and ultraviolet light as ethylene scavengers on post-harvest quality of peach at optimal and stressful temperatures. *Agronomy*, *12*(3). <https://doi.org/10.3390/agronomy12030616>
- Alonso, A., García-Aliaga, R., García-Martínez, S., Ruiz, J., & Carbonell-Barrachina, A. (2009a). Characterization of Spanish tomatoes using aroma composition and discriminant analysis. *Food Science and Technology International*, *15*, 47–55. <https://doi.org/10.1177/1082013208102385>
- Alonso, A., Vázquez Araújo, L., García-Martínez, S., Ruiz, J., & Carbonell-Barrachina, A. (2009b). Volatile compounds of traditional and virus-resistant breeding lines of Muchamiel tomatoes. *European Food Research and Technology*, *230*, 315–323. <https://doi.org/10.1007/s00217-009-1173-2>
- Álvarez-Hernández, M. H., Artés-Hernández, F., Ávalos-Belmontes, F., Castillo-Campohermoso, M. A., Contreras-Esquivel, J. C., Ventura-Sobrevilla, J. M., et al. (2018). Current scenario of adsorbent materials used in ethylene scavenging systems to extend fruit and vegetable postharvest life. *Food and Bioprocess Technology*, *11*(3), 511–525. <https://doi.org/10.1007/s11947-018-2076-7>
- Álvarez-Hernández, M. H., Martínez-Hernández, G. B., Ávalos-Belmontes, F., Miranda-Molina, F. D., & Artés-Hernández, F. (2020). Postharvest quality retention of apricots by using a novel sepiolite-loaded potassium permanganate ethylene scavenger. *Postharvest Biology and Technology*, *160*, Article 111061. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2019.111061>
- Álvarez-Hernández, M. H., Martínez-Hernández, G. B., Castillejo, N., Martínez, J. A., & Artés-Hernández, F. (2021). Development of an antifungal active packaging containing thymol and an ethylene scavenger. Validation during storage of cherry tomatoes. *Food Packaging and Shelf Life*, *29*, Article 100734. <https://doi.org/10.1016/j.foodpack.2021.100734>
- Anton, D., Bender, I., Kaart, T., Roasto, M., Heinonen, M., Luik, A., et al. (2017). Changes in polyphenols contents and antioxidant capacities of organically and conventionally cultivated tomato (*Solanum lycopersicum* L.) fruits during ripening. *International Journal of Analytical Chemistry*, *2017*, 6–10. <https://doi.org/10.1155/2017/2367453>
- Birtic, S., Ginies, C., Causse, M., Renard, C., & Page, D. (2009). Changes in volatiles and glycosides during fruit maturation of two contrasted tomato (*Solanum lycopersicum* L.) lines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *57*, 591–598. <https://doi.org/10.1021/jf8023062>
- Buttery, P. G. (1993). Quantitative and sensory aspects of flavor of tomato and other vegetables and fruits. In T. Acree, & R. Teranishi (Eds.), *Flavor science: Sensible principles and techniques* (pp. 259–286). Washington, DC: American Chemical Society.
- Carbonell-Barrachina, A., Agustí, A., & Ruiz, J. (2006). Analysis of flavor volatile compounds by dynamic headspace in traditional and hybrid cultivars of Spanish tomatoes. *European Food Research and Technology*, *222*, 536–542. <https://doi.org/10.1007/s00217-005-0131-x>
- Delva, L., & Goodrich-Schneider, R. (2013). Antioxidant activity and antimicrobial properties of phenolic extracts from acerola (*Malpighia emarginata* DC) fruit. *International Journal of Food Science and Technology*, *48*(5), 1048–1056. <https://doi.org/10.1111/ijfs.12061>
- FAO (Food and Agriculture Organization). (2020). Faostat: Worldwide tomato production. Retrieved from <https://www.fao.org/faostat/es/#data/QCL>. (Accessed 13 September 2022).
- Frank, D., O'Riordan, P., Varels, P., Zabarás, D., Watkins, P., Ceccato, C., et al. (2007). Deconstruction and recreation of "hayward" volatile flavour using a trained sensory panel, olfactometry and a kiwifruit model matrix. *Acta Horticulturae*, *753*, 107–119. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2007.753.11>
- Janjarasskul, T., & Suppakul, P. (2018). Active and intelligent packaging: The indication of quality and safety. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, *58*(5), 808–831. <https://doi.org/10.1080/10408398.2016.1225278>
- Kader, A. A. (2011). *Tecnología postcosecha de cultivos hortofrutícolas* (Vol. 311). <https://books.google.com/books?id=x62K8WwAt4C&pgis=1>.
- Kostekli, M., Ozdzikicierler, O., Cortés, C., Zulueta, A., Esteve, M. J., & Frígola, A. (2016). Role of potassium permanganate ethylene on physicochemical properties, during storage of five different tomato cultivars. *MOJ Food Processing & Technology*, *3*, 1–9. <https://doi.org/10.15406/mojfpt.2016.03.00069>
- Lee, S. K., & Kader, A. A. (2000). Preharvest and postharvest factors influencing vitamin C content of horticultural crops. *Postharvest Biology and Technology*, *20*(3), 207–220. [https://doi.org/10.1016/S0925-5214\(00\)00133-2](https://doi.org/10.1016/S0925-5214(00)00133-2)
- Liu, C., Cai, L., Lu, X., Han, X., & Ying, T. (2012). Effect of postharvest UV-C irradiation on phenolic compound content and antioxidant activity of tomato fruit during storage. *Journal of Integrative Agriculture*, *11*(1), 159–165. [https://doi.org/10.1016/S1671-2927\(12\)60794-9](https://doi.org/10.1016/S1671-2927(12)60794-9)
- Lopes, A. P., Galuch, M. B., Petenuci, M. E., Oliveira, J. H., Canesin, E. A., Schneider, V. V. A., et al. (2020). Quantification of phenolic compounds in ripe and unripe bitter melons (*Momordica charantia*) and evaluation of the distribution of phenolic compounds in different parts of the fruit by UPLC-MS/MS. *Chemical Papers*, *74*(8), 2613–2625. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01094-5>
- López-Miranda, S., Serrano-Martínez, A., Hernández-Sánchez, P., Guardiola, L., Pérez-Sánchez, H., Fortea, I., et al. (2016). Use of cyclodextrins to recover catechin and epicatechin from red grape pomace. *Food Chemistry*, *203*, 379–385. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.02.100>
- Mansourbahmani, S., Ghareyazie, B., Zarinia, V., Kalatejari, S., & Mohammadi, R. S. (2018). Study on the efficiency of ethylene scavengers on the maintenance of postharvest quality of tomato fruit. *Journal of Food Measurement and Characterization*, *12*(2), 691–701. <https://doi.org/10.1007/s11694-017-9682-3>
- Massa, G. D., Chase, E., Santini, J. B., & Mitchell, C. A. (2015). Temperature affects long-term productivity and quality attributes of day-neutral strawberry for a space life-support system. *Life Sciences and Space Research*, *5*, 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.lssr.2015.04.003>
- Mujtaba, A., Masud, T., Butt, S. J., Qazalbash, M., Fareed, W., & Shahid, A. (2014). Potential role of calcium chloride, potassium permanganate and boric acid on quality maintenance of tomato cv. Rio grand at ambient temperature. *International Journal of Biosciences*, *5*, 9–20. <https://doi.org/10.12692/ijb/5.9.9-20>
- Nielsen, S. S. (2017). In S. S. Nielsen (Ed.), *Vitamin C determination by indophenol method BT - food analysis laboratory manual* (pp. 143–146). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-44127-6_15
- Noguera-Artiaga, L., Salvador, M., Fregapanne, G., Collado, J., Wojdyło, A., López Lluch, D., et al. (2019). Functional and sensory properties of pistachio nuts as affected by cultivar. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *99*. <https://doi.org/10.1002/jsfa.9951>
- Noguera-Artiaga, L., Sánchez-Bravo, P., Pérez López, D., Szumny, A., Calín-Sánchez, Á., Burgos-Hernández, et al. (2020). Volatile, sensory and functional properties of HydroSOS pistachios. *Foods*, *9*, 158. <https://doi.org/10.3390/foods9020158>
- Pardo-García, A. L., Martínez-Gil, A. M., López-Córcoles, H., Zalacain, A., & Salinas, R. (2013). Effect of eugenol and guaiacol application on tomato aroma composition determined by headspace stir bar sorptive extraction. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *93*(5), 1147–1155. <https://doi.org/10.1002/jsfa.5866>
- Park, C.-Y., Kim, Y.-J., & Shin, Y. (2016). Effects of an ethylene absorbent and 1-methylcyclopropene on tomato quality and antioxidant contents during storage. *Horticulture, Environment, and Biotechnology*, *57*(1), 38–45. <https://doi.org/10.1007/s13580-016-0130-9>
- Pathak, N. (2019). In *Photocatalysis and vacuum ultraviolet light photolysis as ethylene removal techniques for potential application in fruit storage [Technische Universität Berlin]*. Technische Universität Berlin. <https://doi.org/10.14279/positonnce-8313>
- Pérez-Marín, J., Issa-Issa, H., Clemente-Villalba, J., García-Garvía, J., Hernandez, F., Carbonell-Barrachina, Á., et al. (2021). Physicochemical, volatile, and sensory characterization of promising cherry tomato (*Solanum lycopersicum* L.) cultivars: Fresh market aptitudes of pear and round fruits. *Agronomy*, *11*, 618. <https://doi.org/10.3390/agronomy11040618>
- Pristijono, P., Bowyer, M. C., Scarlett, C. J., Vuong, Q. V., Stathopoulos, C. E., & Golding, J. B. (2018). Combined postharvest UV-C and 1-methylcyclopropene (1-MCP) treatment, followed by storage continuously in low level of ethylene atmosphere improves the quality of Tahitian limes. *Journal of Food Science & Technology*, *55*(7), 2467–2475. <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3164-4>
- Renard, C., Ginies, C., Gouble, B., Bureau, S., & Causse, M. (2013). Home conservation strategies for tomato (*Solanum lycopersicum* L.): Storage temperature vs. duration - is there a compromise for better aroma preservation? *Food Chemistry*, *139*(1–4), 825–836. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.01.038>
- Salamanca, F. A., Balaguera-López, H., & Herrera, A. (2014). Effect of potassium permanganate on some postharvest characteristics of tomato "chonto" fruits (*Solanum lycopersicum* L.). *Acta Horticulturae*, *1016*, 171–176. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2014.1016.24>
- Tobaruela, E., Lima Gomes, B., Bonato, V., Lima, E., Freschi, L., & Purgatto, E. (2021). Ethylene and auxin: Hormonal regulation of volatile compound production during tomato (*Solanum lycopersicum* L.) fruit ripening. *Frontiers of Plant Science*, *12*, Article 765897. <https://doi.org/10.3389/fpls.2021.765897>
- Wang, L., Baldwin, E., Yu, Z., & Bai, J. (2015). The impact of kitchen and food service preparation practices on the volatile aroma profile in ripe tomatoes: Effects of refrigeration and blanching. *HortScience*, *50*, 1358–1364. <https://doi.org/10.21273/HORTSCI.50.9.1358>

- Wei, H., Seidi, F., Zhang, T., Jin, Y., & Xiao, H. (2021). Ethylene scavengers for the preservation of fruits and vegetables: A review. *Food Chemistry*, 337, Article 127750. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127750>
- Wills, R. B. H., & Ku, V. V. V. (2002). Use of 1-MCP to extend the time to ripen of green tomatoes and postharvest life of ripe tomatoes. *Postharvest Biology and Technology*, 26(1), 85–90. [https://doi.org/10.1016/S0925-5214\(01\)00201-0](https://doi.org/10.1016/S0925-5214(01)00201-0)
- Zhang, B., Peng, B., Zhang, C., Song, Z., & Ma, R. (2017). Determination of fruit maturity and its prediction model based on the pericarp index of absorbance difference (IAD) for peaches. *PLoS One*, 12(5), Article e0177511. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0177511>
- Zhang, P., Shao, X., Wei, Y., Xu, F., & Wang, H. (2020). At-harvest fruit maturity affects sucrose metabolism during cold storage and is related to chilling injury in peach. *Journal of Food Science & Technology*, 57(6), 2000–2009. <https://doi.org/10.1007/s13197-019-04232-4>

1 SUPPLEMENTARY MATERIAL



2 **Supplementary Figure 1.** Ethylene (A) and CO₂ (B) production expressed as nmol kg⁻¹ h⁻¹ and
 3 μmol kg⁻¹h⁻¹ respectively and O₂ expressed as percentage (C) over the storage time in tomatoes
 4 subjected to the different treatments (C, CF, CFUv, R and RF).

5

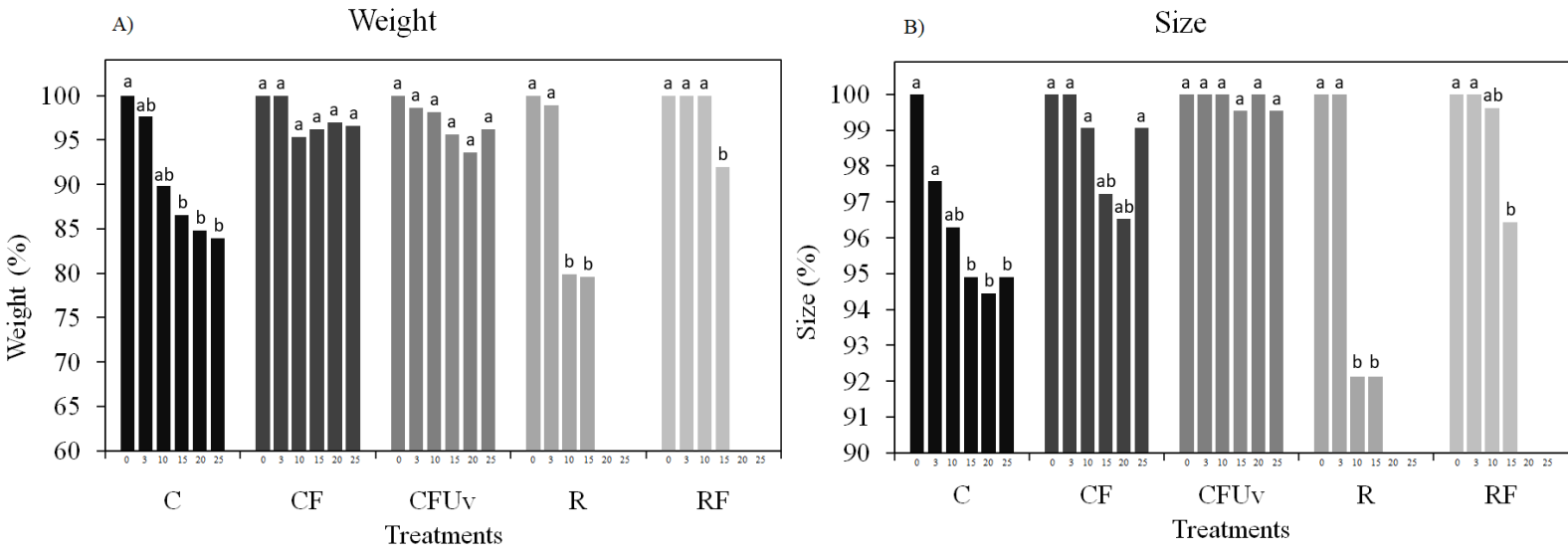
6

7

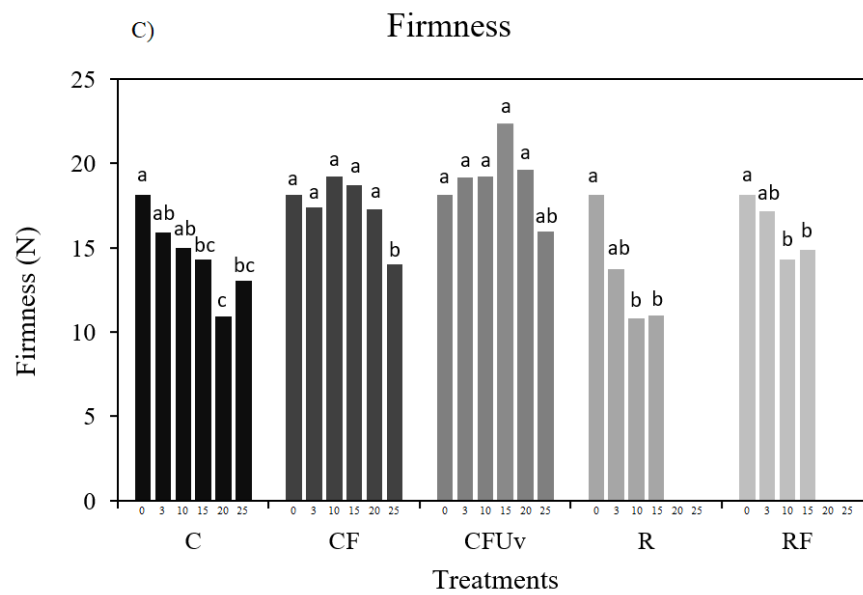
8

9

10



19



27

28 **Supplementary Figure 2.** Evolution during storage time of the physical parameters in tomatoes
 29 subjected to the different treatments (C, CF, CFUv, R and RF). The parameters measured were
 30 weight expressed as percentage (a); size expressed as percentage (b) and firmness measured in
 31 Newtons (c). Different letters for each treatment represent statistically significant differences
 32 according to Tukey's test with the aim to see the evolution of each parameter on every treatment

33

34 **Harvest index.** The harvest details provided by the supplying company were as follows:

35 • Weight: 185.6 ± 1.98 g

36 • Size: 74.1 ± 0.68 mm

37 • Skin colour:

38 ○ a*: 31.55 ± 2.26

39 ○ b*: 27.97 ± 2.18

40 ○ L*: 41.77 ± 2.39

41 • Firmness: 20 ± 1.62 N

42 • Total acidity (TA): 1.8 ± 0.19 %

43 • Soluble solids content (SSC): 4.0 ± 0.3 %

44 • SSC/TA ratio: 2.2 ± 0.09

45

46 **Supplementary Table 1.** Evolution during storage time of the ripening parameters in tomatoes
 47 subjected to different treatments (C, CF, CFUv, R and RF). The parameters measured were SSC
 48 expressed as percentage; pH; TA expressed as g L⁻¹ and RI as the SSC (%) / TA (%) ratio. The
 49 means \pm standard error of the means (SEM) are shown of seven repetitions. Different letters for
 50 each treatment represent statistically significant differences according to Tukey test.

| Storage time (d) | Treatments | SSC (%) | pH | TA (g L ⁻¹) | RI |
|------------------|-----------------|------------------|--------------------|-------------------------|------------------|
| 0 | | 4.1 \pm 0.2 | 4.44 \pm 0.04 | 18.8 \pm 2.2 | 2.2 \pm 0.1 |
| 3 | C | 4.3 \pm 0.3 a | 4.44 \pm 0.05 ab | 17.3 \pm 0.3 c | 2.5 \pm 0.2 ab |
| | CF | 4.0 \pm 0.4 a | 4.34 \pm 0.05 b | 18.8 \pm 0.7 ab | 2.1 \pm 0.2 b |
| | CFUv | 3.8 \pm 0.3 a | 4.38 \pm 0.01 ab | 19.6 \pm 0.4 a | 1.9 \pm 0.2 b |
| | R | 4.8 \pm 0.3 a | 4.58 \pm 0.07 a | 16.5 \pm 0.3 bc | 2.9 \pm 0.2 a |
| | RF | 4.5 \pm 0.2 a | 4.49 \pm 0.05 ab | 17.2 \pm 0.4 bc | 2.6 \pm 0.1 ab |
| | Ethylene (E) | n.s. | n.s. | * | n.s. |
| | Temperature (T) | * | ** | *** | ** |
| E x T | n.s. | n.s. | ** | n.s. | |
| 10 | C | 4.3 \pm 0.5 a | 4.64 \pm 0.04 ab | 17.8 \pm 0.4 ab | 2.4 \pm 0.2 b |
| | CF | 5.0 \pm 0.4 a | 4.42 \pm 0.02 c | 18.4 \pm 0.7 ab | 2.7 \pm 0.3 b |
| | CFUv | 4.0 \pm 0.1 a | 4.34 \pm 0.02 c | 19.8 \pm 0.6 a | 2.0 \pm 0.1 c |
| | R | 4.8 \pm 0.3 a | 4.75 \pm 0.01 a | 11.4 \pm 0.5 c | 4.2 \pm 0.3 a |
| | RF | 4.0 \pm 0.3 a | 4.56 \pm 0.02 b | 16.8 \pm 0.2 b | 2.4 \pm 0.1 b |
| | Ethylene (E) | n.s. | *** | *** | *** |
| | Temperature (T) | n.s. | *** | *** | ** |
| E x T | n.s. | * | *** | *** | |
| 15 | C | 5.5 \pm 0.3 a | 4.67 \pm 0.09 a | 14.3 \pm 0.3 b | 3.8 \pm 0.2 b |
| | CF | 4.8 \pm 0.3 ab | 4.54 \pm 0.02 ab | 18.1 \pm 0.5 a | 2.6 \pm 0.2 bc |
| | CFUv | 3.5 \pm 0.3 b | 4.34 \pm 0.02 b | 18.8 \pm 0.4 a | 1.9 \pm 0.2 c |
| | R | 5.8 \pm 0.5 a | 4.70 \pm 0.03 a | 9.5 \pm 0.8 c | 6.2 \pm 0.7 a |
| | RF | 3.7 \pm 0.2 b | 4.57 \pm 0.04 a | 13.7 \pm 0.5 b | 2.7 \pm 0.2 bc |
| | Ethylene (E) | *** | * | *** | ** |
| | Temperature (T) | n.s. | n.s. | *** | *** |
| E x T | n.s. | n.s. | *** | * | |
| 20 | C | 5.5 \pm 0.3 a | 4.75 \pm 0.02 a | 13.2 \pm 0.5 b | 4.2 \pm 0.2 a |
| | CF | 4.3 \pm 0.3 b | 4.65 \pm 0.03 b | 17.6 \pm 0.8 a | 2.4 \pm 0.1 b |
| | CFUv | 4.0 \pm 0.0 b | 4.62 \pm 0.02 b | 18.4 \pm 0.8 a | 2.2 \pm 0.1 b |
| | R | - | - | - | - |
| | RF | - | - | - | - |
| | One way ANOVA | *** | * | ** | *** |
| | 25 | C | 5.7 \pm 0.5 a | 4.82 \pm 0.03 b | 11.8 \pm 0.3 b |
| CF | | 4.3 \pm 0.3 b | 4.69 \pm 0.01 b | 16.9 \pm 0.6 a | 2.5 \pm 0.2 b |
| CFUv | | 4.0 \pm 0.4 b | 4.65 \pm 0.02 a | 17.6 \pm 0.8 a | 2.3 \pm 0.3 b |
| R | | - | - | - | - |
| RF | | - | - | - | - |
| One way ANOVA | | ** | ** | *** | ** |

51 Levels of statistical significance are: * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$ and *** $p < 0.001$. n.s: no significant differences.

52

53 **Supplementary Table 2.** Evolution during storage time of the antioxidant activity in tomatoes
 54 subjected to different treatments (C, CF, CFU_v, R and RF). The parameters measured were
 55 ascorbic acid content expressed as (mg L⁻¹); total phenolic compounds expressed as (mg g⁻¹) and
 56 ORAC expressed as (μmol kg⁻¹).

| Storage time (d) | Treatments | Ascorbic acid (mg L ⁻¹) | Total phenolic compounds (g kg ⁻¹) | ORAC (μmol kg ⁻¹) |
|------------------|------------------|--|---|----------------------------------|
| 0 | | 2.20 ± 0.20 | 0.410 ± 0.032 | 1.38 ± 0.09 |
| 3 | C | 1.78 ± 0.10 b | 0.393 ± 0.021 ab | 1.19 ± 0.04 bc |
| | CF | 1.97 ± 0.06 ab | 0.451 ± 0.028 a | 1.31 ± 0.13 ab |
| | CFU _v | 2.15 ± 0.09 a | 0.464 ± 0.047 a | 1.39 ± 0.28 a |
| | R | 1.40 ± 0.07 c | 0.293 ± 0.015 b | 1.06 ± 0.16 c |
| | RF | 1.80 ± 0.06 b | 0.354 ± 0.012 ab | 1.16 ± 0.03 c |
| | Ethylene (E) | *** | * | *** |
| Temperature (T) | *** | ** | ** | |
| FM x T | ** | * | * | |
| 10 | C | 1.60 ± 0.04 b | 0.365 ± 0.026 a | 1.16 ± 0.14 b |
| | CF | 1.83 ± 0.06 ab | 0.420 ± 0.007 a | 1.29 ± 0.05 a |
| | CFU _v | 2.23 ± 0.19 a | 0.436 ± 0.014 a | 1.39 ± 0.13 a |
| | R | 1.45 ± 0.11 b | 0.228 ± 0.012 b | 1.02 ± 0.07 c |
| | RF | 1.88 ± 0.09 ab | 0.393 ± 0.018 a | 1.19 ± 0.02 b |
| | Ethylene (E) | * | *** | *** |
| Temperature (T) | n.s. | *** | *** | |
| FM x T | n.s. | ** | * | |
| 15 | C | 1.10 ± 0.04 c | 0.332 ± 0.033 ab | 0.94 ± 0.10 c |
| | CF | 1.95 ± 0.08 a | 0.411 ± 0.091 a | 1.21 ± 0.10 a |
| | CFU _v | 2.15 ± 0.08 a | 0.441 ± 0.020 a | 1.28 ± 0.10 a |
| | R | 0.90 ± 0.05 c | 0.164 ± 0.007 b | 0.84 ± 0.11 d |
| | RF | 1.60 ± 0.09 b | 0.308 ± 0.006 ab | 1.06 ± 0.11 b |
| | Ethylene (E) | *** | * | *** |
| Temperature (T) | *** | ** | *** | |
| FM x T | *** | * | * | |
| 20 | C | 1.03 ± 0.06 b | 0.279 ± 0.010 b | 0.71 ± 0.14 c |
| | CF | 1.47 ± 0.10 a | 0.371 ± 0.011 a | 1.09 ± 0.11 b |
| | CFU _v | 1.70 ± 0.04 a | 0.403 ± 0.015 a | 1.19 ± 0.14 a |
| | R | - | - | - |
| | RF | - | - | - |
| | One way ANOVA | *** | *** | *** |
| 25 | C | 1.10 ± 0.05 b | 0.276 ± 0.007 b | 0.64 ± 0.14 c |
| | CF | 1.25 ± 0.13 b | 0.363 ± 0.007 a | 0.97 ± 0.13 b |
| | CFU _v | 1.67 ± 0.05 a | 0.375 ± 0.007 a | 1.13 ± 0.12 a |
| | R | - | - | - |
| | RF | - | - | - |
| | One way ANOVA | ** | *** | *** |

57 Levels of statistical significance are: **p* < 0.05, ***p* < 0.01 and ****p* < 0.001. n.s: no significant differences.

58

4.3. ARTÍCULO 3

Alonso-Salinas, R.; Acosta-Motos, J.R.; Pérez-López, A.J.; Noguera-Artiaga, L.; Núñez-Delicado, E.; Burló, F.; López-Miranda, S. (2022). **Effect of Combination of KMnO₄ Oxidation and UV-C Radiation on Postharvest Quality of Refrigerated Pears cv. 'Ercolini'**. *Horticulturae*, 8, 1078.

<https://doi.org/10.3390/horticulturae8111078>

Índices de calidad:

- Artículo publicado en: *Horticulturae* en el año 2022.
- Índice de impacto (JCR 2021): **2,923**
- Lugar que ocupa en el área de "Horticulture": **8/37 (Q1)**
- Número de citas:
 - o Web of Science: **0**
 - o Google Scholar: **0**

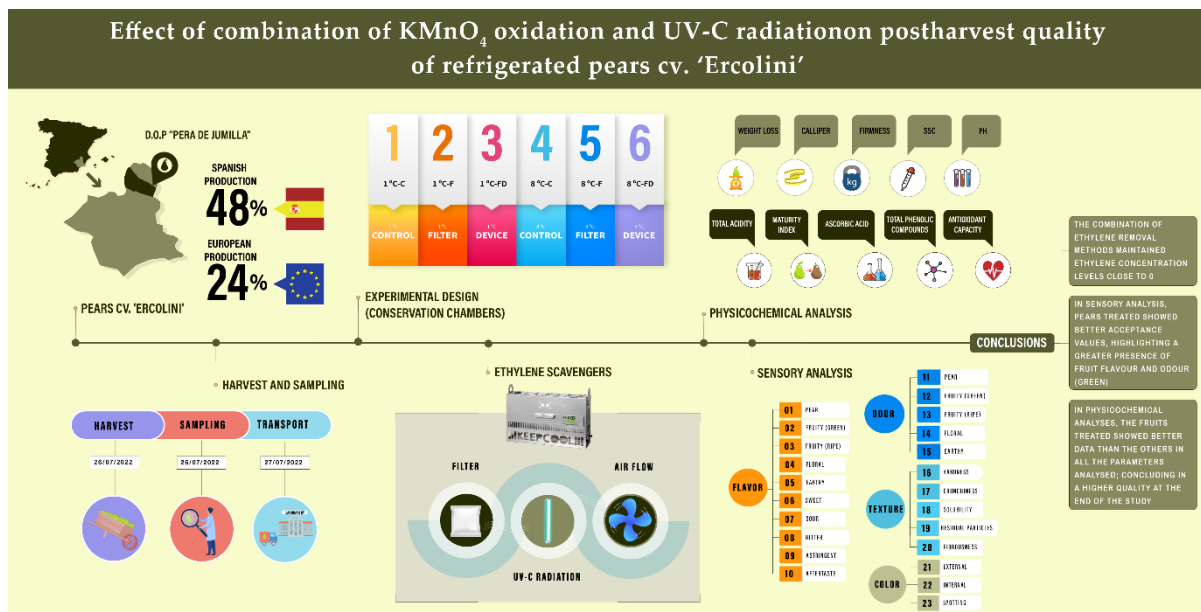


Figura 17. Graphical Abstract artículo *Horticulturae*.



Article

Effect of Combination of KMnO_4 Oxidation and UV-C Radiation on Postharvest Quality of Refrigerated Pears cv. 'Ercolini'

Ramiro Alonso-Salinas ¹, José Ramón Acosta-Motos ^{2,3,*}, Antonio J. Pérez-López ¹, Luis Noguera-Artiaga ⁴, Estrella Núñez-Delicado ², Francisco Burló ⁴ and Santiago López-Miranda ¹

¹ Department of Food Technology and Nutrition, UCAM Universidad Católica de Murcia, Avenida de los Jerónimos 135, Guadalupe, 30107 Murcia, Spain

² Chair of Entrepreneurship in the Agri-Food Sector UCAM-Santander, UCAM Universidad Católica de Murcia, Avenida de los Jerónimos 135, Guadalupe, 30107 Murcia, Spain

³ Group of Fruit Tree Biotechnology, Department of Plant Breeding, CEBAS-CSIC, Campus Universitario de Espinardo, 30100 Murcia, Spain

⁴ Research Group "Food Quality and Safety", Centro de Investigación e Innovación Agroalimentaria y Agroambiental, Miguel Hernández University of Elche, Carretera de Beniel km 3.2, 03312 Orihuela, Spain

* Correspondence: jraco@ucam.edu; Tel.: +34-968-278756

Abstract: This present study proposes an improvement for the postharvest preservation of the 'Ercolini' pear, a fruit that is little tested in the field, using a combination of ethylene elimination methods. The techniques used were potassium permanganate filters in devices with ultraviolet radiation and constant air flow to favour the contact of ethylene with the oxidising agents. The analysis carried out included weight, diameter, firmness, soluble solids content, total acidity, maturity index, ascorbic acid concentration, total phenolic compounds, antioxidant capacity via the ORAC method and a descriptive sensory analysis using experts. In addition, the ethylene removal method was tested at two storage temperatures: 1 °C, near optimal temperature, and 8 °C, the standard temperature for transport and storage of fruit on a commercial scale. The results showed a marked improvement in the maintenance of postharvest physicochemical quality using the proposed combination of methods. The sensory analysis confirmed what was observed in the laboratory, with higher organoleptic quality values observed in pears treated with the complete system under study consisting of filter and machine, highlighting the greater presence of flavours and odours related to green fruit. Ultimately, this innovation could be highly relevant for the food industry.

Keywords: climacteric fruit; fruit storage; potassium permanganate; *Pyrus communis*; UV-C



Citation: Alonso-Salinas, R.; Acosta-Motos, J.R.; Pérez-López, A.J.; Noguera-Artiaga, L.; Núñez-Delicado, E.; Burló, F.; López-Miranda, S. Effect of Combination of KMnO_4 Oxidation and UV-C Radiation on Postharvest Quality of Refrigerated Pears cv. 'Ercolini'. *Horticulturae* **2022**, *8*, 1078. <https://doi.org/10.3390/horticulturae8111078>

Academic Editor: Hongliang Zhu

Received: 14 October 2022

Accepted: 12 November 2022

Published: 16 November 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The presence of ethylene in preservation atmospheres has been shown to be detrimental to the quality and shelf life of fruit and vegetables. In the case of climacteric fruits, ethylene accelerates the ripening processes, a highly undesirable aspect for their optimal commercialisation, leading to waste in a world that is becoming increasingly populated and more demanding of high-quality food. Fruit ripening is a complex process that promotes both physical and physiological changes, leading to a progressive deterioration of the products. Postharvest ripening cannot be stopped but it can be slowed down [1–3].

According to the report on the "DOP Pera Ercolina de Jumilla" carried out by Jesús García Brunton in 2011, pears of the variety 'Ercolini' belong to the group of climacteric fruits. This variety is characterised for having a medium size, as compared to other varieties such as 'Bosc Kobak' [4,5], with white and juicy flesh. Its skin is green and turns yellow when it ripens, a process that takes place very quickly. For this reason, it is essential to store them correctly in atmospheres without ethylene. Its maximum storage time is 3 weeks. The annual production of the 'Ercolini' pear in the Region of Murcia is approximately

22,000 tonnes, 48% of the Spanish national production, and 24% of the European production of this variety, and is, therefore, a crop of national importance [5].

It is known that the exposure to ethylene produces undesirable effects on fruit. In stone fruits such as apricot or peach, other authors have shown that their conservation without ethylene elimination leads to loss of weight, firmness, total acidity (TA), organoleptic qualities, and an increase in soluble solid content (SSC) [6]. In tomato, Mansourbahmani and collaborators showed a similar effect when comparing the application of various ethylene removal methods; these authors concluded that ethylene removal treatments could be a useful tool for reducing spoilage and maintaining fruit quality [7]. In pears, Charoenchongsuk et al., showed a relationship between colour loss, chlorophyll degradation, and softening of Russet pear, due to high ethylene exposure [8]. This effect may be related to the production of reactive oxygen species (ROS) in the degradation processes associated with ripening. Therefore, it would be interesting to study the evolution of the antioxidant activity in this product.

According to Alonso-Salinas [9,10], Kim [11], and Wei [12], ethylene removal by potassium permanganate (KMnO_4) oxidation is the most interesting method in terms of cost-effectiveness. This oxidising agent is anchored in active adsorbent materials such as zeolites, activated carbon, carbon nanospheres, and silica gel, to keep KMnO_4 and ethylene in contact [13]. These metal-coated porous materials are often used as fillers or active ingredients to be added to packaging films or paper, or as carriers where other ethylene scavengers can be incorporated [14].

Photocatalysis is also a suitable technique for ethylene removal [11,15,16]. UV light has been extensively studied as part of an ethylene degradation system, which is mainly attributed to its photochemical reactivity. Ethylene photo-degradation starts with the radiation of UV-C light, which generates oxidizing agents [11,17]. Although it is true that the efficiency of this ethylene removal method is not the best [18–20], it is sufficiently versatile to be incorporated as a support to other methods, to improve their overall effectiveness.

However, the above options to remove ethylene and avoid its action on fruits are not the only methods used. For example, the most widely studied in recent years is the treatment with 1-methylcyclopropene (1-MCP), a chemically synthesised molecule formed by a small hydrocarbon very similar to ethylene that competes with this gas for its receptor binding points (Ad-ERS1a, Ad-ETR2 and Ad-ETR3) inhibiting the expression of several transcription factors associated with ethylene (Ad-ERF4, Ad-ERF6, Ad-ERF10 and Ad-ERF14). This largely prevents the ripening of climacteric fruits by avoiding the action of ethylene even if it is still in the preservation atmosphere [12,21]. Nevertheless, not a few authors have doubts about its effectiveness compared to other methods such as KMnO_4 or palladium [7,10,12,22]. Another method of ethylene removal briefly studied is the application of palladium as an ethylene oxidising agent, acting in a similar way to KMnO_4 . Nevertheless, although Smith et al. [23] indicate that it is more efficient than KMnO_4 , its industrial application is complicated, since the cost of this metal is very high in the current market.

The aim of this study was to determine the effect of a novel combined ethylene removal method (KMnO_4 and UV-C radiation) on the postharvest quality and sensory analysis of pear cv 'Ercolini' preserved at two refrigeration treatments (1 °C and 8 °C).

2. Materials and Methods

2.1. Plant Material

Forty kilograms of 'Ercolini' pears (*Pyrus communis* L.) were supplied by "Cooperativa Hortofrutícola Campos de Jumilla" (Jumilla, Murcia, Spain). This variety has D.O.P. certification in Jumilla. The pears were harvested in the traditional way and preserved at 1 ± 1 °C for a day until laboratory transport for subsequent analysis. On the day of harvesting (26 July 2022), the supplying company classified the produce by calliper, and on the same day, the harvest index analyses were carried out to check the homogeneity of the pears. All the harvest index analyses were performed on 15 pears randomly selected

from those supplied by the company and in the same way as the subsequent studies. The harvest indexes are shown in Table 1. Then, the pears were cooled and transported the following day (27 July 2022) to the laboratory to start the study.

Table 1. Harvest indexes. The means \pm standard error of the means (SEM) are shown. $n = 15$.

| Parameters | Weight (g) | Calliper (mm) | Firmness (N) | Soluble Solid Content (SSC) (%) | Total Acidity TA (%) | Colour |
|------------|--|--|--|--|--|---|
| Data | 116 \pm 10 | 54.3 \pm 2.5 | 52.6 \pm 4.5 | 11.8 \pm 0.9 | 0.35 \pm 0.06 | a*: -10.9 ± 2.8 b*: 40.3 ± 4.8 L*: 70.1 ± 3.6 |
| Method | Navigator Balance, Ohaus Europe GmbH (Nänikon, Switzerland). | Mitutoyo 530-122, Mitutoyo Spain (Guipúzcoa, Spain). | CT3 texturometer, AMETEK Brookfield (Middleboro, MA, USA). | Pocket Brix-Acidity meter, Atago (Tokyo, Japan). | Pocket Brix-Acidity meter, Atago (Tokyo, Japan). | Colourpin II, Natural Color System (Stockholm, Sweden). |

2.2. Experimental Design

A total of 340 pears (40 kg) were randomly distributed into six 150 L (volume) conservation chambers (CCs) (Eurofred Cool Head RCG200, Eurofred S.A., Barcelona, Catalonia, Spain) for ethylene removal and temperature treatments.

According to Alonso-Salinas [9], the filters used were composed of KMnO_4 anchored to the active centre of zeolite, which allowed for a better interaction of this oxidizing substance with ethylene. The composition of the filters in terms of granulometry and other adsorbent substances was patented in Spain by the company “Nuevas Tecnologías Agroalimentarias KEEP COOL” (Molina de Segura, Spain), patent No. 2548787 (2016). The adsorbing material was covered by a semi-permeable paper, which enables the entry of ethylene-rich air and the output of air clean of this phytohormone. Conversely, this kind of paper prevented the intrusion of water or other particles that could interfere with the process. Ethylene filters were installed inside an M-CAM 50 device (KEEPCCOL, Molina de Segura, Spain), which is an air-flow-forcing machine, to ensure that all the air in the CC passes through the filter. The volume of air moved inside the system is 750 L/min, which means that all the ethylene inside the CC is removed in 12 s, since the chamber has a capacity of 150 L.

In addition, this system incorporates a photocatalytic ultraviolet light system UV-C (TUV 254 nm, Philips, Amsterdam, Netherland) to aid the KMnO_4 filters in the removal of ethylene. The ultraviolet light is focused on the air coming out of the filters, not on the fruit. Throughout the article, the machine, filter and UV-C light combination will be referred to as the filter-device (FD).

According to Yildirim [24], UV-C exposure may have a negative effect on food quality. To avoid this possible adverse effect, the light beam was focused on the ethylene and not on the fruit since the device is completely closed, except for two air inlet and outlet openings, the UV-C radiation does not leave the system. To clarify the operation of this process, a diagram of the system is shown in Figure 1.

The combination of KMnO_4 and UV-C radiation was chosen due to KMnO_4 being more effective than 1-MCP according to the literature [7,10,12,22] and easier to implement in the food industry than palladium due to its low cost. In addition, UV light was added because of its easiness of application and its support to KMnO_4 .

Two treatments at 1 °C and 8 °C were set-up. These temperatures were selected because they are the standard storage temperatures utilised by fruit distribution companies.

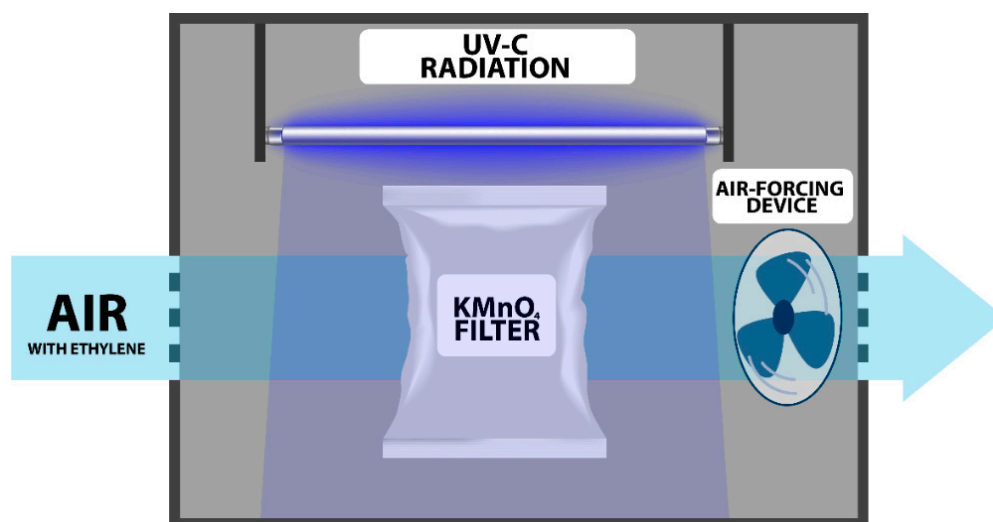


Figure 1. Ethylene scavenger diagram. Own source.

In terms of ethylene removal, preservation temperature and relative humidity the treatments were classified as follows (Table 2):

Table 2. Classification of the treatments applied according to storage temperature (°C), relative humidity (%) and the presence or absence of ethylene scavengers.

| Treatments | 1 °C-C | 1 °C-F | 1 °C-FD | 8 °C-C | 8 °C-F | 8 °C-FD |
|--------------------|--------|--------|-----------------|--------|--------|-----------------|
| Temperature | 1 °C | 1 °C | 1 °C | 8 °C | 8 °C | 8 °C |
| Relative humidity | 90% | 90% | 90% | 90% | 90% | 90% |
| Ethylene scavenger | None | Filter | Filter + Device | None | Filter | Filter + Device |

2.3. Physicochemical Variables

All physicochemical analyses were carried out in triplicate on each pear, on five pears per treatment and per day ($n = 5$) throughout the entire storage period on the following days: 0, 7, 14, 21 and 28 (from 27 July 2022 to 24 August 2022). The shelf life (28 days) was established according to the optimum commercial life of the ‘Ercolini’ pear suggested by the supplying company. Similar storage times were also observed in other studies [3,25–27].

The ethylene (C_2H_4) concentration was measured using a Gas Analyzer (Felix Three F-950, Felix Instruments, Camas, WA, USA) and expressed as $nmol\ kg^{-1}\ h^{-1}$. The measuring flow rate of the Gas Analyser was $1\ mL\ s^{-1}$ and 5 measurements were carried out for each day of analysis and treatment. A sealed access to the CCs was opened so that a sonde could be inserted to measure the ethylene concentration without disturbing the internal atmosphere of the chambers. The resolution of the Gas Analyzer was 0.1 ppm and the lower limit of detection is 0.15 ppm. Since at the time of arrival of the pears in the laboratory the ethylene concentration inside the CCs was 0, in order to observe possible differences, ethylene measurements on day 0 were made 6 h after the start of the study.

The weight was measured using a precision balance (Navigator Balance, Ohaus Europe GmbH Nänikon, Switzerland), expressed in grams. The calliper of the pears was measured with a vernier calliper Mitutoyo 530-122, Mitutoyo Spain (Guipúzcoa, Spain) and expressed in millimetres. The calliper was considered as the equatorial diameter of the pears.

The firmness of the pears was measured with a CT3 texturometer (AMETEK Brookfield, Middleboro, MA, USA) equipped with a cylindrical probe measuring 35 mm height and 6 mm in diameter, which penetrated into the fruit 10 mm at a speed of $0.5\ mm\ s^{-1}$. Pear firmness was considered as the maximum force (N) measured during probe penetration.

The soluble solid content (SSC), pH, and total acidity (TA) were measured on fruit samples using the method adapted from Zhang [28]. Twenty grams of pear (without differentiating between skin and flesh) were taken and added to 20 mL of distilled water, then homogenised with a mixer (Ultra turrax T25, LabWare Wilmington, DE, USA) for 30 s. The homogenate was centrifuged at $3600 \times g$ for 10 min in a centrifuge at $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Eppendorf Centrifuge 5810, Hamburg, Germany), and the supernatant, mentioned in the rest of the manuscript as pear extract, was used to obtain SSC, pH, TA, ascorbic acid, TPC and antioxidant capacity according to ORAC.

The SSC of the pear extract was determined with a digital refractometer (Pocket Brix-Acidity meter, Atago Tokyo, Japan.) at $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ and expressed as a percentage (sugar equivalents in $\text{g } 100\text{ g}^{-1}$). The pH of the pear extract was determined with a pH-meter (Testo 206-pH2, Testo, Barcelona, Spain).

The determination of TA of the pear extract was made according to [28] with a Pocket Brix-Acidity meter, Atago (Tokyo, Japan). The results were expressed as g L^{-1} .

The maturity index (MI) was determined by dividing SSC (%) by TA (%). The expression of this parameter is dimensionless.

The ascorbic acid analysis was adapted from the Nielsen [29] method. First, two different solutions were prepared:

- Acid solution: 30 g of metaphosphoric acid (Acrós Organics, Geel, Belgium) and 80 mL of acetic acid (Panreac, Castellar del Vallés, Barcelona, Spain) were added in a 1 L flask and levelled.
- Dichlorophenol solution: 250 mg 2,6-dichlorophenol indophenol (Scharlab S.L., Barcelona, Spain), 210 mg sodium hydrogen carbonate (Panreac, Castellar del Vallés, Barcelona, Spain) were weighed, dissolved and levelled in a 1 L flask.

Ascorbic acid reduces 2,6-dichlorophenol indophenol from purple to a colourless solution. Thus, a 2 mL aliquot of the pear extract was taken and 5 mL of the acid solution was added. Subsequently, the resulting mix was titrated with the 2,6-dichlorophenol indophenol solution under constant stirring until a change in colour to pink was observed. The amount of ascorbic acid was determined by the following formula ($F = 0.1$):

$$\text{Ascorbic acid } (\text{mg L}^{-1}) = \frac{F * \text{mL used of 2,6 - DCF} * 1000 \text{ mL of juice}}{\text{Sample (mL)}} \quad (1)$$

F = titer of dye ($0.1 = \text{mg ascorbic acid equivalent to } 1.0\text{ mL indophenol standard solution}$). Ascorbic acid was expressed as milligrams per 100 mL of pear juice ($\text{mg } 100\text{ mL}^{-1}$).

The total phenolic content (TPC) of the pear was determined colorimetrically at 765 nm using the Folin–Ciocalteu reagent according to a modification of the Kidron [30] method. The Folin–Ciocalteu reaction was performed by mixing $100\text{ }\mu\text{L}$ of the pear extract, $150\text{ }\mu\text{L}$ of Folin–Ciocalteu reagent, $450\text{ }\mu\text{L}$ of $20\% \text{ Na}_2\text{CO}_3$, and $2300\text{ }\mu\text{L}$ of distilled water. After 2 h of reaction in dark, the absorbance of the sample was measured against a blank with a spectrophotometer (Shimadzu model UV-1603, Japan). Three measurements were made per pear and 5 pears were analysed for each treatment and day. The calibration curve ($y = 0.5206x + 0.0899$; $R^2 = 0.998$) was made using gallic acid as the standard at the range of $25\text{--}250\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$. TPC was expressed in grams of gallic acid equivalents per kilograms of fresh pear (g kg^{-1}).

The antioxidant capacity of the pear extract was measured with ORAC (Oxygen Radical Absorbance Capacity) method following the one described by [31]. It was carried out with a SpectraMax ID3 multidetector microplate reader, from Bio-Tek Instruments, Inc. (USA), using 96-well polystyrene microplates with black sides and clear bottoms. To each well were added $100\text{ }\mu\text{L}$ of fluorescein (from a solution of $1.32\text{ mg fluorescein in } 1\text{ L}$ of distilled water), $50\text{ }\mu\text{L}$ of phosphate buffer (1%) and $20\text{ }\mu\text{L}$ of the pear extract diluted 1-10. After 30 min incubation in the dark at $37\text{ }^{\circ}\text{C}$, $30\text{ }\mu\text{L}$ of 2,2'-azobis(2-methylpropionamide) dihydrochloride was added and the reaction started and finished after 2 h. Fluorescence was read through the clear bottom every minute of the reaction, with an excitation wavelength of

485 nm and an emission filter of 528 nm. The plate reader was controlled by SoftMax Pro 7.1 software. All reaction mixtures were prepared in triplicate and at least three independent assays were performed for each pear. A total of 5 pears were analysed for each treatment per day. The results were expressed in μmol of Trolox equivalents per kilograms of fresh pear ($\mu\text{mol kg}^{-1}$). The net area under the curve (AUC) for each well was calculated by subtracting the AUC for the blank from its AUC.

2.4. Descriptive Sensory Analysis

A trained panel consisting of 10 highly trained panellists (aged 25 to 55 years; 6 female and 4 male) from the Food Quality and Safety research group (Universidad Miguel Hernández de Elche, UMH, Orihuela, Spain) conducted the descriptive sensory analysis. Each panellist had more than 1000 h of experience with fruits. The methodology used for the descriptive sensory analysis was that previously described by Noguera-Artiaga [32] and the lexicon used was developed according to Gittins [33]. The scale used ranged from 10 (extremely high intensity) to 0 (no intensity) with 0.5 increments. The samples were served in odour-free disposable plates, at room temperature ($\sim 22^\circ\text{C}$), and were coded using 3-digit numbers. Mineral water and unsalted crackers were provided to panellists to clean their palates between samples. The analyses were run in triplicate ($n = 3$). The descriptive sensory analysis was carried out at the beginning (establishing a control at day 0) and at the end of the study comparing the pears after 28 days (24 August 2022) of storage of the 6 treatments described.

2.5. Statistical Analysis

The descriptive statistics (mean and standard error of the mean [SEM]) and the different tests described below were performed using the StatGraphics Centurion XV software (StatPoint Technologies, Warrenton, VA, USA). The Shapiro-Wilk test was performed to check the normality of the data. In addition, to check the homogeneity of variance, Bartlett's test was applied. The six treatments were compared according to 10 variables analysed using a two-way analysis of variance (ANOVA) on days 7, 14, 21 and 28 of the experiment. Pearson's correlation coefficient (r) was calculated to measure the linear relationship between pairs of variables in the correlation matrix (at the end of the experiment, 28 days). A principal component analysis (PCA), followed by a partial least squares discriminant analysis, was conducted to assign the principal components displaying eigenvalues greater than or equal to 1.0, which led to the identification of two principal components that explained 78% of the variation within the data set (at the end of the experiment, 28 days). The sensory analysis was analysed using an analysis of variance (One-way ANOVA), comparing day 0 with day 28 of the experiment. Finally, Tukey's Multiple Range Test was utilised to separate the means and detect significant differences between the treatments (p -value < 0.05).

3. Results and Discussion

3.1. Ethylene

Pear is a climacteric fruit, which means that the ripening process continues once harvested, and this is highly affected by the presence of ethylene. Climacteric fruits increase the production of ethylene during post-harvest ripening, with this gas being responsible for the coordination of the ripening process. Ethylene has an autocatalytic feedback effect, i.e., a higher presence in the storage environment implies a higher ethylene production in the fruit. Therefore, it is crucial to maintain low ethylene levels to ensure an adequate shelf-life and quality of pears [9]. Furthermore, according to Hu [34], pear has a high ethylene sensitivity between 0.03 and 0.1 $\mu\text{L L}^{-1}$, which indicates that the presence of ethylene exceeding this threshold can cause significant damage to the product.

Figure 2 shows the ethylene concentration throughout preservation of 'Ercolini' pears. This parameter increased steadily in all treatments. However, it was affected by the different storage temperatures and by the use of the KMnO_4 filters or the complete ethylene removal system (filter + UV).

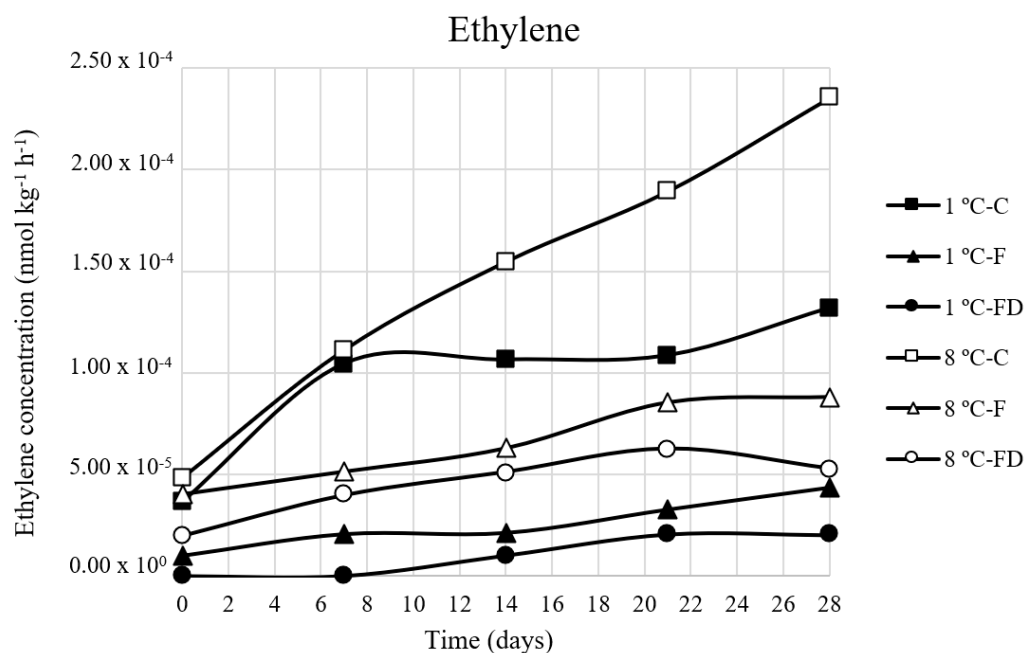


Figure 2. Ethylene concentration expressed as $\text{nmol kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ over the storage time in pears subjected to the different treatments: 1 °C-C (Control), 1 °C-F (Filter), 1 °C-FD (Filter + Device), 8 °C-C (Control), 8 °C-F (Filter) and 8 °C-FD (Filter + Device).

In the treatments kept at 1 °C, differences were observed from day 0 onwards. Treatment 1 °C-C (control) showed higher values than treatments 1 °C-F and 1 °C-FD. The 1 °C-C treatment reached its maximum value on day 28 with $1.32 \cdot 10^{-4} \text{ nmol kg}^{-1} \text{h}^{-1}$. The 1 °C-F treatment reached its maximum value of $4.37 \cdot 10^{-5} \text{ nmol kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ on day 28 as well, 3-fold lower than the control treatment. However, with the 1 °C-FD treatment, ethylene concentrations were obtained that barely exceeded $2 \cdot 10^{-5} \text{ nmol kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ throughout the entire storage time, between 5 and 7-fold lower than the control treatment.

In the treatments stored at a more stressful temperature (8 °C), higher levels of ethylene concentration were observed on average. The 8 °C-C treatment reached its maximum on the 28th day of analysis, $2.35 \cdot 10^{-4} \text{ nmol kg}^{-1} \text{h}^{-1}$. This value highly differed from the treatments in which different ethylene removal methods were used. On the one hand, for the treatment in which KMnO_4 filters were exclusively used (8 °C-F), the maximum ethylene concentration levels of $8.84 \cdot 10^{-5} \text{ nmol kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ were recorded on day 28, almost 3-fold lower than 8 °C-C. On the other hand, for the treatment in which the complete ethylene elimination system was used, the maximum concentration of this phytohormone was observed on day 28, with a value of $5.29 \cdot 10^{-5} \text{ nmol kg}^{-1} \text{h}^{-1}$, 2-fold lower than 8 °C-F and close to 10-fold lower than 8 °C-C.

From an overall point of view, the use of KMnO_4 filters (treatments 1 °C-F and 8 °C-F) achieved a reduction in ethylene concentration of 69.91% and 62.38% compared to the control treatments at 1 °C and 8 °C, respectively, on day 28. However, the use of the complete system (treatments 1 °C-FD and 8 °C-FD) reduced the concentration by 84.77% and 77.48% compared to the control treatments, at 1 °C and 8 °C, respectively, at the end of the trial.

These results are in agreement with the existing literature. According to Bower [1], it is certainly desirable to minimise ethylene concentrations around stored pears to reduce the incidence of scald and internal breakdown. Alonso-Salinas [9] reported a reduction in the ethylene concentration of 52% in peaches stored at 1 ± 1 °C, using the same ethylene elimination system as in the present study. Other researchers showed the effect of KMnO_4 and ultraviolet light as ethylene scavengers separately [19,35,36], nevertheless, their individual effectiveness is lower than that seen in this study as a combination.

Álvarez-Hernández [6] described the effect of applying KMnO_4 -based ethylene scavengers on apricots stored at 2 °C, indicating a reduction of close to 100; these data are similar to those found in the present manuscript. However, Nguyen [4] reported that using 0.14% of 1-MCP, (a synthetic molecule that competes with ethylene for its receptors), achieved a reduction in the ethylene concentration in ‘Bosc Kobak’ pears between 5% and 60% compared to the control, depending on the starting day of treatment; similar data have been seen in other studies [3,37]. The use of this molecule, 1-MCP, is shown to be less effective in ethylene removal than those based on potassium permanganate.

3.2. Physico-Chemical Variables Analysed

Table 3 shows the evolution of the physico-chemical variables of pears from the beginning to the end of the conservation period for each treatment. In this table, the 1 °C-FD treatment had a better preservation performance and/or longer shelf life than the rest of the treatments at the end of the experiment (day 28), with a higher weight percentage (97.1%), higher calliper percentage (92.5%), except for 8 °C-FD treatment (95.4%), higher firmness (44.9 N), lower SSC (12.0%), higher TA (3.27 g L⁻¹), lower MI (39.4), higher ascorbic acid concentration (4.4 mg 100 mL⁻¹), higher TPC concentration (0.39 g kg⁻¹), and higher antioxidant capacity measured with ORAC (3.14 μmol kg⁻¹). All of these results are indicative of a less advanced ripening stage and a consequent prolongation of pear shelf life. The raw data are presented in the Supplementary Materials Tables S1–S3 which include the results of the parameters analysed on days 0, 7, 14, 21, and 28 separated into physical variables (Table S1), biochemical variables (Table S2), and bioactive variables (Table S3).

The order of treatments in terms of effectiveness is as follows: 1 °C-FD, 1 °C-F, 8 °C-FD and 1 °C-C. This suggests that the increase in temperature followed by a correct elimination of ethylene (8 °C-FD) slows down the loss of post-harvest quality of the pear, as compared to the control treatment at normal refrigeration temperature (1 °C-C).

In regard to the weight and calliper variables, Charoenchongsuk [8] reported a 20% loss in ‘Gorham’ pear firmness after 20 days of storage at 20 °C, and a delay in the softening of Russet pears using 1-MCP (1 μL L⁻¹) related to water and weight loss. This effect has also been observed by other authors in various fruit species such as melon [38], apricot [6,39], peach [9,40,41] or kiwifruit [42,43]. In terms of firmness, Nguyen [4] showed that the use of 1-MCP (0.14%) was able to maintain the firmness of the pears cv ‘Bosc Kobak’ for 14 days without a significant variation. However, Argenta [44] observed a decrease of about 40% of firmness in 1-MCP-treated treatments (0.42 mmol m⁻³) after 30 days of storage. Escribano [45] reported that after 24 days of application of 0.6 μL L⁻¹ of 1-MCP, the firmness of treated ‘Bartlett’ pears was reduced by about 80%. Until day 12 of the trial, the firmness was maintained. However, on day 14 and subsequent days, the firmness dropped sharply from 80 N on day 12 to 15 N on day 24 of storage.

In relation to the biochemical variables, both of those directly related to maturity and those related to bioactive compounds, Nguyen [4] observed significant differences through the application of 1-MCP (0.14%) to inactivate the action of ethylene on ‘Bosc Kobak’ pears; Chiriboga [46] showed that, by applying 1-MCP (300 nL L⁻¹), it is possible to preserve the ability to remove reactive oxygen species (ROS) in ‘Conference’ pears by blocking the autocatalytic feedback effect of ethylene. These researchers analysed electrolyte leakage (EL), total peroxidase (POX), superoxide dismutase (SOD) and catalase activity (CAT) to reach this conclusion. Using KMnO_4 as ethylene scavengers, Álvarez-Hernández [47] and Salamanca [48] observed similar effects, but on apricot and in 5 different varieties of tomato, respectively. Alvarez-Hernandez et al. [6] and Salamanca et al. [48] obtained alike results to those presented in this manuscript, supporting the findings reported here. However, Chiriboga et al. [46] obtained lower oxidation protection results than those observed in this study, corroborating that potassium permanganate-based ethylene scavengers are more effective in protecting the bioactive activity of pears than 1-MCP.

Table 3. Evolution from day 0 to day 28 of the physicochemical variables in pears subjected to the different treatments: 1 °C-C (Control), 1 °C-F (Filter), 1 °C-FD (Filter + Device), 8 °C-C (Control), 8 °C-F (Filter) and 8 °C-FD (Filter + Device). The variables measured were: weight expressed as average percentage compared to day 0 (being day 0 the 100% of average weight value of each treatment individually); calliper expressed as percentage compared to day 0 of each treatment; firmness expressed in Newtons; SSC expressed as percentage; pH; TA expressed as g L⁻¹, MI as the SSC (%) / TA (%) ratio; ascorbic acid content expressed as mg 100 mL⁻¹; total phenolic compounds expressed as g_{galic acid} kg⁻¹ and antioxidant capacity measured with the ORAC method expressed as μmol_{Trolox.Eq.} kg⁻¹. The means ± standard error of the means (SEM) are shown. Different letters for each treatment represent statistically significant differences according to Tukey's test, n = 5 per treatment and day. The parameters have also been analysed by factors: ethylene (E), temperature (T) and the interaction of both ethylene × temperature (E × T).

| Treatments | Weight (%) | | Calliper (%) | | Firmness (N) | |
|-----------------|---|----------------|---------------------------|----------------|---|-----------------|
| | Day 0 | Day 28 | Day 0 | Day 28 | Day 0 | Day 28 |
| 1 °C-C | 100 | 82.9 ± 3.5 b | 100 | 82.5 ± 1.5 b | 48.9 ± 1.7 | 34.4 ± 1.6 c |
| 1 °C-F | | 91.7 ± 6.3 a | | 91.6 ± 1.5 a | | 43.4 ± 1.6 ab |
| 1 °C-FD | | 97.1 ± 8.3 a | | 92.5 ± 0.7 a | | 44.9 ± 2.1 a |
| 8 °C-C | | 89.9 ± 4.4 a | | 83.3 ± 2.0 b | | 26.1 ± 2.6 d |
| 8 °C-F | | 91.1 ± 2.8 a | | 89.9 ± 1.7 a | | 33.0 ± 1.8 c |
| 8 °C-FD | | 93.2 ± 1.6 a | | 95.4 ± 2.7 a | | 37.4 ± 2.1 bc |
| Ethylene (E) | - | ** | - | *** | - | *** |
| Temperature (T) | - | n.s. | - | ** | - | *** |
| E × T | - | ** | - | n.s. | - | n.s. |
| Treatments | SSC (%) | | TA (g L ⁻¹) | | MI | |
| | Day 0 | Day 28 | Day 0 | Day 28 | Day 0 | Day 28 |
| 1 °C-C | 12.5 ± 0.42 | 15.5 ± 0.65 ab | 3.69 ± 0.47 | 1.76 ± 0.29 c | 34.4 ± 2.44 | 95.9 ± 16.2 ab |
| 1 °C-F | | 12.5 ± 0.29 c | | 2.93 ± 0.29 ab | | 43.7 ± 3.7 c |
| 1 °C-FD | | 12.0 ± 0.41 c | | 3.27 ± 0.46 a | | 39.4 ± 6.3 c |
| 8 °C-C | | 17.5 ± 0.65 a | | 1.51 ± 0.22 c | | 125.5 ± 22.0 a |
| 8 °C-F | | 15.3 ± 1.10 b | | 1.93 ± 0.29 bc | | 84.1 ± 12.1 abc |
| 8 °C-FD | | 15.0 ± 0.41 b | | 2.09 ± 0.29 bc | | 75.7 ± 10.1 bc |
| Ethylene (E) | - | *** | - | *** | - | *** |
| Temperature (T) | - | *** | - | *** | - | *** |
| E × T | - | n.s. | - | n.s. | - | n.s. |
| Treatments | Ascorbic Acid (mg 100mL ⁻¹) | | TPC (g kg ⁻¹) | | Antioxidant capacity (μmol kg ⁻¹) | |
| | Day 0 | Day 28 | Day 0 | Day 28 | Day 0 | Day 28 |
| 1 °C-C | 5.0 ± 0.47 | 2.9 ± 0.37 bcd | 0.49 ± 0.03 | 0.26 ± 0.02 cd | 4.17 ± 0.08 | 2.18 ± 0.14 c |
| 1 °C-F | | 3.8 ± 0.28 ab | | 0.35 ± 0.04 ab | | 2.83 ± 0.06 ab |
| 1 °C-FD | | 4.4 ± 0.21 a | | 0.39 ± 0.03 a | | 3.14 ± 0.22 a |
| 8 °C-C | | 1.7 ± 0.22 d | | 0.21 ± 0.04 d | | 1.78 ± 0.14 d |
| 8 °C-F | | 2.0 ± 0.39 cd | | 0.29 ± 0.05 bc | | 2.21 ± 0.05 c |
| 8 °C-FD | | 3.1 ± 0.48 abc | | 0.36 ± 0.05 ab | | 2.56 ± 0.19 bc |
| Ethylene (E) | - | *** | - | *** | - | *** |
| Temperature (T) | - | *** | - | ** | - | *** |
| E × T | - | n.s. | - | n.s. | - | n.s. |

Levels of statistical significance are: * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$ and *** $p < 0.001$. n.s.: no significant differences.

However, Mansourbahmani [7] observed no significant differences between the application of 1-MCP (0.14%), KMnO₄ (20%) or 5% palladium as ethylene scavengers in AA, TPC, and antioxidant capacity (ORAC) during 35 days of tomato preservation. The data presented in this study contradict the findings of Mansourbahmani et al. [7] since we have seen differences in the application of KMnO₄ and UV-C radiation in these parameters.

3.3. Sensory Analysis

After the descriptive sensory analysis of pear samples, statistically significant differences were found in 18 of the 23 sensory descriptors studied (Table 4).

Table 4. Descriptive sensory analysis of pears. Number of panellists: 10. n = 3.

| Sensory Descriptor | ANOVA | Day 0 | 1 °C (Day 28) | | | 8 °C (Day 28) | | |
|--------------------|-------|-------|---------------|--------|--------|---------------|--------|-------|
| | | | C | F | FD | C | F | FD |
| COLOUR | | | | | | | | |
| External | ** | 9.0 a | 6.0 c | 7.0 bc | 8.5 b | 2.0 e | 3.0 de | 4.0 d |
| Internal | *** | 8.0 a | 6.0 b | 6.0 b | 7.5 a | 2.0 c | 2.0 c | 5.0 b |
| Spotting | * | 1.0 c | 8.0 a | 5.5 b | 3.0 c | 8.5 a | 9.0 a | 6.0 b |
| ODOUR | | | | | | | | |
| Pear | *** | 7.0 a | 4.0 c | 5.5 b | 7.0 a | 1.5 d | 2.0 d | 2.0 d |
| Fruity (Green) | *** | 8.0 a | 4.0 bc | 5.0 b | 8.0 a | 1.0 c | 1.0 c | 3.0 c |
| Fruity (ripe) | *** | 4.0 d | 8.0 bc | 8.0 bc | 5.0 d | 9.0 a | 9.0 a | 7.0 b |
| Floral | ** | 3.0 a | 1.0 b | 1.0 b | 2.5 a | 1.0 b | 1.0 b | 2.5 a |
| Earthy | n.s. | 1.5 | 3.0 | 3.0 | 1.0 | 3.5 | 4.0 | 3.0 |
| FLAVOUR | | | | | | | | |
| Pear | ** | 8.5 a | 4.0 b | 4.5 b | 7.0 a | 1.5 d | 1.5 d | 2.5 c |
| Fruity (Green) | *** | 8.5 a | 5.0 b | 6.0 b | 7.0 a | 0.5 d | 1.0 d | 3.0 c |
| Fruity (ripe) | *** | 2.0 d | 4.0 c | 4.0 c | 2.5 d | 9.5 a | 9.5 a | 7.0 b |
| Floral | * | 3.0 a | 1.5 b | 2.0 b | 3.0 a | 1.0 b | 1.0 b | 2.0 b |
| Earthy | * | 3.0 a | 4.5 a | 4.0 a | 2.5 bc | 1.0 b | 2.0 b | 2.0 b |
| Sweet | * | 4.0 b | 3.0 c | 3.5 c | 5.0 a | 4.5 b | 5.5 a | 5.0 a |
| Sour | n.s. | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 2.5 | 2.0 |
| Bitter | * | 0.5 c | 0.5 c | 0.5 c | 0.5 c | 3.0 a | 2.0 b | 2.0 b |
| Astringent | n.s. | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 2.0 | 1.5 | 1.5 |
| Aftertaste | ** | 4.0 a | 2.0 b | 2.5 b | 4.5 a | 1.0 b | 1.5 b | 2.5 b |
| TEXTURE | | | | | | | | |
| Hardness | *** | 9.0 a | 6.0 c | 6.0 c | 7.5 b | 2.0 e | 2.5 e | 4.5 d |
| Crunchiness | *** | 9.0 a | 6.0 c | 5.5 c | 7.5 b | 1.0 d | 1.5 d | 3.0 d |
| Solubility | *** | 9.0 a | 7.0 bc | 6.5 bc | 8.0 b | 6.0 c | 7.5 b | 8.0 b |
| Residual particles | n.s. | 3.0 | 5.0 | 4.5 | 2.5 | 3.5 | 4.0 | 3.5 |
| Fibrousness | n.s. | 1.0 | 3.0 | 3.0 | 1.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |

Levels of statistical significance are: * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$ and *** $p < 0.001$. n.s.: no significant differences. Values (mean of 3 replications) followed by the same letter, within the same sensory descriptor, were not significantly different ($p > 0.05$), according to Tukey's least significant difference test.

The colour of the fruits was affected by the ethylene treatments studied, both externally and internally. Samples from the 1 °C-FD treatment were the most preserved as compared with the initial colour values (control sample, day zero), while samples from the 8 °C-C treatment changed the most. Initially, the fruits had an intense green external colour, which gradually turned brown in the samples with less intensity. Similar changes were observed in the internal colour of the fruit, but in this case, the colour changed from a characteristic white to yellow-brown. Regarding staining, it was intense in the 8 °C-C, 8 °C-FD, 8 °C-F and 1 °C-C samples, while it remained practically null in the rest of the samples.

Regarding the odour, again, the 1 °C-FD sample obtained intensity values close to the control sample, demonstrating that this treatment is capable of very effectively preserving the characteristic odour of the product for a longer period. In the rest of the treatments, a change was observed in terms of the perception of the fruity odour, with the appearance of high intensities of fruitiness characteristic of ripe fruits. These perceptions were maintained when the same descriptors were analysed via the retro nasal route. Fruit aroma plays a well-established role in determining the final sensory quality, and is a strong determinant of consumer preference for a fruit. Thus, the longer the initial aroma of the fruit is preserved, the more market possibilities it has [49]. Volatile esters are a mayor group of volatile organic

compounds contributing to the aroma of pears and, although ripening is inhibited during refrigeration, the release of volatile compounds still proceeds [50]. The results reported here indicate that the 1 °C-F treatment slowed the loss of these compounds.

If we analyse the results related to sweetness, sourness, astringency, and aftertaste, we again observed that the 1 °C-FD treatment maintained the intensities of the control fruit, while the 8 °C-C treatment had the most altered organoleptic properties.

Finally, when analysing the results obtained after the texture analysis, no differences were found in the content of residual particles and the fibrousness of the samples. However, differences appeared in hardness, crunchiness, and solubility in the mouth. With respect to hardness and crunchiness, the 1 °C-FD treatment presented intensities closest to the control, although slightly lower, followed by the 1 °C-F and 1 °C-C treatments. As for the solubility in the mouth, all the treatments were affected in their intensity with respect to the control sample.

Some authors have shown that the synthesis of esters may be related to the production of ethylene [50–52]. In the case of pears, this connection occurs through the expression of the PuAAT1 gene, which is responsible for the synthesis of these aromatic compounds [53]. The results obtained after the use of KMnO₄ and UV light, may indicate that as the fruit is producing ethylene naturally, the production of esters is also being activated. However, by eliminating the excess of ethylene in the chamber, the ripening of the fruit is stopped, but the synthesis of esters continues, which is why the conservation is prolonged, maintaining the typical flavour of the fruit.

These sensory results allow us to conclude that the 1 °C-FD treatment reduced the ripening of the pears for a longer period of time, preserving the odour, flavour, and texture of samples.

3.4. Correlation Matrix and Principal Component Analysis

In order to study the association between the variables studied, a correlation matrix was created (Table 5). The results can be separated into physical variables (weight, calliper, and firmness), biochemical variables (SSC, pH, TA, and MI) and bioactive variables (ascorbic acid, total phenolic compounds, and antioxidant capacity measured with ORAC).

Table 5. Pearson’s correlation matrix (r) for analysed. Significant interactions are highlighted in bold. The parameter r represented in this table ranges from 1 to −1 depending on whether the correlations between parameters are positive or negative respectively. The variables analysed were: weight (W), calliper (C), firmness (F), soluble solid content (SSC), pH, total acidity (TA), maturity index (MI), ascorbic acid (AA), total phenolic compounds (TPC) and antioxidant capacity (ORAC). The data used are from the final day of the study (day 28).

| | W | C | F | SSC | pH | TA | MI | AA | TPC |
|------|------------------|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| C | 0.5976 ** | - | - | - | - | - | - | - | - |
| F | 0.1449 n.s. | 0.2914 n.s. | - | - | - | - | - | - | - |
| SSC | −0.1510 n.s. | −0.3793 * | −0.8344 *** | - | - | - | - | - | - |
| pH | −0.0620 n.s. | −0.2884 n.s. | −0.7391 *** | 0.8209 *** | - | - | - | - | - |
| TA | 0.2226 n.s. | 0.2732 n.s. | 0.7369 *** | −0.6806 ** | −0.6353 ** | - | - | - | - |
| MI | −0.2499 n.s. | −0.3314 n.s. | −0.8158 *** | 0.7661 *** | 0.7083 *** | −0.8862 *** | - | - | - |
| AA | 0.1693 n.s. | 0.3262 n.s. | 0.7097 *** | −0.6896 ** | −0.6577 ** | 0.6204 ** | −0.6240 ** | - | - |
| TPC | 0.2170 n.s. | 0.5682 * | 0.7509 *** | −0.6930 ** | −0.7238 *** | 0.6594 ** | −0.7129 *** | 0.6207 ** | - |
| ORAC | 0.1422 n.s. | 0.4062 * | 0.8681 *** | −0.8010 *** | −0.6596 ** | 0.6980 ** | −0.7054 *** | 0.8058 *** | 0.7003 *** |

Levels of statistical significance are: * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$ and *** $p < 0.001$. n.s.: no significant differences.

Regarding the physical variables, a moderate correlation between weight and calliper was observed. In addition, a weak correlation was also observed between calliper and some of the biochemical and bioactive variables, such as SSC, ORAC and, TPC. Firmness stands out from the rest of the variables, as it maintained a strong relationship with all the internal variables, both biochemical and bioactive compounds.

As for the biochemical variables, a strong correlation was observed between them and with the compounds involved in antioxidant capacity. SSC had a strong correlation with pH, MI, and antioxidant capacity (ORAC), and a moderate correlation with TA,

ascorbic acid (AA), and TPC. pH had a moderate correlation with TA, AA, and ORAC, and a strong correlation with MI and TPC. TA had a strong correlation with MI and a moderate correlation with all compounds related to antioxidant activity. All of these variables represent compounds involved in fruit biochemical processes that are more dependent on fruit maturity.

The bioactive compounds correlated amongst themselves. AA concentration showed a strong correlation with ORAC and a moderate correlation with TPC. ORAC was strongly correlated with both variables. This can be explained by the fact that the ORAC method is a generic way of determining antioxidant activity, which together with other compounds, depends on the concentration of AA and the action of TPC, and therefore its correlation with them was strong.

Tables 4 and 5 show a relationship between the data from both sets of analyses. Some examples are given below; the panellists of the descriptive sensory analysis concluded that those pears with higher flavour and fruity odour (green) were those that matched with the lowest maturity indexes (MI) in the treatments 1 °C-F and 1 °C-FD; the same happens with the treatments preserved at 8 °C. Also, panellists found that the highest hardness fits with those treatments that presented the highest firmness. This allows us to have two ways of confirming the efficacy of the applied treatments. Moreover, the sensory point of view (more related to commercial acceptance) is entirely linked to the physicochemical one in this manuscript. Therefore, this method of ethylene elimination can be very useful as a tool to be applied at industrial level. Álvarez-Hernández et al. [6], described a similar effect applying a KMnO₄-based ethylene scavenger on apricot.

In addition, to be able to indicate which set of variables explained the greatest variability in the experiment, and how the different treatments were separated, a principal component analysis (PCA) was carried out.

The purpose of the analysis is to first obtain a small number of linear combinations of the 8 variables studied (W, C, F, pH, MI, AA, TPC and ORAC) that explain the greatest variability in the data. In this case, 2 components were extracted, since these 2 components had eigenvalues greater than or equal to 1.0. These components are principal component 1 (PC1) which explains 61.09% of the variability of the experiment, and principal component 2 (PC2) which explains 17.41% of the variability of the experiment. Together they explained 78.51% of the variability in the original data (Table S4 and Figure S1). The second step is to indicate, for each extracted component, which variables had more weight or were the most important (variables with a higher absolute value). In PC1, the variables with the most weight, from high to low, were: F > ORAC > FC > MI > pH > AA. It can be concluded that PC1 contained all the internal quality variables that ultimately affect firmness according to the observed ethylene concentrations; this suggests that firmness, in this study, was the priority marker of the internal quality of the fruit, and was also notably important in the physical quality of the pears. Following the same criteria, in PC2 the variables with the most weight, from highest to lowest, were: W > C. It can be concluded that the PC2 included all variables related with water loss, and therefore those that were affected by the different temperatures applied (Table S5).

Although no references to other similar correlation studies have been found, the findings of this manuscript are indirectly corroborated by the existing literature. Many authors consider firmness [4,54,55] and antioxidant capacity [46,56–58] as the main markers of fruit quality, which supports what was observed in this study, as they are the two parameters with more weight in PC1 of the analysis by principal components.

As indicated above, the other objective is to be able to locate the treatments in a scatter diagram (Figure 3) or bigraphic (Figure S2). These figures are achieved through of the principal component table where for each treatment (5 per treatment for a total of 30 data), the scores obtained for each component are represented. In addition, the average score for each of the six treatments is added (Table S6a).

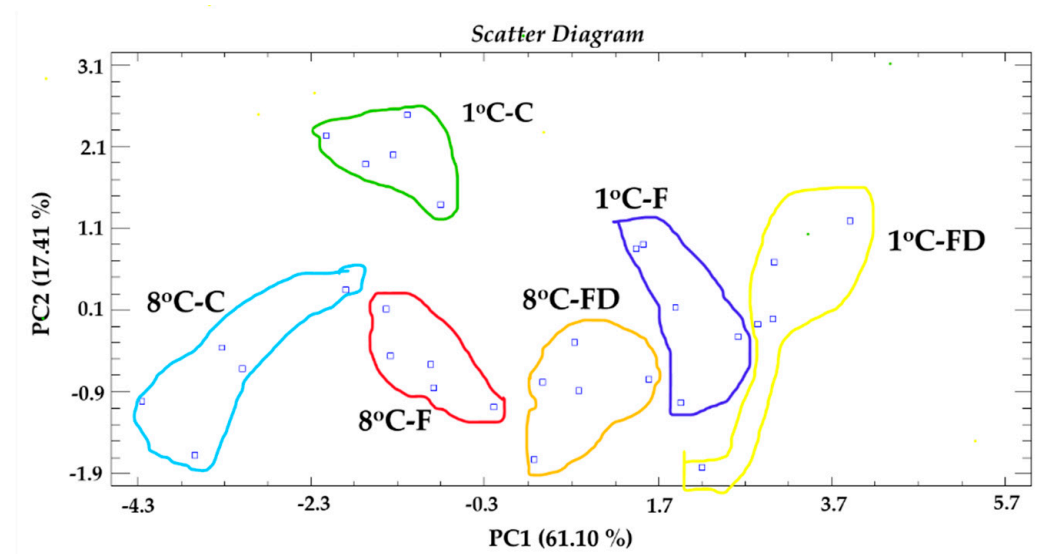


Figure 3. A principal component analysis applied to the different treatments (1 °C-C, 1 °C-F, 1 °C-FD, 8 °C-C, 8 °C-F and 8 °C-FD). Two principal components (PC1 and PC2) resulted in a model that explained 78.5% of the total variance.

The scatter plot shows that the treatments were well separated with the two PCs, but PC1 was the best, with a value of $F = 75.72$ ***, which allowed us to classify the treatments into four clusters (Table S6b): the first cluster is shaped by the 1 °C-FD and 1 °C-F treatments; the second cluster only includes the 8 °C-FD treatment; the third cluster is composed of the 8 °C-F and 1 °C-C treatments; and the fourth cluster only contained the 8 °C-C treatment (Table S6c). Regarding PC2, the treatments were not as well separated, with a value of $F = 10.46$ ***, which allowed us to classify the treatments into three clusters (Table S6d): the first cluster only formed by the 1 °C-C treatment; the second cluster included the 1 °C-F, 1 °C-FD, 8 °C-F and 8 °C-C treatments; and the third cluster only the 8 °C-FD treatment. These scores reconfirm the results described in the previous paragraph, which indicated that in PC1, the elimination of ethylene was essential in the preservation of the postharvest quality of the ‘Ercolini’ pear. Meanwhile, in PC2, a separation of the treatments was observed in relation to the temperature used for storage (Table S6e).

4. Conclusions

In this study, we carried out a complete evaluation of the effects of ethylene removal by KMnO_4 , UV-C radiation and continuous air flow during the postharvest quality preservation, as well as the sensory analysis of ‘Ercolini’ pears at 1 °C and 8 °C. Based on the results described above, it can be concluded that the use of the combination of the aforementioned ethylene elimination methods maintained very low levels of this phytohormone, with values close to 0. As for the condition of the pears, those preserved using the complete ethylene elimination system (FD treatments) showed a higher physicochemical quality than the rest of the treatments, including increased weight, calliper, firmness, TA, ascorbic acid, TPC and antioxidant capacity retention and lower levels of SSC and MI, especially in the treatment with low temperature (1 °C-FD). In addition, that treatment had higher scores in the evaluation through sensory analysis. On the other hand, in the treatment with a more stressful preservation temperature, with the complete system of ethylene removal (8 °C-FD), the pears showed a state of maturity equal or lower than the control treatment at optimum temperature (1 °C-C). These results prove that the correct elimination of ethylene with the methods described here, delays the postharvest ripening of ‘Ercolini’ pears extending its shelf life.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/horticulturae8111078/s1>, Figure S1: Sedimentation graph; Figure S2: Graphical representation of the principal components marking with lines for each variables and wit points for each score; Table S1: Evolution during storage time of the physical variables in pears subjected to the different treatments: 1 °C-C (Control), 1 °C-F (Filter), 1 °C-FD (Filter + Device), 8 °C-C (Control), 8 °C-F (Filter) and 8 °C-FD (Filter + Device); Table S2: Evolution during storage time of the biochemical variables in pears subjected to different treatments: 1 °C-C (Control), 1 °C-F (Filter), 1 °C-FD (Filter + Device), 8 °C-C (Control), 8 °C-F (Filter) and 8 °C-FD (Filter + Device); Table S3: Evolution during storage time of the bioactive compounds in pears subjected to different treatments: 1 °C-C (Control), 1 °C-F (Filter), 1 °C-FD (Filter + Device), 8 °C-C (Control), 8 °C-F (Filter) and 8 °C-FD (Filter + Device); Table S4: Principal Component Analysis; Table S5: Table of Component Weights; Table S6a: This table shows the scores of the principal components; Table S6b: ANOVA table for the component 1 scores according to the treatments; Table S6c: Multiple comparisons test for the component 1 scores by treatments using Tukey HSD method; Table S6d: ANOVA table for the component 2 scores according to the treatments; Table S6e: Multiple comparisons test for the component 2 scores by treatments using Tukey's HSD method.

Author Contributions: Conceptualization, R.A.-S., J.R.A.-M., S.L.-M. and A.J.P.-L.; methodology, R.A.-S., J.R.A.-M., S.L.-M. and A.J.P.-L.; software, R.A.-S., J.R.A.-M. and L.N.-A.; validation, E.N.-D. and F.B.; formal analysis, R.A.-S., J.R.A.-M., S.L.-M. and A.J.P.-L.; investigation, R.A.-S., J.R.A.-M., S.L.-M. and A.J.P.-L.; resources, J.R.A.-M., S.L.-M. and L.N.-A.; data curation, R.A.-S., J.R.A.-M., A.J.P.-L. and L.N.-A.; writing—original draft preparation, R.A.-S., J.R.A.-M., S.L.-M. and A.J.P.-L.; writing—review and editing, R.A.-S., J.R.A.-M., S.L.-M. and A.J.P.-L.; visualization, A.J.P.-L., J.R.A.-M. and S.L.-M.; supervision, J.R.A.-M., S.L.-M. and F.B.; project administration, S.L.-M. and E.N.-D.; funding acquisition, E.N.-D. and J.R.A.-M. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: Nuevas Tecnologías Agroalimentarias (KEEPCOOL): CFE/KE/76-19; “Cátedra Emprendimiento en el Ámbito Agroalimentario” from Universidad Católica San Antonio de Murcia (UCAM) and Banco Santander: CFE/KE/76-19.

Acknowledgments: The authors gratefully acknowledge Antonio Cerdá (Cátedra UCAM-Banco Santander de Emprendimiento en el Ámbito Agroalimentario director), Cooperativa Hortofrutícola Campos de Jumilla from FECOAM (“Federación de Cooperativas Agrarias de Murcia”), especially Antonio Sanz and Lola Mondéjar for supplying the pears D.O.P “Ercolini” used in this study. Mario Fon for his help with English editing. and finally, Miriam Monje for her help with graphical abstract and figures.

Conflicts of Interest: The Doctoral Thesis (Ph.D.) of Ramiro Alonso Salinas, co-author of this work, is being co-financed by the company Nuevas Tecnologías Agroalimentarias (KEEPCOOL), within the UCAM Universidad Católica de Murcia Industrial Doctorate Program. The rest of the authors of the article declare that their contribution to this research was carried out in the absence of commercial or financial relationships that could be constructed as a possible conflict of interest.

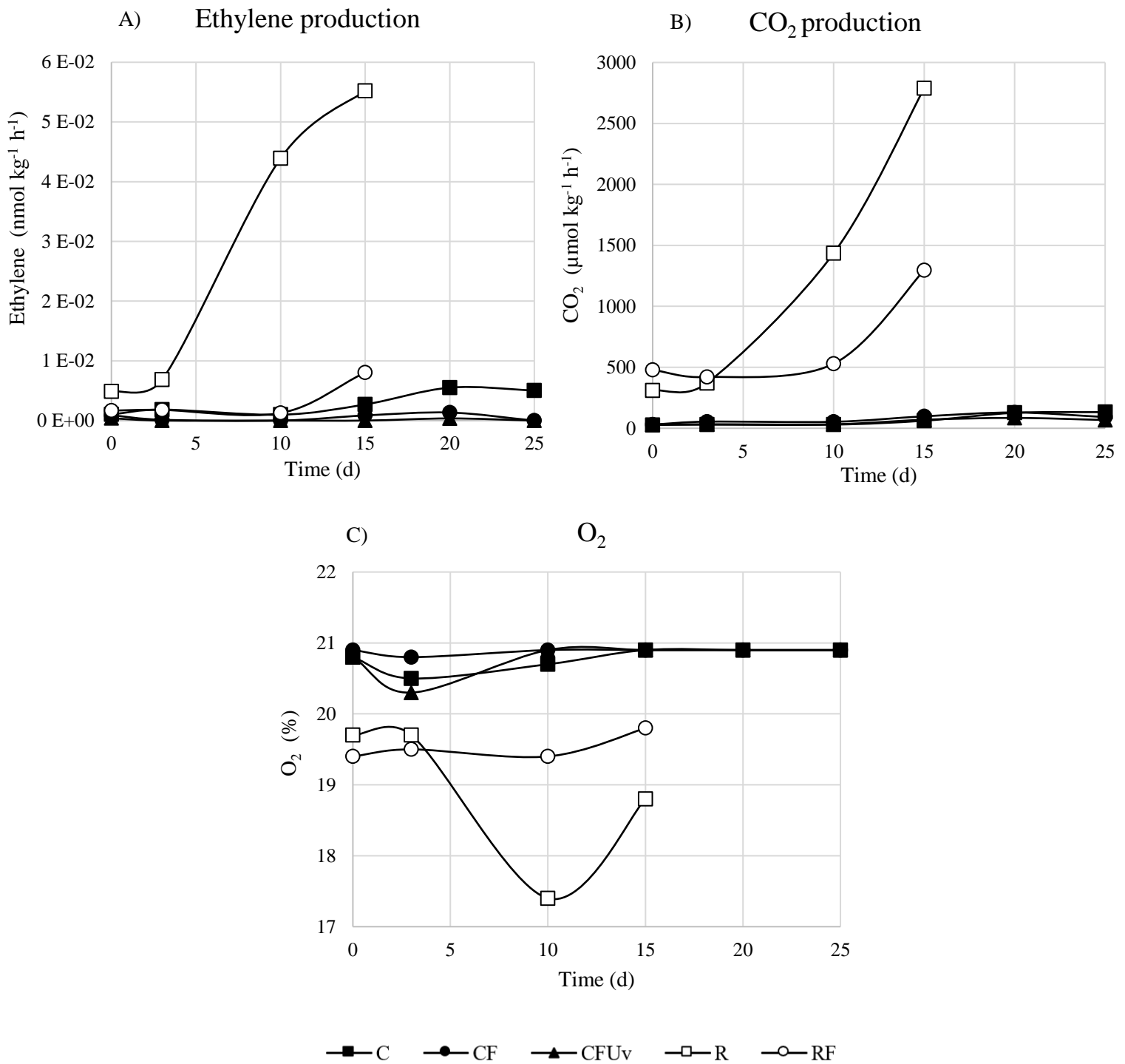
References

1. Bower, J.; Biasi, W.; Mitcham, E. Effect of Ethylene in the Storage Environment on Quality of ‘Bartlett Pears’. *Postharvest Biol. Technol.* **2003**, *28*, 371–379. [[CrossRef](#)]
2. Hiwasa, K.; Kinugasa, Y.; Amano, S.; Hashimoto, A.; Nakano, R.; Inaba, A.; Kubo, Y. Ethylene Is Required for Both the Initiation and Progression of Softening in Pear (*Pyrus communis* L.) Fruit. *J. Exp. Bot.* **2003**, *54*, 771–779. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
3. Horak, M.; Golias, J.; Balik, J.; Nemcova, A.; Snurkovic, P.; Koziskova, J. Changes in Asian and European Pear Cultivars Fruit after Harvest in Various Storage Conditions. *III Balk. Symp. Fruit Grow. Acta Hort.* **2016**, *1139*, 609–615. [[CrossRef](#)]
4. Nguyen, L.L.; Pham, T.T.; Syium, Z.H.; Zsom-Muha, V.; Baranyai, L.; Zsom, T.; Hitka, G. Delay of 1-MCP Treatment on Post-Harvest Quality of ‘Bosc Kobak’ Pear. *Horticulturae* **2022**, *8*, 89. [[CrossRef](#)]
5. Jesús, G.B.; de Murcia, R. Informe sobre los parámetros de la calidad, contenido en Sólidos solubles (azúcares) y Firmeza, 495 de los frutos de peral variedad ‘Ercolini’, cultivados en las condiciones medio ambientales de la comarca de Jumilla ‘Altiplano’ 496 (Murcia) en los años 2006, 2007 y 2008. *Región Murcia Cons. Agric. Y Agua* **2011**, 1–6.
6. Álvarez-Hernández, M.H.; Martínez-Hernández, G.B.; Avalos-Belmontes, F.; Miranda-Molina, F.D.; Artés-Hernández, F. Postharvest Quality Retention of Apricots by Using a Novel Sepiolite-Loaded Potassium Permanganate Ethylene Scavenger. *Postharvest Biol. Technol.* **2020**, *160*, 111061. [[CrossRef](#)]

7. Mansourbahmani, S.; Ghareyazie, B.; Zarinnia, V.; Kalatejari, S.; Mohammadi, R.S. Study on the Efficiency of Ethylene Scavengers on the Maintenance of Postharvest Quality of Tomato Fruit. *J. Food Meas. Charact.* **2018**, *12*, 691–701. [[CrossRef](#)]
8. Charoenchongsuk, N.; Matsumoto, D.; Itai, A.; Murayama, H. Ripening Characteristics and Pigment Changes in Russeted Pear Fruit in Response to Ethylene and 1-MCP. *Horticulturae* **2018**, *4*, 22. [[CrossRef](#)]
9. Alonso-Salinas, R.; Acosta-Motos, J.R.; Núñez-Delicado, E.; Gabaldón, J.A.; López-Miranda, S. Combined Effect of Potassium Permanganate and Ultraviolet Light as Ethylene Scavengers on Post-Harvest Quality of Peach at Optimal and Stressful Temperatures. *Agronomy* **2022**, *12*, 616. [[CrossRef](#)]
10. Alonso-Salinas, R.; López-Miranda, S.; Pérez-López, A.J.; Noguera-Artiaga, L.; Carbonell-Barrachina, Á.A.; Núñez-Delicado, E.; Acosta-Motos, J.R. Novel Combination of Ethylene Oxidisers to Delay Losses on Postharvest Quality, Volatile Compounds and Sensorial Analysis of Tomato Fruit. *LWT* **2022**, *170*, 114054. [[CrossRef](#)]
11. Kim, S.; Jeong, G.H.; Kim, S.-W. Ethylene Gas Decomposition Using ZSM-5/WO₃-Pt-Nanorod Composites for Fruit Freshness. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 11250–11257. [[CrossRef](#)]
12. Wei, H.; Seidi, F.; Zhang, T.; Jin, Y.; Xiao, H. Ethylene Scavengers for the Preservation of Fruits and Vegetables: A Review. *Food Chem.* **2021**, *337*, 127750. [[CrossRef](#)]
13. Janjarasskul, T.; Suppakul, P. Active and Intelligent Packaging: The Indication of Quality and Safety. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2018**, *58*, 808–831. [[CrossRef](#)]
14. Esturk, O.; Ayhan, Z.; Gokkurt, T. Production and Application of Active Packaging Film with Ethylene Adsorber to Increase the Shelf Life of Broccoli (*Brassica oleracea* L. Var. Italica). *Packag. Technol. Sci.* **2014**, *27*, 179–191. [[CrossRef](#)]
15. Ibhaddon, A.; Fitzpatrick, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts* **2013**, *3*, 189–218. [[CrossRef](#)]
16. Keller, N.; Ducamp, M.-N.; Robert, D.; Keller, V. Ethylene Removal and Fresh Product Storage: A Challenge at the Frontiers of Chemistry. Toward an Approach by Photocatalytic Oxidation. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5029–5070. [[CrossRef](#)]
17. Kaewklin, P.; Siripatrawan, U.; Suwanagul, A.; Lee, Y.S. Active Packaging from Chitosan-Titanium Dioxide Nanocomposite Film for Prolonging Storage Life of Tomato Fruit. *Int. J. Biol. Macromol.* **2018**, *112*, 523–529. [[CrossRef](#)]
18. Pathak, N.; Caleb, O.J.; Geyer, M.; Herppich, W.B.; Rauh, C.; Mahajan, P. V Photocatalytic and Photochemical Oxidation of Ethylene: Potential for Storage of Fresh Produce—A Review. *Food Bioprocess Technol.* **2017**, *10*, 982–1001. [[CrossRef](#)]
19. Pathak, N. *Photocatalysis and Vacuum Ultraviolet Light Photolysis as Ethylene Removal Techniques for Potential Application in Fruit Storage*; Technische Universität Berlin: Berlin, Germany, 2019.
20. Tytgat, T.; Hauchecorne, B.; Abakumov, A.; Smits, M.; Vinken, K.; Verbruggen, S.; Lenaerts, S. Photocatalytic Process Optimisation for Ethylene Oxidation. *Chem. Eng. J.* **2011**, *209*, 494–500. [[CrossRef](#)]
21. Liu, J.; Yang, J.; Zhang, H.; Cong, L.; Zhai, R.; Yang, C.; Wang, Z.; Ma, F.; Xu, L. Melatonin Inhibits Ethylene Synthesis via Nitric Oxide Regulation To Delay Postharvest Senescence in Pears. *J. Agric. Food Chem.* **2019**, *67*, 2279–2288. [[CrossRef](#)]
22. Álvarez-Hernández, M.H.; Artés-Hernández, F.; Ávalos-Belmontes, F.; Castillo-Campohermoso, M.A.; Contreras-Esquivel, J.C.; Ventura-Sobrevilla, J.M.; Martínez-Hernández, G.B. Current Scenario of Adsorbent Materials Used in Ethylene Scavenging Systems to Extend Fruit and Vegetable Postharvest Life. *Food Bioprocess Technol.* **2018**, *11*, 511–525. [[CrossRef](#)]
23. Smith, A.; Poulston, S.; Rowsell, L.; Terry, L.; Anderson, J. A New Palladium-Based Ethylene Scavenger to Control Ethylene-Induced Ripening of Climacteric Fruit. *Platin. Met. Rev.* **2009**, *53*, 112–122. [[CrossRef](#)]
24. Yildirim, S.; Röcker, B.; Pettersen, M.K.; Nilsen-Nygaard, J.; Ayhan, Z.; Rutkaite, R.; Radusin, T.; Suminska, P.; Marcos, B.; Coma, V. Active Packaging Applications for Food. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **2018**, *17*, 165–199. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
25. Makkumrai, W.; Sivertsen, H.; Sugar, D.; Ebeler, S.E.; Negre-Zakharov, F.; Mitcham, E.J. Effect of Ethylene and Temperature Conditioning on Sensory Attributes and Chemical Composition of “Comice” Pears. *J. Agric. Food Chem.* **2014**, *62*, 4988–5004. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
26. Cruz-Hernández, A.; Paredes-López, O. Fruit Quality: New Insights for Biotechnology. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2012**, *52*, 272–289. [[CrossRef](#)]
27. Gamrasni, D.; Ben-Arie, R.; Goldway, M. 1-Methylcyclopropene (1-MCP) Application to Spadona Pears at Different Stages of Ripening to Maximize Fruit Quality after Storage. *Postharvest Biol. Technol.* **2010**, *58*, 104–112. [[CrossRef](#)]
28. Zhang, B.; Peng, B.; Zhang, C.; Song, Z.; Ma, R. Determination of Fruit Maturity and Its Prediction Model Based on the Pericarp Index of Absorbance Difference (IAD) for Peaches. *PLoS ONE* **2017**, *12*, e0177511. [[CrossRef](#)]
29. Nielsen, S.S. *Vitamin C Determination by Indophenol Method BT—Food Analysis Laboratory Manual*; Nielsen, S.S., Ed.; Springer International Publishing: Cham, Switzerland, 2017; pp. 143–146. ISBN 978-3-319-44127-6.
30. Kidron, M.; Harel, E.; Mayer, A.M. Catechol Oxidase Activity in Grapes and Wine. *Am. J. Enol. Vitic.* **1978**, *29*, 30–35.
31. López-Miranda, S.; Serrano-Martínez, A.; Hernández-Sánchez, P.; Guardiola, L.; Pérez-Sánchez, H.; Fortea, I.; Gabaldón, J.A.; Núñez-Delicado, E. Use of Cyclodextrins to Recover Catechin and Epicatechin from Red Grape Pomace. *Food Chem.* **2016**, *203*, 379–385. [[CrossRef](#)]
32. Noguera-Artiaga, L.; Salvador, M.; Fregapane, G.; Collado, J.; Wojdyło, A.; López Lluç, D.; Carbonell-Barrachina, A. Functional and Sensory Properties of Pistachio Nuts as Affected by Cultivar. *J. Sci. Food Agric.* **2019**, *99*, 6696–6705. [[CrossRef](#)]
33. Gittins, C.; Calvo, P.; Miranda, M.J.; Barda, N. Developing a Sensory Descriptive Panel for Pear Quality Evaluation. *Acta Hort.* **2011**, *909*, 617–624. [[CrossRef](#)]

34. Hu, B.; Sun, D.-W.; Pu, H.; Wei, Q. Recent Advances in Detecting and Regulating Ethylene Concentrations for Shelf-Life Extension and Maturity Control of Fruit: A Review. *Trends Food Sci. Technol.* **2019**, *91*, 66–82. [[CrossRef](#)]
35. Gaikwad, K.K.; Singh, S.; Negi, Y.S. Ethylene Scavengers for Active Packaging of Fresh Food Produce. *Environ. Chem. Lett.* **2020**, *18*, 269–284. [[CrossRef](#)]
36. Sammi, S.; Masud, T. Effect of Different Packaging Systems on the Quality of Tomato (*Lycopersicon esculentum* Var. Rio Grande) Fruits during Storage. *Int. J. Food Sci. Technol.* **2009**, *44*, 918–926. [[CrossRef](#)]
37. Shinozaki, Y.; Hao, S.; Kojima, M.; Sakakibara, H.; Ozeki-Iida, Y.; Zheng, Y.; Fei, Z.; Zhong, S.; Giovannoni, J.J.; Rose, J.K.C.; et al. Ethylene Suppresses Tomato (*Solanum lycopersicum* L.) Fruit Set through Modification of Gibberellin Metabolism. *Plant J.* **2015**, *83*, 237–251. [[CrossRef](#)]
38. Le Nguyen, L.P.; Zsom, T.; Dam, M.S.; Baranyai, L.; Hitka, G. Evaluation of the 1-MCP Microbubbles Treatment for Shelf-Life Extension for Melons. *Postharvest Biol. Technol.* **2019**, *150*, 89–94. [[CrossRef](#)]
39. Fan, X.; Shu, C.; Zhao, K.; Wang, X.; Cao, J.; Jiang, W. Regulation of Apricot Ripening and Softening Process during Shelf Life by Post-Storage Treatments of Exogenous Ethylene and 1-Methylcyclopropene. *Sci. Hortic.* **2018**, *232*, 63–70. [[CrossRef](#)]
40. Emadpour, M.; Ghareyazie, B.; Kalaj, Y.R.; Entesari, M.; Bouzari, N. Effect of the Potassium Permanganate Coated Zeolite Nanoparticles on the Quality Characteristic and Shelf Life of Peach and Nectarine. *Int. J. Agric. Technol.* **2015**, *11*, 1411–1421.
41. Crisosto, C.H.; Gugliuzza, G.; Garner, D.; Palou, L. Understanding the Role of Ethylene in Peach Cold Storage Life. In Proceedings of the Acta Horticulturae; International Society for Horticultural Science (ISHS), Leuven, Belgium, 30 June 2001; pp. 287–288.
42. Hu, Q.; Fang, Y.; Yang, Y.; Ma, N.; Zhao, L. Effect of Nanocomposite-Based Packaging on Postharvest Quality of Ethylene-Treated Kiwifruit (*Actinidia deliciosa*) during Cold Storage. *Food Res. Int.* **2011**, *44*, 1589–1596. [[CrossRef](#)]
43. Atkinson, R.G.; Gunaseelan, K.; Wang, M.Y.; Luo, L.; Wang, T.; Norling, C.L.; Johnston, S.L.; Maddumage, R.; Schröder, R.; Schaffer, R.J. Dissecting the Role of Climacteric Ethylene in Kiwifruit (*Actinidia chinensis*) Ripening Using a 1-Aminocyclopropane-1-Carboxylic Acid Oxidase Knockdown Line. *J. Exp. Bot.* **2011**, *62*, 3821–3835. [[CrossRef](#)]
44. Argenta, L.C.; Mattheis, J.P.; Fan, X.T.; Amarante, C.V.T. Managing “Bartlett” Pear Fruit Ripening with 1-Methylcyclopropene Reapplication during Cold Storage. *Postharvest Biol. Technol.* **2016**, *113*, 125–130. [[CrossRef](#)]
45. Escribano, S.; Lopez, A.; Sivertsen, H.; Biasi, W.V.; Macnish, A.J.; Mitcham, E. Impact of 1-Methylcyclopropene Treatment on the Sensory Quality of ‘Bartlett’ Pear Fruit. *Postharvest Biol. Technol.* **2016**, *111*, 305–313. [[CrossRef](#)]
46. Chiriboga, M.A.; Bordonaba, J.G.; Schotsmans, W.C.; Larrigaudiere, C.; Recasens, I. Antioxidant Potential of “Conference” Pears during Cold Storage and Shelf Life in Response to 1-Methylcyclopropene. *LWT* **2013**, *51*, 170–176. [[CrossRef](#)]
47. Álvarez-Hernández, M.H.; Martínez-Hernández, G.B.; Avalos-Belmontes, F.; Castillo-Campohermoso, M.A.; Contreras-Esquivel, J.C.; Artés-Hernández, F. Potassium Permanganate-Based Ethylene Scavengers for Fresh Horticultural Produce as an Active Packaging. *Food Eng. Rev.* **2019**, *11*, 159–183. [[CrossRef](#)]
48. Salamanca, F.A.; Balaguera-López, H.; Herrera, A. Effect of Potassium Permanganate on Some Postharvest Characteristics of Tomato “Chonto” Fruits (*Solanum lycopersicum* L.). *Acta Hortic.* **2014**, *1016*, 171–176. [[CrossRef](#)]
49. Willner, B.; Granvogl, M.; Schieberle, P. Characterization of the Key Aroma Compounds in Bartlett Pear Brandies by Means of the Sensomics Concept. *J. Agric. Food Chem.* **2013**, *61*, 9583–9593. [[CrossRef](#)]
50. Yao, M.; Zhou, X.; Zhou, Q.; Shi, F.; Wei, B.; Cheng, S.; Tan, Z.; Ji, S. Low Temperature Conditioning Alleviates Loss of Aroma-Related Esters of “Nanguo” Pears by Regulation of Ethylene Signal Transduction. *Food Chem.* **2018**, *264*, 263–269. [[CrossRef](#)]
51. Chai, J.; Liao, B.; Li, R.; Liu, Z. Changes in Taste and Volatile Compounds and Ethylene Production Determined the Eating Window of ‘Xuxiang’ and ‘Cuixiang’ Kiwifruit Cultivars. *Postharvest Biol. Technol.* **2022**, *194*, 112093. [[CrossRef](#)]
52. Yao, M.; Zhou, X.; Ji, Y.; Luo, M.; Sun, Y.; Zhou, Q.; Ji, S. Potential of Ethylene in Alleviating Cold-Induced Volatile Esters Loss of ‘Nanguo’ Pears by Regulating the Lipoygenase Pathway. *Environ. Exp. Bot.* **2022**, *194*, 104723. [[CrossRef](#)]
53. Li, X.; Gao, S.; Yang, L.; Yin, M.; Li, J.; Zhang, H.; Ji, S. Ethylene Promotes Ester Biosynthesis through PuERF13/PuDof2.5 Synergically Activated PuAAT1 during Ripening of Cold-Stored ‘Nanguo’ Pear. *Postharvest Biol. Technol.* **2023**, *195*, 112108. [[CrossRef](#)]
54. Serra, S.; Anthony, B.; Masia, A.; Giovannini, D.; Musacchi, S. Determination of Biochemical Composition in Peach (*Prunus persica* L. Batsch) Accessions Characterized by Different Flesh Color and Textural Typologies. *Foods* **2020**, *9*, 1452. [[CrossRef](#)]
55. Álvarez-Hernández, M.H.; Martínez-Hernández, G.B.; Avalos-Belmontes, F.; Rodríguez-Hernández, A.M.; Castillo-Campohermoso, M.A.; Artés-Hernández, F. An Innovative Ethylene Scrubber Made of Potassium Permanganate Loaded on a Protonated Montmorillonite: A Case Study on Blueberries. *Food Bioprocess Technol.* **2019**, *12*, 524–538. [[CrossRef](#)]
56. Anton, D.; Bender, I.; Kaart, T.; Roasto, M.; Heinonen, M.; Luik, A.; Püssa, T. Changes in Polyphenols Contents and Antioxidant Capacities of Organically and Conventionally Cultivated Tomato (*Solanum lycopersicum* L.) Fruits during Ripening. *Int. J. Anal. Chem.* **2017**, *2017*, 2367453. [[CrossRef](#)]
57. Javanmardi, J.; Kubota, C. Variation of Lycopene, Antioxidant Activity, Total Soluble Solids and Weight Loss of Tomato during Postharvest Storage. *Postharvest Biol. Technol.* **2006**, *41*, 151–155. [[CrossRef](#)]
58. Rai, G.; Kumar, R.; Singh, A.; Rai, P.; Rai, M.; Chaturvedi, A.K.; Rai, A. Changes in Antioxidant and Phytochemical Properties of Tomato (*Lycopersicon Esculentum* Mill.) under Ambient Condition. *Pak. J. Bot.* **2012**, *44*, 667–670.

1 **SUPPLEMENTARY MATERIAL**



2 **Supplementary Figure 1.** Ethylene (A) and CO₂ (B) production expressed as nmol kg⁻¹ h⁻¹ and
 3 μmol kg⁻¹h⁻¹ respectively and O₂ expressed as percentage (C) over the storage time in tomatoes
 4 subjected to the different treatments (C, CF, CFUv, R and RF).

5

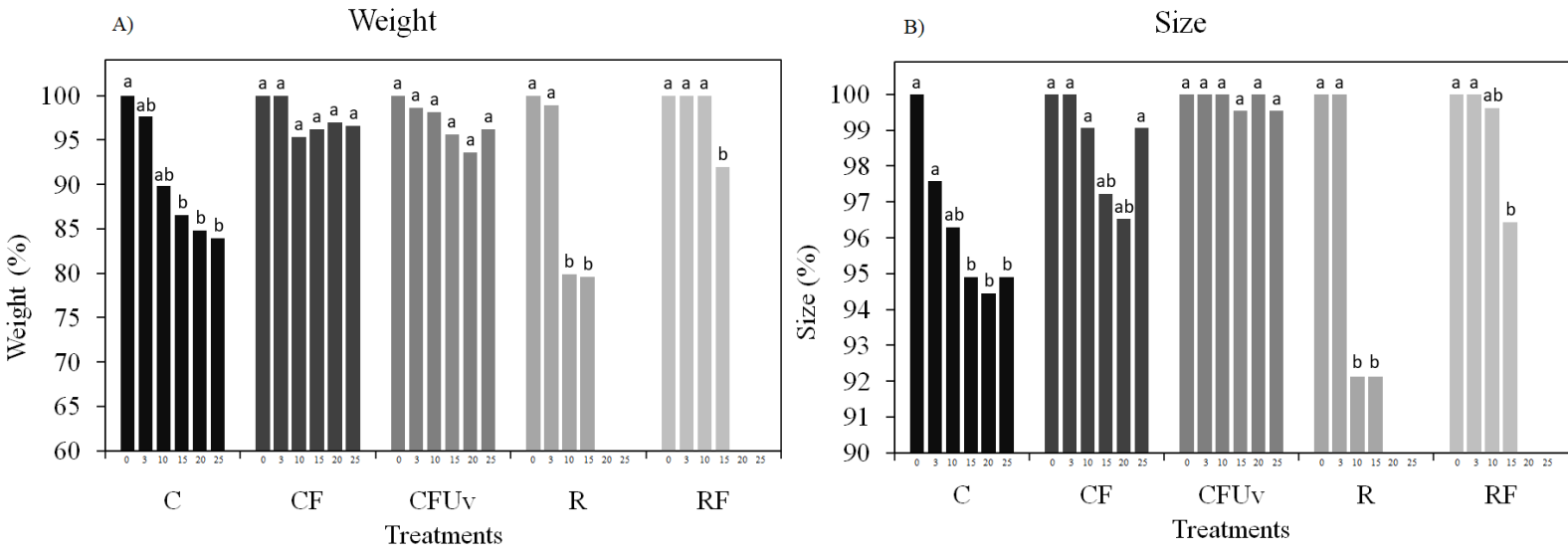
6

7

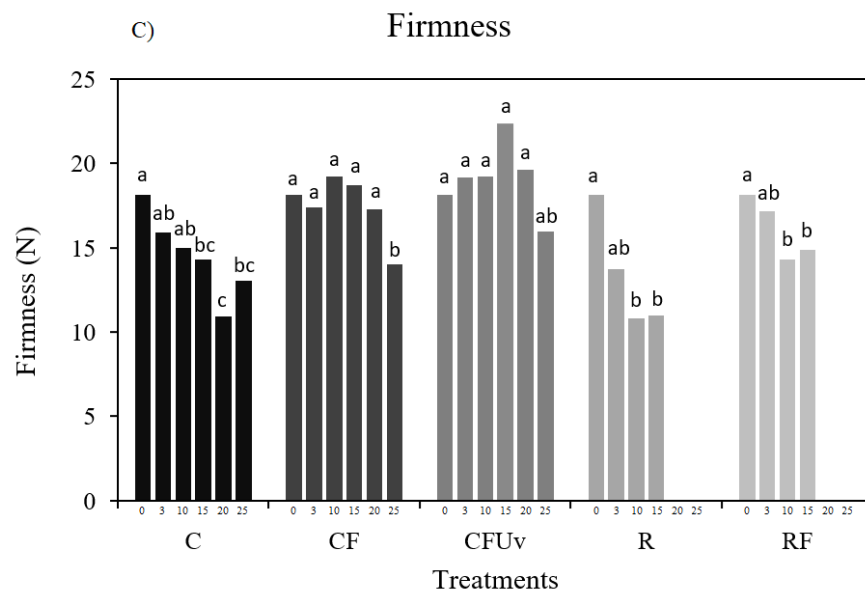
8

9

10



19



27

28 **Supplementary Figure 2.** Evolution during storage time of the physical parameters in tomatoes
 29 subjected to the different treatments (C, CF, CFUv, R and RF). The parameters measured were
 30 weight expressed as percentage (a); size expressed as percentage (b) and firmness measured in
 31 Newtons (c). Different letters for each treatment represent statistically significant differences
 32 according to Tukey's test with the aim to see the evolution of each parameter on every treatment

33

34 **Harvest index.** The harvest details provided by the supplying company were as follows:

35 • Weight: 185.6 ± 1.98 g

36 • Size: 74.1 ± 0.68 mm

37 • Skin colour:

38 ○ a*: 31.55 ± 2.26

39 ○ b*: 27.97 ± 2.18

40 ○ L*: 41.77 ± 2.39

41 • Firmness: 20 ± 1.62 N

42 • Total acidity (TA): 1.8 ± 0.19 %

43 • Soluble solids content (SSC): 4.0 ± 0.3 %

44 • SSC/TA ratio: 2.2 ± 0.09

45

46 **Supplementary Table 1.** Evolution during storage time of the ripening parameters in tomatoes
 47 subjected to different treatments (C, CF, CFUv, R and RF). The parameters measured were SSC
 48 expressed as percentage; pH; TA expressed as g L⁻¹ and RI as the SSC (%)/TA (%) ratio. The
 49 means \pm standard error of the means (SEM) are shown of seven repetitions. Different letters for
 50 each treatment represent statistically significant differences according to Tukey test.

| Storage time (d) | Treatments | SSC (%) | pH | TA (g L ⁻¹) | RI |
|------------------|-----------------|------------------|--------------------|-------------------------|------------------|
| 0 | | 4.1 \pm 0.2 | 4.44 \pm 0.04 | 18.8 \pm 2.2 | 2.2 \pm 0.1 |
| 3 | C | 4.3 \pm 0.3 a | 4.44 \pm 0.05 ab | 17.3 \pm 0.3 c | 2.5 \pm 0.2 ab |
| | CF | 4.0 \pm 0.4 a | 4.34 \pm 0.05 b | 18.8 \pm 0.7 ab | 2.1 \pm 0.2 b |
| | CFUv | 3.8 \pm 0.3 a | 4.38 \pm 0.01 ab | 19.6 \pm 0.4 a | 1.9 \pm 0.2 b |
| | R | 4.8 \pm 0.3 a | 4.58 \pm 0.07 a | 16.5 \pm 0.3 bc | 2.9 \pm 0.2 a |
| | RF | 4.5 \pm 0.2 a | 4.49 \pm 0.05 ab | 17.2 \pm 0.4 bc | 2.6 \pm 0.1 ab |
| | Ethylene (E) | n.s. | n.s. | * | n.s. |
| | Temperature (T) | * | ** | *** | ** |
| E x T | n.s. | n.s. | ** | n.s. | |
| 10 | C | 4.3 \pm 0.5 a | 4.64 \pm 0.04 ab | 17.8 \pm 0.4 ab | 2.4 \pm 0.2 b |
| | CF | 5.0 \pm 0.4 a | 4.42 \pm 0.02 c | 18.4 \pm 0.7 ab | 2.7 \pm 0.3 b |
| | CFUv | 4.0 \pm 0.1 a | 4.34 \pm 0.02 c | 19.8 \pm 0.6 a | 2.0 \pm 0.1 c |
| | R | 4.8 \pm 0.3 a | 4.75 \pm 0.01 a | 11.4 \pm 0.5 c | 4.2 \pm 0.3 a |
| | RF | 4.0 \pm 0.3 a | 4.56 \pm 0.02 b | 16.8 \pm 0.2 b | 2.4 \pm 0.1 b |
| | Ethylene (E) | n.s. | *** | *** | *** |
| | Temperature (T) | n.s. | *** | *** | ** |
| E x T | n.s. | * | *** | *** | |
| 15 | C | 5.5 \pm 0.3 a | 4.67 \pm 0.09 a | 14.3 \pm 0.3 b | 3.8 \pm 0.2 b |
| | CF | 4.8 \pm 0.3 ab | 4.54 \pm 0.02 ab | 18.1 \pm 0.5 a | 2.6 \pm 0.2 bc |
| | CFUv | 3.5 \pm 0.3 b | 4.34 \pm 0.02 b | 18.8 \pm 0.4 a | 1.9 \pm 0.2 c |
| | R | 5.8 \pm 0.5 a | 4.70 \pm 0.03 a | 9.5 \pm 0.8 c | 6.2 \pm 0.7 a |
| | RF | 3.7 \pm 0.2 b | 4.57 \pm 0.04 a | 13.7 \pm 0.5 b | 2.7 \pm 0.2 bc |
| | Ethylene (E) | *** | * | *** | ** |
| | Temperature (T) | n.s. | n.s. | *** | *** |
| E x T | n.s. | n.s. | *** | * | |
| 20 | C | 5.5 \pm 0.3 a | 4.75 \pm 0.02 a | 13.2 \pm 0.5 b | 4.2 \pm 0.2 a |
| | CF | 4.3 \pm 0.3 b | 4.65 \pm 0.03 b | 17.6 \pm 0.8 a | 2.4 \pm 0.1 b |
| | CFUv | 4.0 \pm 0.0 b | 4.62 \pm 0.02 b | 18.4 \pm 0.8 a | 2.2 \pm 0.1 b |
| | R | - | - | - | - |
| | RF | - | - | - | - |
| | One way ANOVA | *** | * | ** | *** |
| | 25 | C | 5.7 \pm 0.5 a | 4.82 \pm 0.03 b | 11.8 \pm 0.3 b |
| CF | | 4.3 \pm 0.3 b | 4.69 \pm 0.01 b | 16.9 \pm 0.6 a | 2.5 \pm 0.2 b |
| CFUv | | 4.0 \pm 0.4 b | 4.65 \pm 0.02 a | 17.6 \pm 0.8 a | 2.3 \pm 0.3 b |
| R | | - | - | - | - |
| RF | | - | - | - | - |
| One way ANOVA | | ** | ** | *** | ** |

51 Levels of statistical significance are: * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$ and *** $p < 0.001$. n.s: no significant differences.

52

53 **Supplementary Table 2.** Evolution during storage time of the antioxidant activity in tomatoes
 54 subjected to different treatments (C, CF, CFU_v, R and RF). The parameters measured were
 55 ascorbic acid content expressed as (mg L⁻¹); total phenolic compounds expressed as (mg g⁻¹) and
 56 ORAC expressed as (μmol kg⁻¹).

| Storage time (d) | Treatments | Ascorbic acid (mg L ⁻¹) | Total phenolic compounds (g kg ⁻¹) | ORAC (μmol kg ⁻¹) |
|------------------|------------------|--|---|----------------------------------|
| 0 | | 2.20 ± 0.20 | 0.410 ± 0.032 | 1.38 ± 0.09 |
| 3 | C | 1.78 ± 0.10 b | 0.393 ± 0.021 ab | 1.19 ± 0.04 bc |
| | CF | 1.97 ± 0.06 ab | 0.451 ± 0.028 a | 1.31 ± 0.13 ab |
| | CFU _v | 2.15 ± 0.09 a | 0.464 ± 0.047 a | 1.39 ± 0.28 a |
| | R | 1.40 ± 0.07 c | 0.293 ± 0.015 b | 1.06 ± 0.16 c |
| | RF | 1.80 ± 0.06 b | 0.354 ± 0.012 ab | 1.16 ± 0.03 c |
| | Ethylene (E) | *** | * | *** |
| 3 | Temperature (T) | *** | ** | ** |
| | FM x T | ** | * | * |
| | | | | |
| 10 | C | 1.60 ± 0.04 b | 0.365 ± 0.026 a | 1.16 ± 0.14 b |
| | CF | 1.83 ± 0.06 ab | 0.420 ± 0.007 a | 1.29 ± 0.05 a |
| | CFU _v | 2.23 ± 0.19 a | 0.436 ± 0.014 a | 1.39 ± 0.13 a |
| | R | 1.45 ± 0.11 b | 0.228 ± 0.012 b | 1.02 ± 0.07 c |
| | RF | 1.88 ± 0.09 ab | 0.393 ± 0.018 a | 1.19 ± 0.02 b |
| | Ethylene (E) | * | *** | *** |
| 10 | Temperature (T) | n.s. | *** | *** |
| | FM x T | n.s. | ** | * |
| 15 | C | 1.10 ± 0.04 c | 0.332 ± 0.033 ab | 0.94 ± 0.10 c |
| | CF | 1.95 ± 0.08 a | 0.411 ± 0.091 a | 1.21 ± 0.10 a |
| | CFU _v | 2.15 ± 0.08 a | 0.441 ± 0.020 a | 1.28 ± 0.10 a |
| | R | 0.90 ± 0.05 c | 0.164 ± 0.007 b | 0.84 ± 0.11 d |
| | RF | 1.60 ± 0.09 b | 0.308 ± 0.006 ab | 1.06 ± 0.11 b |
| | Ethylene (E) | *** | * | *** |
| 15 | Temperature (T) | *** | ** | *** |
| | FM x T | *** | * | * |
| | | | | |
| 20 | C | 1.03 ± 0.06 b | 0.279 ± 0.010 b | 0.71 ± 0.14 c |
| | CF | 1.47 ± 0.10 a | 0.371 ± 0.011 a | 1.09 ± 0.11 b |
| | CFU _v | 1.70 ± 0.04 a | 0.403 ± 0.015 a | 1.19 ± 0.14 a |
| | R | - | - | - |
| | RF | - | - | - |
| | One way ANOVA | *** | *** | *** |
| 25 | C | 1.10 ± 0.05 b | 0.276 ± 0.007 b | 0.64 ± 0.14 c |
| | CF | 1.25 ± 0.13 b | 0.363 ± 0.007 a | 0.97 ± 0.13 b |
| | CFU _v | 1.67 ± 0.05 a | 0.375 ± 0.007 a | 1.13 ± 0.12 a |
| | R | - | - | - |
| | RF | - | - | - |
| | One way ANOVA | ** | *** | *** |

57 Levels of statistical significance are: **p* < 0.05, ***p* < 0.01 and ****p* < 0.001. n.s: no significant differences.

58

V – DISCUSIÓN

V - DISCUSIÓN

Este proyecto de Tesis Doctoral nace de la colaboración entre la Cátedra de Emprendimiento en el ámbito Agroalimentario UCAM-Banco Santander y la empresa KEEPCOOL. Esta nació en 2015 con el desarrollo propio de sus dispositivos de eliminación de etileno que en 2016 fueron patentados en términos de composición y granulometría. Se diseñó el producto como una solución eficaz para la conservación de los productos no solo eliminando etileno sino también reduciendo el impacto de esporas de hongos que provocan podredumbre en los frutos.

Los clientes de KEEPCOOL se encuentran en España, Alemania, Estados Unidos, República Dominicana, Ecuador, Puerto Rico y Perú entre otros. En ellos están implementados los sistemas de eliminación de etileno, abarcando toda la línea de producción de frutos, desde agricultores como Elíe o Earmur, pasando por distribuidores como Isabel Alonso S.L. o Catman North, hasta supermercados o puntos de venta al público como Aldi, Consum o Carrefour.

5.1. SISTEMA DE ELIMINACIÓN DE ETILENO

El sistema de eliminación de etileno empleado fue la oxidación de etileno mediante permanganato de potasio y radiación UV-C conjuntamente. Esta elección se hizo en base a la aplicación industrial del mismo. Se trató que fuese un método de fácil fabricación e instalación por parte la empresa colaboradora (KEEPCOOL) y de mantenimiento sencillo para sus clientes. A su vez, debía tener una eficacia suficientemente alta como para suponer un beneficio desde el punto de vista económico para el usuario, enfocado en la preservación de la calidad de las frutas tratadas y la reducción del desperdicio.

El método de oxidación con permanganato de potasio es el método de eliminación de etileno más eficaz, solo detrás del empleo de paladio como catalizador oxidativo (1,12,30,162). Sin embargo, como se mencionó en el apartado 1.4.3.5. de la introducción sobre la eliminación de etileno con paladio, este metal tiene un coste demasiado elevado para su implementación eficiente a nivel

industrial debido a que las reservas de este metal son muy escasas, por lo que se descartó su utilización en esta Tesis.

También se empleó radiación UV-C que, como se mencionó en el apartado 1.4.3.2. de la introducción, es otro método de eliminación de etileno. Aunque no es tan efectivo como el permanganato de potasio, posee otras cualidades que lo hace ideal como adyuvante a este.

La mayoría de los formatos de eliminadores de etileno basados en permanganato de potasio emplean otras sustancias (carbón activo, zeolitas, EOM...) para aumentar la superficie de contacto entre el etileno y el permanganato y así facilitar su oxidación. Además, estas sustancias tienen capacidades de adsorción y absorción de etileno lo que ayudan a una mayor y mejor eliminación de etileno.

En concreto, el sistema de eliminación de etileno empleado durante toda Tesis se compone de:

- Filtro de eliminación de etileno con permanganato de potasio y otras sustancias adsorbentes y absorbentes.
- Radiación ultravioleta de una longitud de onda de 254 nm.
- Sistema de movimiento de aire.

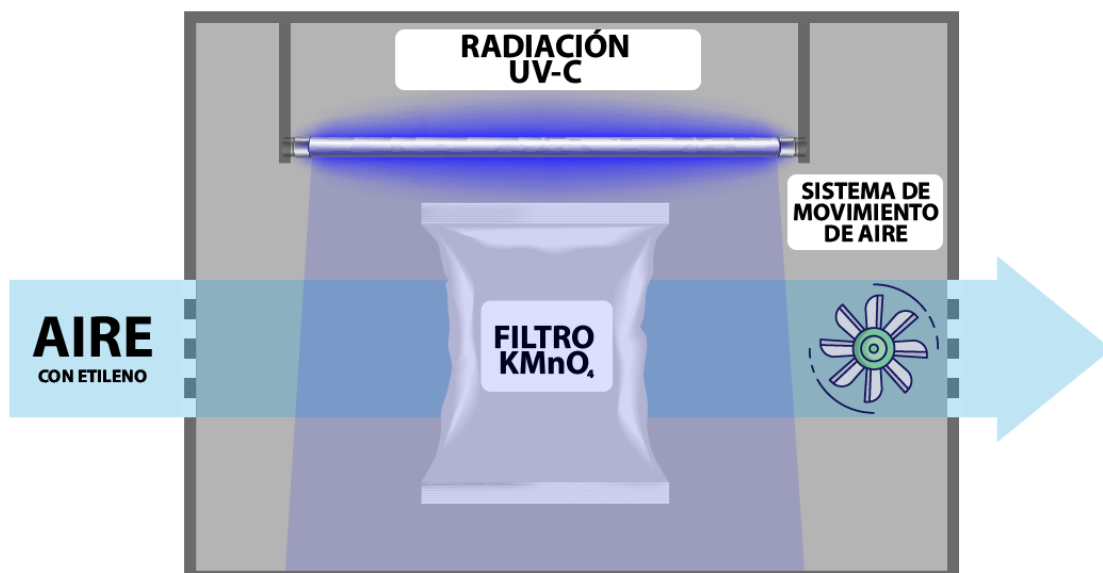


Figura 18. Esquema sobre el funcionamiento interno del sistema completo de eliminación de etileno. Incluye el sistema de movimiento de aire, la radiación UV-C y el filtro de permanganato de potasio.

El funcionamiento radica en que el aire de la cámara de conservación, rico en etileno, pase de manera forzada al interior de la máquina donde se coloca el filtro de eliminación de etileno mientras que a la vez es irradiado con luz UV-C. La figura 18 muestra el funcionamiento del sistema de forma esquematizada.

5.1.1. Filtro de eliminación de etileno

Los filtros empleados para la eliminación de etileno se fabricaron en las instalaciones de KEEP COOL (Carretera Llano, Polígono Industrial La Serreta, 6, nave 1 y 2, 30500 Molina de Segura, Murcia) según la patente nº 2548787 de 2016 registrada por Juan José Caravaca Hernández (CEO de KEEP COOL). Cada filtro o *sachet* se compone de zeolita (70 %), agua (10 %), permanganato de potasio (10 %), carbón activo (5 %) y sílice pirogénica (5 %) (figura 19).



Figura 19. Imágenes del contenido de los filtros antes del uso (izquierda), después de su uso/agotamiento (derecha) y del propio filtro y la bandeja donde se ubica en el interior del sistema (abajo). Se puede ver claramente el cambio de color desde permanganato de potasio (color violeta) a óxido de manganeso (color marrón).

Todos los componentes del filtro, con la excepción del agua, tienen cierta interacción con el etileno, ya sea como adsorbentes/absorbentes como el carbón activo o la zeolita (142,151,201) o como eliminadores mediante oxidación como el

permanganato de potasio (154,166). La sílice pirogénica puede pertenecer al grupo de las EOM (202,203), por lo que podría considerarse un adsorbente de etileno.

La mezcla de todos estos componentes se introduce en el interior de unas bolsas de papel denominadas *sachets*, impermeables al agua y permeables al aire, evitando así posibles contaminaciones. Para transportes en los que no se emplea el sistema completo se disponen los filtros en un soporte adherido al sistema de ventilación de la cámara frigorífica.

5.1.2. Radiación UV-C

El equipo de eliminación de etileno también cuenta con una lámpara de luz ultravioleta con doble función. Por un lado, sirve como método germicida inactivando esporas de hongos o bacterias que se pudieran introducir en el sistema mediante el movimiento del aire (176), basándose este efecto en la modificación de sus estructuras celulares por el poder de ionización de la radiación como mutaciones en el ADN (204). Por otro lado, también contribuye a la eliminación del etileno, tal y como se mencionó en el apartado 1.4.3.2. de la introducción.

La acción de la lámpara de UV-C se complementa con la elevada eficacia del permanganato de potasio, mejorando así la eliminación del etileno de la cámara de conservación. Además, su instalación y manejo resulta técnica y económicamente viable por su sencillez. La instalación de estas lámparas se realizó de tal forma que la luz ultravioleta no incidiese directamente sobre los frutos (figura 20), evitando así posibles efectos adversos descritos por Yildirim y colaboradores (187), como puede ser la decoloración o la pérdida de textura.



Figura 20. Ejemplo de lámpara de luz UV-C empleada durante la Tesis (izquierda) y su ubicación en el interior del sistema de eliminación de etileno (derecha).

5.1.3. Mecanismo de movimiento de aire

Con el objetivo de mejorar la circulación de aire hacia el filtro y la lámpara UV-C, se instaló un mecanismo de movimiento forzado de aire en el interior del sistema de eliminación de etileno (figura 21). De esta manera, se obliga al aire presente en la cámara de conservación (rico en etileno) a pasar a través del *sachet* y entrar en contacto con la luz UV-C.



Figura 21. Ubicación del sistema de movimiento de aire (izquierda) y salida del aire libre de etileno (derecha).

5.2. EFECTOS DEL SISTEMA DE ELIMINACIÓN DE ETILENO SOBRE LA ATMÓSFERA DE CONSERVACIÓN

El sistema completo aplicado (filtro, radiación UV-C y movimiento de aire) consiguió la eliminación de entre el 60 % y el 95 % del etileno presente en las atmósferas de conservación de los diferentes frutos estudiados (melocotón, tomate y pera). Los efectos de dicha eliminación tuvieron una repercusión positiva en la conservación de la calidad de los frutos y en la concentración de otros gases como el CO₂ o el O₂.

Particularmente, en el artículo en el que se estudió la aplicación del sistema en melocotones ‘Rojo de Rito’ se observó una reducción de la concentración de etileno de en torno a un 60 % en aquellos melocotones almacenados 24 días en refrigeración y un 95 % de reducción en aquellos almacenados a temperatura ambiente (25 °C) (Figura 19). Cabe destacar que aquellos melocotones conservados a temperatura ambiente sin el sistema de eliminación de etileno tuvieron una vida útil de apenas 7 días. En cambio, aquellos en los que se aplicó el sistema de eliminación de etileno aumentaron su vida útil hasta los 14 días a pesar de estar sometidos a una temperatura estresante de almacenamiento de 25 °C. Desde una visión industrial/comercial, estos resultados podrían suponer una gran ventaja

para aquellos distribuidores que no apliquen de forma constante temperaturas de refrigeración. El mayor ejemplo de ellos serían los supermercados o puntos de venta de frutas. A mayor vida útil, más disponibilidad para el cliente y menor desperdicio.

En dicho estudio también se observó, en los melocotones almacenados a temperatura ambiente sin sistema de eliminación de etileno, un aumento drástico de los niveles de CO_2 y una disminución significativa de la concentración de O_2 (figura 22), fenómeno que no se dio en aquellos tratamientos sometidos a eliminación de etileno.

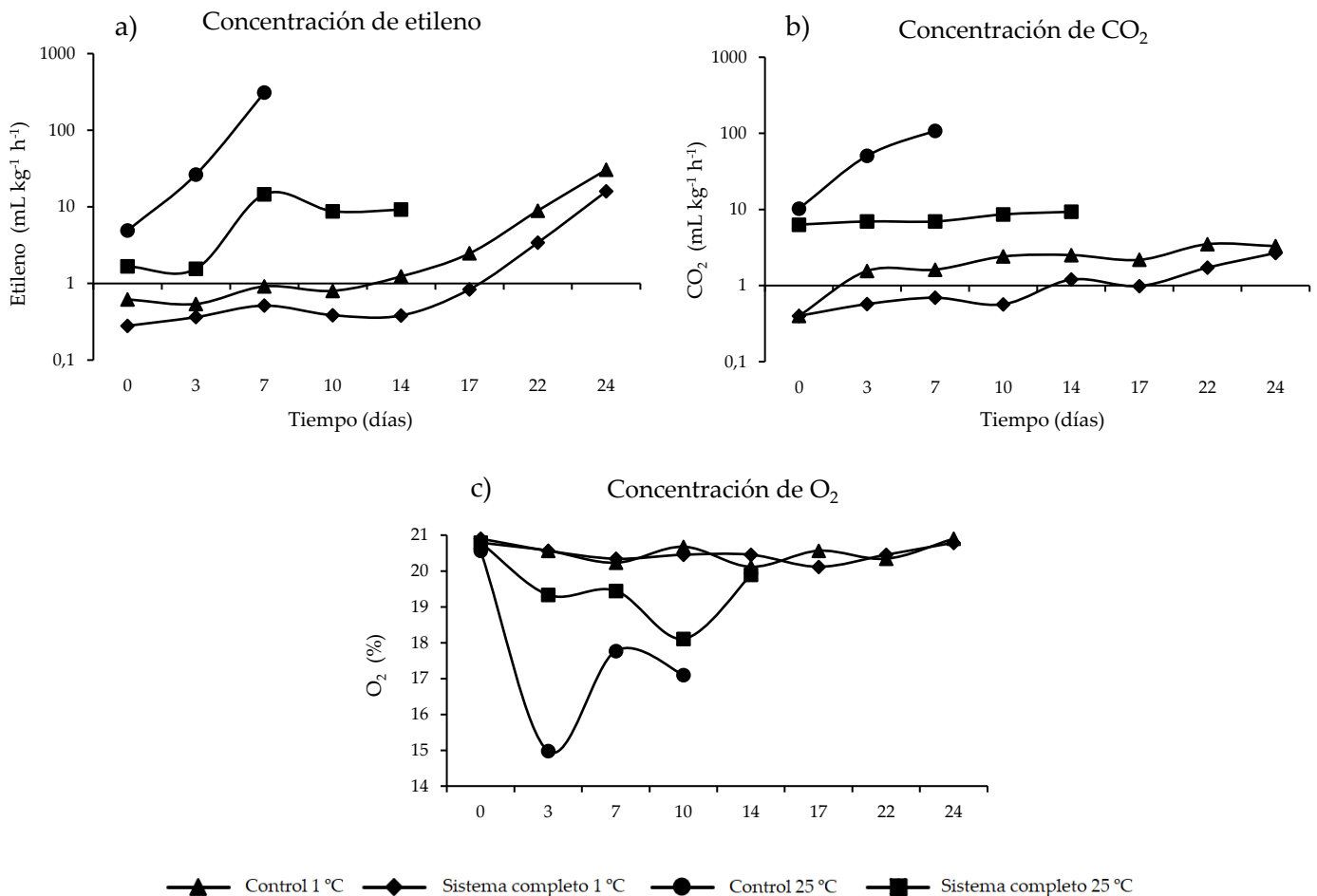


Figura 22. Evolución de la concentración de etileno (a), CO_2 (b), expresadas ambas en $\text{mL kg}^{-1} \text{h}^{-1}$, y O_2 (c), expresado en porcentaje, dentro las cámaras de conservación. Los datos de etileno y CO_2 se muestran en escala logarítmica de base 10. Estos gráficos se extraen del artículo 1 publicado en *Agronomy* sobre la aplicación de la eliminación de etileno en melocotones almacenados a 1 y 25 °C durante 24 días.

En el tratamiento donde se observó este descenso de O₂ (Control 25 °C) se pudo producir un posible cambio en el metabolismo de los melocotones y sufrir fermentaciones internas con la consiguiente pérdida de calidad y vida útil. Estos datos amplían el conocimiento aportado por otros autores como Li y colaboradores que concluyeron que la temperatura de almacenamiento es un factor abiótico de estrés en los frutos, ya que al incrementarse la temperatura se aumentan las alteraciones en el comportamiento metabólico normal de los frutos asociados a una mayor respiración del fruto y liberación de CO₂ y mayor producción de etileno con descensos en los niveles de O₂ a valores cercanos del 18%, contribuyendo a una mayor velocidad de la maduración que puede llegar a afectar de forma irreversible a los frutos mostrando una menor vida útil y una pérdida de su calidad (205).

El rendimiento de eliminación de etileno obtenido durante los ensayos correspondientes a esta Tesis fue notablemente superior al observado en otros estudios por la misma u otras metodologías. Mansourbahmani y colaboradores en 2018 (12) aplicaron permanganato de potasio al 20 % mezclado con zeolita en proporción 1:2 (p:p) para la conservación de tomates. Estos investigadores observaron una reducción de la concentración ambiental de etileno de en torno al 45 % durante 35 días de almacenamiento. Park y colaboradores (206) no observaron diferencias significativas en la concentración ambiental del etileno al aplicar permanganato de potasio con respecto a su correspondiente tratamiento control. En este estudio no se especificó la cantidad ni la concentración ni el formato de aplicación de dicho compuesto. Álvarez-Hernández y colaboradores (31) aplicaron permanganato de potasio al 10 % mezclado con montmorillonita para estudiar la conservación de arándanos, alcanzando una reducción en la concentración de etileno cercana al 80 % tras 11 días de tratamiento. Brackmann y colaboradores (207) aplicaron vermiculita impregnada de permanganato de potasio (sin especificar la concentración) en la conservación postcosecha de manzana durante 15 días. Se observó una reducción en la concentración de etileno del 50 % aproximadamente.

La razón del mayor rendimiento observado frente a la bibliografía previa radica en la composición del filtro, el movimiento del aire al interior del equipo donde se encuentra instalado el filtro y la aplicación de luz UV-C, combinándose dos métodos de eliminación de etileno al mismo tiempo.

5.3. EFECTO DEL SISTEMA DE ELIMINACIÓN DE ETILENO EN LA CALIDAD DE FRUTAS

Para determinar la calidad de los frutos seleccionados para el estudio se llevó a cabo una revisión bibliográfica, identificando en ella los principales parámetros relacionados con la madurez y, por tanto, los que más afectan al mantenimiento de la calidad de los productos. Se dividieron en tres grupos:

- **Parámetros físicos:** esta categoría engloba los principales análisis relacionados con cualidades físicas de los productos como son, el peso, el tamaño o calibre y la firmeza.
- **Parámetros bioquímicos:** son aquellos que determinan lo que está ocurriendo en el interior de los frutos. Los análisis llevados a cabo en esta categoría fueron los siguientes: el contenido de sólidos solubles (CSS), la acidez total (AT), el índice de madurez (IM) que es la relación o cociente de los parámetros anteriores, el pH, la concentración de ácido ascórbico (AA), el contenido en fenoles totales (CFT) y la capacidad antioxidante medida mediante el método ORAC.
- **Calidad sensorial:** es aquella que los consumidores perciben y sobre la que se basan para consumir un producto. Los análisis relacionados con la calidad sensorial son: el análisis de los compuestos volátiles (relacionados con el aroma de los frutos) y el análisis sensorial descriptivo realizado por panel de expertos (incluyendo parámetros como el color, textura, sabor entre otros). De éstos se extrae la conclusión de que los frutos tratados con el sistema empleado en este proyecto muestran una mayor aceptación por parte de los expertos.

5.3.1. Parámetros físicos

La aplicación del sistema de eliminación de etileno tuvo un efecto positivo sobre el mantenimiento de las características (parámetros) físicos de los frutos durante la conservación postcosecha. En todos los ensayos llevados a cabo se observó una menor pérdida de peso, calibre y firmeza de los frutos mantenidos con el sistema de eliminación del etileno. La presencia de etileno favorece una respiración acelerada lo que provoca una mayor disminución del peso y del calibre

al aumentar la pérdida de agua. (102). En las figuras 23a y 23b se muestra la variación de peso y calibre del ensayo de pera, en concreto de los tratamientos almacenados a 1 °C de temperatura.

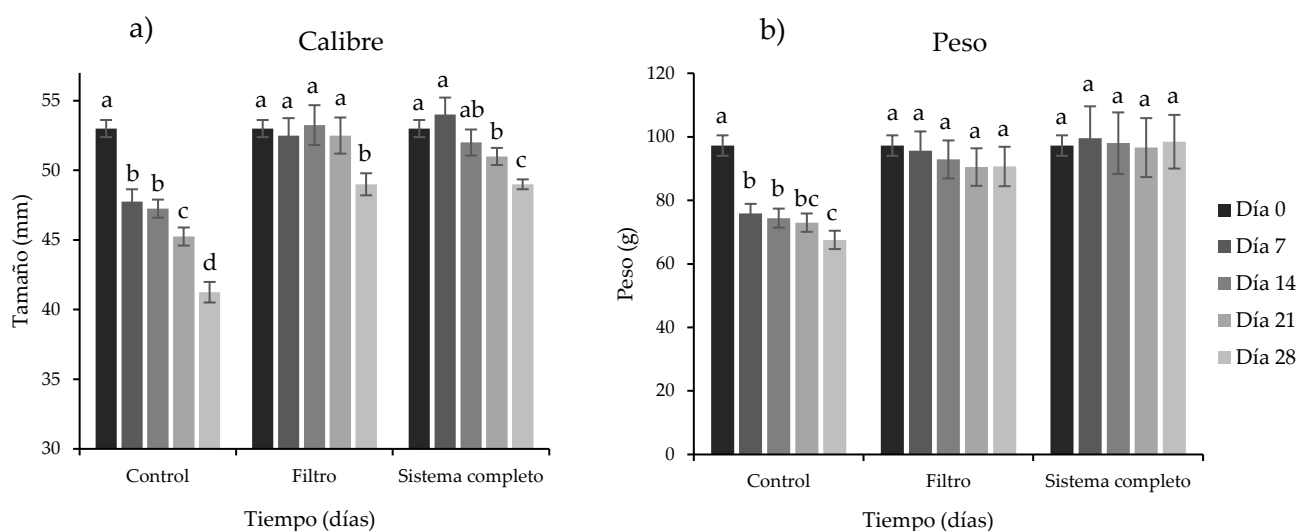


Figura 23. Variación de calibre (a) y peso (b) medidos en milímetros (mm) y gramos (g) respectivamente. Se muestran los datos separados por tratamientos y día de análisis con su correspondiente SEM. Los tratamientos fueron: control, filtro (de permanganato de potasio) y sistema completo (filtro de permanganato de potasio, luz ultravioleta y mecanismo de movimiento de aire). Las letras diferentes para cada tratamiento representan diferencias estadísticamente significativas según el test de Tukey. Estos datos se han extraído de artículo 3 publicado en Horticulturae sobre la aplicación del sistema de eliminación de etileno estudiado en esta Tesis en pera.

A su vez, la firmeza también se ve afectada. Por un lado, la pérdida de peso influye en la firmeza en una relación directamente proporcional. Por otro lado, el etileno favorece la actividad de ciertas enzimas relacionadas con la degradación de la pared celular como la poligalacturonasa (208), disminuyendo la firmeza de los frutos.

En particular, en el estudio realizado en pera, la firmeza final de los frutos sin sistema de eliminación de etileno fue significativamente inferior que la de los frutos con sistema de eliminación de etileno. A día final de dicho ensayo (día 28) los no tratados perdieron en torno al 40 % de su firmeza inicial, mientras que las peras tratadas solo perdieron el 10 % (figura 24).

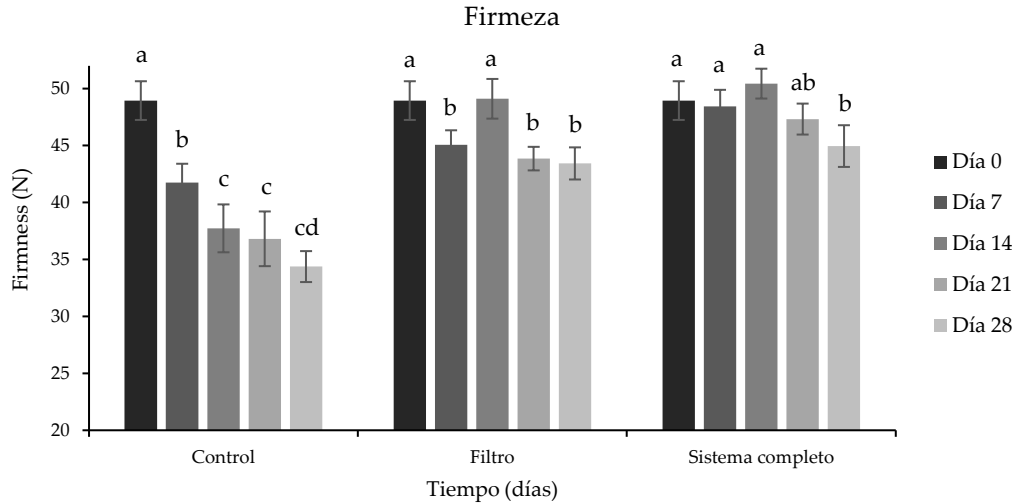


Figura 24. Variación de la firmeza medidos en Newtons (N). Se muestran los datos separados por tratamientos y día de análisis. Los tratamientos fueron: control, filtro (de permanganato de potasio) y sistema completo (filtro de permanganato de potasio, luz ultravioleta y mecanismo de movimiento de aire). Las letras diferentes para cada tratamiento representan diferencias estadísticamente significativas según el test de Tukey. Estos datos se han extraído de artículo 3 publicado en *Horticulturae* sobre la aplicación del sistema de eliminación de etileno estudiado en esta Tesis en pera.

El sistema de eliminación de etileno se muestra eficaz a la hora de preservar la firmeza, peso y calibre de los frutos durante su almacenamiento. Estudios previos, como el de Álvarez-Hernández y colaboradores en 2020 (4), observaron que albaricoques tratados con *sachets* de permanganato de potasio (6,4 %) mezclado con sepiolita (razón 1:12) registraban un 20 % más de firmeza que los del tratamiento control tras 36 días de almacenamiento. Sobre el peso, autores como Emadpour y colaboradores (13) observaron una reducción de la pérdida de peso de solo el 3 % durante su conservación con permanganato de potasio (sin especificar la concentración). Mansourbahmani y colaboradores (12) registraron una reducción de pérdida de peso del 2 % en tomates 'Valouro' con la aplicación de permanganato de potasio al 20 % mezclado con zeolita en una proporción 1:2 tras 35 días de almacenamiento. Estos mismos investigadores registraron una conservación aproximada de 15 % de la firmeza en el día final al aplicar su método de eliminación de etileno.

Como se puede ver, los datos de conservación de los parámetros físicos mostrados en el presente manuscrito son superiores a los observados en la bibliografía, este fenómeno es atribuido a la composición de los *sachets* de

permanganato de potasio, al perfeccionamiento del sistema incluyendo un nuevo eliminador de etileno (UV-C) y al sistema de movimiento de aire hacia el interior de la máquina facilitando la eliminación de etileno.

5.3.2. Parámetros bioquímicos

Los resultados obtenidos en los diferentes ensayos llevados a cabo en esta Tesis mostraron que la aplicación del sistema de eliminación de etileno tuvo un efecto positivo muy notable sobre estos parámetros. Los tratamientos con sistema de eliminación de etileno presentaron características que indicaban una ralentización de en la maduración postcosecha con respecto al grupo control. En concreto, se ralentizó el aumento del contenido en sólidos solubles (CSS), pH e índice de madurez (IM) y se hizo más lenta la pérdida de acidez total (AT), ácido ascórbico (AA), contenido en fenoles totales (CFT) y la capacidad antioxidante medida con método ORAC. La relación entre las dinámicas de evolución de los parámetros CSS, AT, pH y IM radica en que durante el proceso de maduración de frutas climatéricas tras la cosecha, los azúcares tienden a reemplazar a los ácidos a través de ciertos procesos metabólicos, dando pie a un aumento en los niveles de CSS, IM y pH y disminuyendo la AT (209). Por otro lado, los parámetros AA, CFT y capacidad antioxidante están íntimamente relacionados con la capacidad que tienen los frutos climatéricos de combatir la oxidación propia del proceso de maduración.

En cuanto a los análisis de CSS, AT, pH e IM se destaca aquellos realizados en el artículo 2, en el que se estudió el efecto del sistema de eliminación de etileno sobre tomate. Al final del periodo de almacenamiento ensayado (25 días), los tomates almacenados en refrigeración y con sistema de eliminación de etileno no mostraron diferencias estadísticamente significativas de CSS, AT e IM con respecto a los valores mostrados en el día inicial. En cambio, en el tratamiento control se observó un aumento en el valor de CSS e IM de en torno al 50 % tras 25 días de almacenamiento. También se observó una reducción del 40 % en AT durante el mismo periodo. Por otro lado, el pH aumento únicamente en los últimos dos días de estudio, manteniendo valores inferiores al del grupo control. En la figura 25 se muestran algunas figuras extraídas de los datos publicados en el artículo 2, en ella se pueden ver las variaciones en los parámetros mencionados.

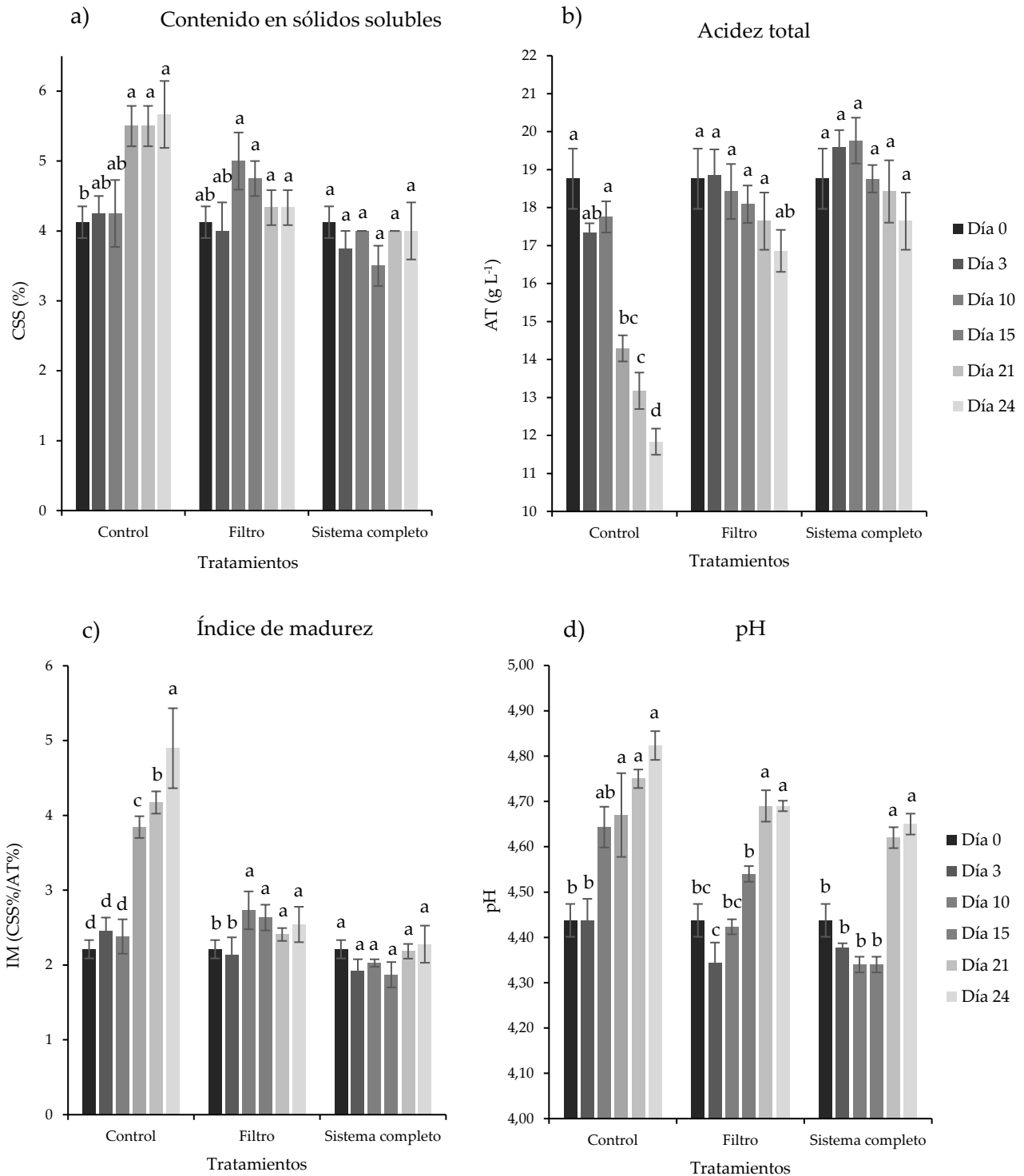


Figura 25. Evolución de los parámetros CSS (a); AT (b); IM (c) y pH (d) de tomates sometidos a diferentes tratamientos (control, filtro y sistema completo) y almacenados a 8 °C. Las letras diferentes para cada tratamiento representan diferencias estadísticamente significativas según el test de Tukey. Estos datos se han extraído de artículo 2 publicado en LWT sobre la aplicación del sistema de eliminación de etileno estudiado en esta Tesis en tomate.

Los análisis relacionados con la concentración de AA, los CFT y la capacidad antioxidante medida con el método ORAC se detallan en los artículos 2 y 3, correspondientes a los ensayos realizados en tomate y pera respectivamente. En concreto, se destacan los datos recogidos del artículo 3, el estudio con pera (figuras 26, 27 y 28). En este caso se observó que la eliminación de etileno afectó significativamente a la conservación de AA, CFT y capacidad antioxidante medida con el método ORAC. En los tres parámetros los datos más altos se observaron en los frutos correspondientes al tratamiento con el sistema de eliminación de etileno conservados a 1 °C de temperatura. Cabe destacar también que los frutos tratados a 8 °C presentaron valores similares a los del control a 1 °C. Este último dato sugiere que, en cuanto a estos parámetros aislados, es más determinante unos niveles de etileno bajos que una temperatura de 8 °C, 7 grados superior a la temperatura ideal para su conservación.

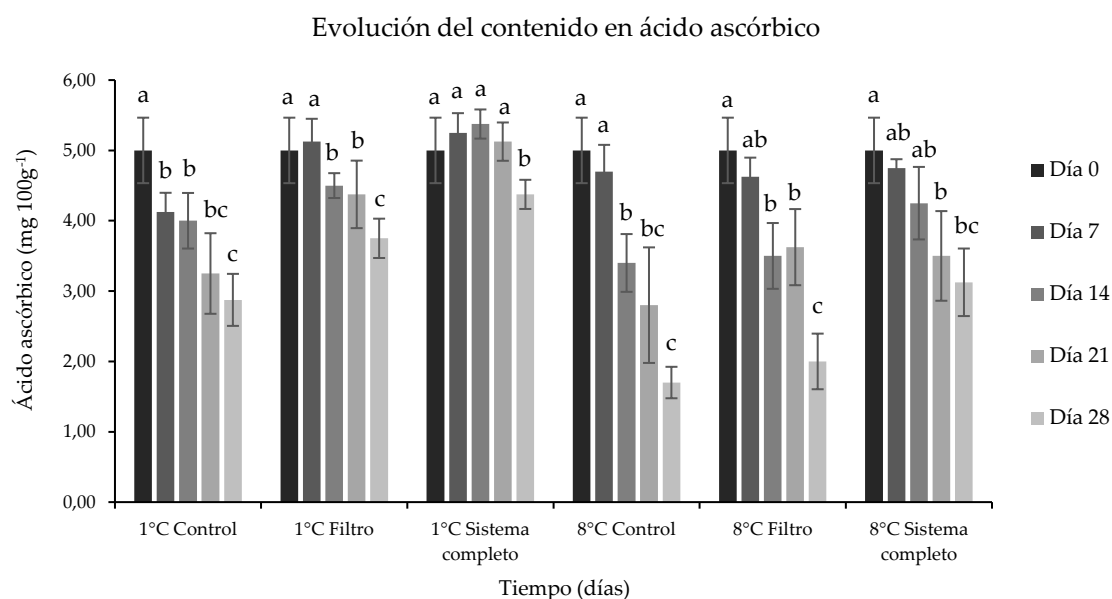


Figura 26. Se muestra la evolución del contenido en ácido ascórbico durante 28 días de almacenamiento de pera a 1 y 8 °C. Los datos se separan por tratamiento, temperatura y día de análisis. Los tratamientos fueron: control, filtro (de permanganato de potasio) y sistema completo (filtro de permanganato de potasio, luz ultravioleta y mecanismo de movimiento de aire). Las letras diferentes para cada tratamiento representan diferencias estadísticamente significativas según el test de Tukey. Estos datos se han extraído de artículo 3 publicado en *Horticulturae* sobre la aplicación del sistema de eliminación de etileno estudiado en esta Tesis en pera.

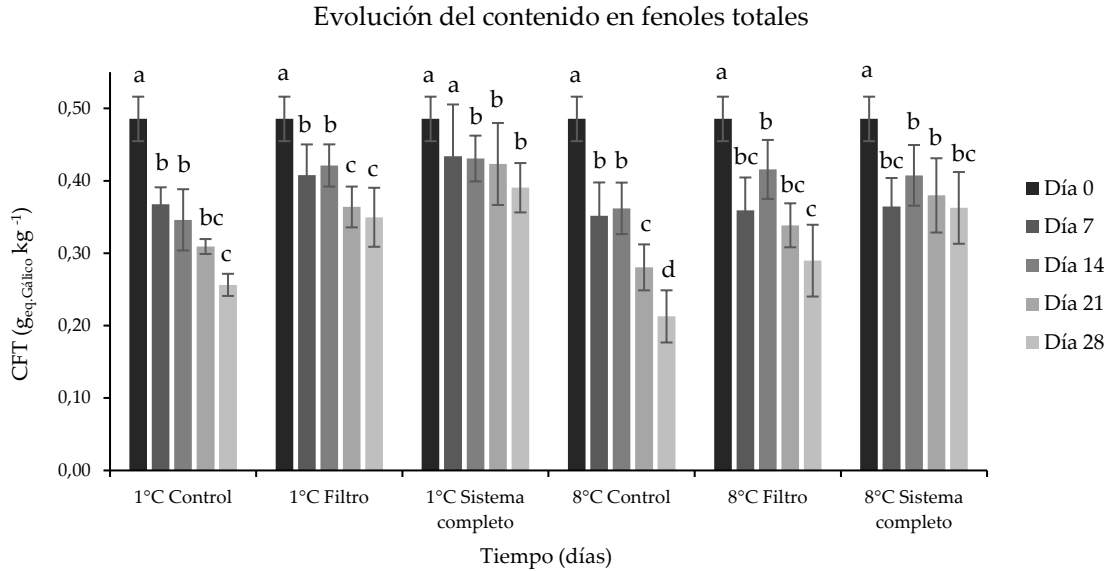


Figura 27. Se muestra la evolución del contenido en fenoles totales (CFT) durante 28 días de almacenamiento de pera a 1 y 8 °C. Los datos se separan por tratamiento, temperatura y día de análisis. Los tratamientos fueron: control, filtro (de permanganato de potasio) y sistema completo (filtro de permanganato de potasio, luz ultravioleta y mecanismo de movimiento de aire). Las letras diferentes para cada tratamiento representan diferencias estadísticamente significativas según el test de Tukey. Estos datos se han extraído de artículo 3 publicado en *Horticulturae* sobre la aplicación del sistema de eliminación de etileno estudiado en esta Tesis en pera.

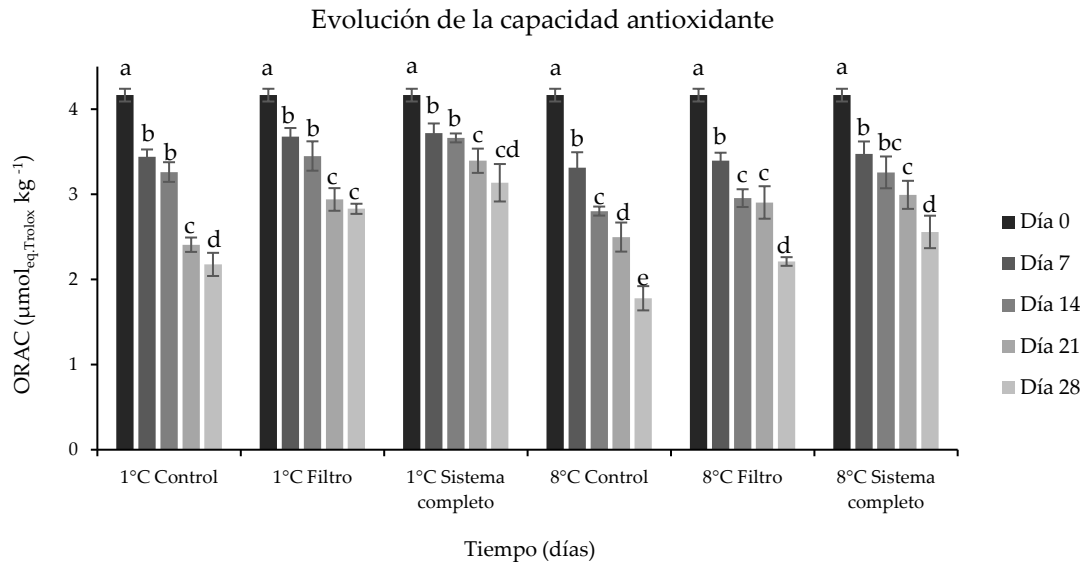


Figura 28. Se muestra la evolución de la capacidad antioxidante medida con método ORAC durante 28 días de almacenamiento de pera a 1 y 8 °C. Los datos se separan por tratamiento, temperatura y día de análisis. Los tratamientos fueron: control, filtro (de permanganato de potasio) y sistema completo (filtro de permanganato de potasio, luz ultravioleta y mecanismo de movimiento de aire). Las letras diferentes para cada tratamiento representan diferencias estadísticamente significativas según el test de Tukey. Estos datos se han extraído de artículo 3 publicado en *Horticulturae* sobre la aplicación del sistema de eliminación de etileno estudiado en esta Tesis en pera.

En este mismo estudio se llevó a cabo un análisis de correlación entre estos tres parámetros. Los resultados (tabla 4) cercioran lo observado en las figuras 26, 27 y 28, una fuerte relación entre los tres parámetros ($P < 0,001$). Tanto el AA como la CFT participan en la fisiología de los frutos como amortiguadores en mayor o menor medida de los procesos de oxidación. Estos procesos de oxidación se desarrollan con la maduración de los frutos, acelerada por la presencia de etileno y de CO_2 en el ambiente. Por tanto, como se ha visto, una eliminación total de etileno conlleva una preservación de la capacidad antioxidante de los frutos.

Tabla 4. Análisis de correlación entre los parámetros bioquímicos analizados en el artículo 3 sobre la aplicación del sistema de eliminación de etileno en el almacenamiento de pera. Las interacciones significativas se destacan en negrita. El parámetro R (coeficiente de correlación de Pearson) representado en esta tabla oscila entre 1 y -1 dependiendo de si las correlaciones entre parámetros son positivas o negativas respectivamente. Los datos utilizados corresponden al último día del estudio (día 28).

| | CSS | pH | AT | IM | AA | TPC |
|------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|
| pH | 0,8209*** | - | - | - | - | - |
| AT | -0,6806** | -0,6353** | - | - | - | - |
| IM | 0,7661*** | 0,7083*** | -0,8862*** | - | - | - |
| AA | -0,6896** | -0,6577** | 0,6204** | -0,6240** | - | - |
| CFT | -0,6930** | -0,7238*** | 0,6594** | -0,7129*** | 0,6207** | - |
| ORAC | -0,8010*** | -0,6596** | 0,6980** | -0,7054*** | 0,8058*** | 0,7003*** |

De acuerdo con Tilahun y colaboradores (210), durante la maduración se produce degradación de tejidos que producen EROS (especies reactivas de oxígeno). Estas sustancias son eliminadas por compuestos fenólicos, ácido ascórbico y demás componentes que participan en la capacidad antioxidante de los frutos. Además, el ácido ascórbico regula la actividad de la enzima ACO (enzima que produce etileno en su etapa final de síntesis), por tanto, una mayor concentración de ácido ascórbico en los frutos está relacionada directamente con una tasa de producción de etileno baja.

Aunque estos parámetros no han sido muy estudiados hasta la fecha en la bibliografía consultada, existen algunos investigadores que mediante otros métodos en otras materias primas han estudiado este fenómeno. Chiriboga y colaboradores (211) estudiaron la capacidad antioxidante de peras variedad 'Conference' aplicando 1-MCP en formato *sachet* (0,14 %) como inhibidor de etileno. Estos investigadores analizaron la actividad de tres enzimas para

determinar la actividad antioxidante como son la SOD, CAT y la POX, todas involucradas en la eliminación de EROS. Observaron que tras 30 días de conservación las actividades de la SOD y la CAT variaban entre los frutos tratados con 1-MCP y los que no. Los frutos tratados obtuvieron valores de SOD y CAT un 15 % y un 20 % más altos respectivamente que el tratamiento control a día 30 de almacenamiento. Estos datos no variaron hasta el día 60 de conservación. En la actividad de la POX no se observaron cambios significativos. En el análisis del AA observaron un comportamiento similar, tras 30 días de aplicación las peras tratadas con 1-MCP tenían unos valores de concentración de AA un 40 % más altos que el control. Mansourbahmani y colaboradores (12) observaron mediante la aplicación de permanganato de potasio al 20 % mezclado con zeolita en una proporción 1:2 que los datos de capacidad antioxidante, AA y CFT tras 35 días de tratamiento eran un 15 %, 40 % y 35 % mayores que los tomates del grupo control. Aunque en este estudio no se llevó a cabo un análisis de correlación, observando sus datos se puede apreciar una posible relación entre los tres parámetros.

La eliminación de etileno es un aspecto clave en los parámetros bioquímicos de los frutos. La aplicación del sistema estudiado en este proyecto probó una eficacia en esta tarea superior a otros empleados en la bibliografía. Estas mejoras se atribuyen a la composición de los *sachets*, a la aplicación de radiación UV-C y por tanto a la combinación de dos métodos de eliminación de etileno distintos. También se le atribuye al movimiento forzado del aire cargado de etileno dentro del sistema o máquina que favorecerá su eliminación.

5.3.3. Calidad sensorial

La calidad sensorial de los frutos se evaluó mediante dos análisis: análisis sensorial descriptivo con panel de expertos y análisis de compuestos volátiles. Éstos dos parámetros son absolutamente imprescindibles para los consumidores, por tanto, también lo son para los productores y distribuidores. Como se ha observado con otros parámetros, la eliminación de etileno y por tanto el retraso de la maduración de los frutos climatéricos afecta a todos los niveles de calidad de los mismos. Los parámetros sensoriales no son una excepción (212,213). La degradación progresiva propia de la maduración produce la pérdida de la calidad sensorial.

El análisis de los compuestos volátiles se realizó exclusivamente en el artículo 2 sobre la conservación de tomate 'Rychka' con el sistema completo de eliminación de etileno. En él se observaron diferencias significativas en 24 de los 26 compuestos analizados. Entre ellos destaca la presencia de compuestos volátiles relacionados con tomates inmaduros, como el 2-hexenal, el 2-octanal, el 2-isobutiltiazol, el citral, el geranial, el acetato de geranilo u el octanal, en aquellos tomates tratados con el sistema de eliminación de etileno propuesto en este proyecto.

El análisis sensorial descriptivo con panel de expertos se llevó a cabo tanto en el artículo 2 como en el artículo 3. Los resultados en ambos ensayos mostraron que la eliminación de etileno aplicando la metodología expuesta se tradujo en mejores puntuaciones para los frutos tratados con el sistema de eliminación de etileno propuesto en esta Tesis. En tomate se observaron diferencias significativas en 11 de los 18 descriptores analizados después de 20 días de almacenamiento, y en pera se observaron diferencias significativas en 18 de los 23 descriptores tras 28 días de almacenamiento (tabla 5). Estos datos, además, corroboran los resultados de los parámetros físicos y bioquímicos analizados puesto que, por ejemplo, los frutos con más firmeza o más acidez (aquellos menos maduros) coincidían con aquellos que los panelistas identificaban como más duros o más ácidos.

Tabla 5. Resultados del análisis sensorial descriptivo publicado en el artículo 3 sobre la aplicación del sistema de eliminación de etileno en el almacenamiento de pera. Se muestran todos los descriptores sensoriales analizados. Las letras diferentes para cada tratamiento representan diferencias estadísticamente significativas según el test de Tukey.

| Descriptor sensorial | ANOVA | Día 0 | 1 °C | | |
|-----------------------|-------|-------|---------|--------|---------|
| | | | Control | Filtro | Sistema |
| COLOR | | | | | |
| Externo | ** | 9.0 a | 6.0 c | 7.0 bc | 8.5 b |
| Interno | *** | 8.0 a | 6.0 b | 6.0 b | 7.5 a |
| Manchado | * | 1.0 c | 8.0 a | 5.5 b | 3.0 c |
| OLOR | | | | | |
| Pera | *** | 7.0 a | 4.0 c | 5.5 b | 7.0 a |
| Afrutado (verde) | *** | 8.0 a | 4.0 bc | 5.0 b | 8.0 a |
| Afrutado (maduro) | *** | 4.0 d | 8.0 bc | 8.0 bc | 5.0 d |
| Floral | ** | 3.0 a | 1.0 b | 1.0 b | 2.5 a |
| Terroso | n.s. | 1.5 | 3.0 | 3.0 | 1.0 |
| SABOR | | | | | |
| Pera | ** | 8.5 a | 4.0 b | 4.5 b | 7.0 a |
| Afrutado (verde) | *** | 8.5 a | 5.0 b | 6.0 b | 7.0 a |
| Afrutado (maduro) | *** | 2.0 d | 4.0 c | 4.0 c | 2.5 d |
| Floral | * | 3.0 a | 1.5 b | 2.0 b | 3.0 a |
| Terroso | * | 3.0 a | 4.5 a | 4.0 a | 2.5 bc |
| Dulzor | * | 4.0 b | 3.0 c | 3.5 c | 5.0 a |
| Agrio | n.s. | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.5 |
| Amargor | * | 0.5 c | 0.5 c | 0.5 c | 0.5 c |
| Astringente | n.s. | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| Retrogusto | ** | 4.0 a | 2.0 b | 2.5 b | 4.5 a |
| TEXTURA | | | | | |
| Dureza | *** | 9.0 a | 6.0 c | 6.0 c | 7.5 b |
| Crujiente | *** | 9.0 a | 6.0 c | 5.5 c | 7.5 b |
| Solubilidad | *** | 9.0 a | 7.0 bc | 6.5 bc | 8.0 b |
| Partículas residuales | n.s. | 3.0 | 5.0 | 4.5 | 2.5 |
| Fibrosidad | n.s. | 1.0 | 3.0 | 3.0 | 1.0 |

Actualmente no existen estudios que relacionen eliminadores de etileno con análisis sensoriales descriptivos de frutos, aunque sí que existen algunos en los que se emplean inhibidores de etileno como el 1-MCP. Recientemente Ahmad y colaboradores aplicaron en 2022 (214) un tratamiento que combinaba 1-MCP con

presiones bajas ($0,6 \mu\text{L L}^{-1}$ y 25 kPa) en la conservación de peras variedad 'Shughri'. Concluyeron que este tratamiento retrasó la maduración y evitó la presencia de aromas relacionados con fermentaciones en las peras conservadas durante 120 días. En peras 'Bartlett', Escribano y colaboradores (215) aplicaron $0,6 \mu\text{L L}^{-1}$ de 1-MCP durante 24 horas antes de conservarlas posteriormente durante 24 días. Observaron una conservación significativa de la calidad sensorial de los frutos tratados con 1-MCP. En un fruto de hueso como es el aguacate de variedad 'Booth 7', Pereira y colaboradores (213) aplicaron 1-MCP en formato gaseoso y acuoso durante 16 días de almacenamiento, resultando en una mayor conservación de las características sensoriales de estos frutos cuando se aplicaba 1-MCP independientemente del formato y si se comparaban con el tratamiento control.

Los análisis realizados son totalmente novedosos en cuanto a la metodología de conservación y los frutos analizados. Éstos arrojan luz a los posibles beneficios a nivel sensorial de la aplicación de esta tecnología.

5.4. ESTUDIOS NO PUBLICADOS

Además de los datos publicados en los artículos 1, 2 y 3 se han llevado a cabo otros ensayos complementarios. Entre los estudios realizados se destacan los siguientes:

- Frutas de hueso.
- Herbáceas.
- Ensayo mixto brócoli-tomate.

5.4.1. Frutas de hueso

En cuanto al melocotón, pese a ser un producto climatérico y ampliamente consumido a nivel mundial, no existen muchos manuscritos que estudien la eliminación de etileno sobre dicho fruto. Además, es un fruto muy producido y consumido en la Región de Murcia y altamente productor de etileno. Debido a que el melocotón es una fruta con una gran diversidad de variedades, se consideró oportuno contrastar lo observado en la variedad de melocotón de maduración tardía (septiembre) 'Rojo de Rito' (artículo 1) con otra variedad de maduración más

temprana (principios de verano) como es la variedad 'Romea'. En este ensayo con melocotones 'Romea' se complementaron con medidas como capacidad antioxidante (con método ORAC), contenido en fenoles totales y ácido ascórbico (compuesto con alta concentración en este fruto). Los resultados, aplicando el sistema de eliminación de etileno, mostraron una mejora considerable de la conservación de esta variedad de melocotón teniendo en cuenta su alta sensibilidad a dicha fitohormona.

El albaricoque es otro producto muy típico de la Región de Murcia, similar en comportamiento al melocotón, aunque con diferente composición y tamaño. Por ello, se aplicó el sistema de eliminación de etileno en la conservación de albaricoques variedad 'Flopria' (figura 29). Los resultados mostraron que el albaricoque presentaba una alta sensibilidad al etileno, incluso mayor que el melocotón, dando lugar a una degradación muy rápida (4 días) de los frutos almacenados en las condiciones más desfavorables.



Figura 29. Estudio de eliminación de etileno en albaricoque variedad 'Flopria'.

5.4.2. Herbáceas

Otro campo de aplicación de la eliminación de etileno es la conservación de especies florales para ornamentación (216). La Región de Murcia destaca por su producción de plantas herbáceas como la menta, el perejil, el cilantro o las

espinacas, productos que presentan un comportamiento similar a las flores. Se revisó la bibliografía existente y se observó que varios estudios mostraban que estas plantas herbáceas emiten una pequeña cantidad de etileno y que son muy sensibles al mismo, factores suficientes para que su almacenamiento bajo elevadas concentraciones de etileno merme su calidad. Solo se hallaron unos pocos estudios sobre la aplicación de inhibidores de etileno, en concreto 1-MCP, en la conservación postcosecha de dichas herbáceas (217–219). Teniendo en cuenta que, según los estudios consultados previamente, el 1-MCP es menos eficaz que el sistema empleado en la presente Tesis para la inactivación de etileno, se procedió a diseñar un ensayo para evaluar su comportamiento y aplicabilidad industrial como método de conservación postcosecha (figura 30).

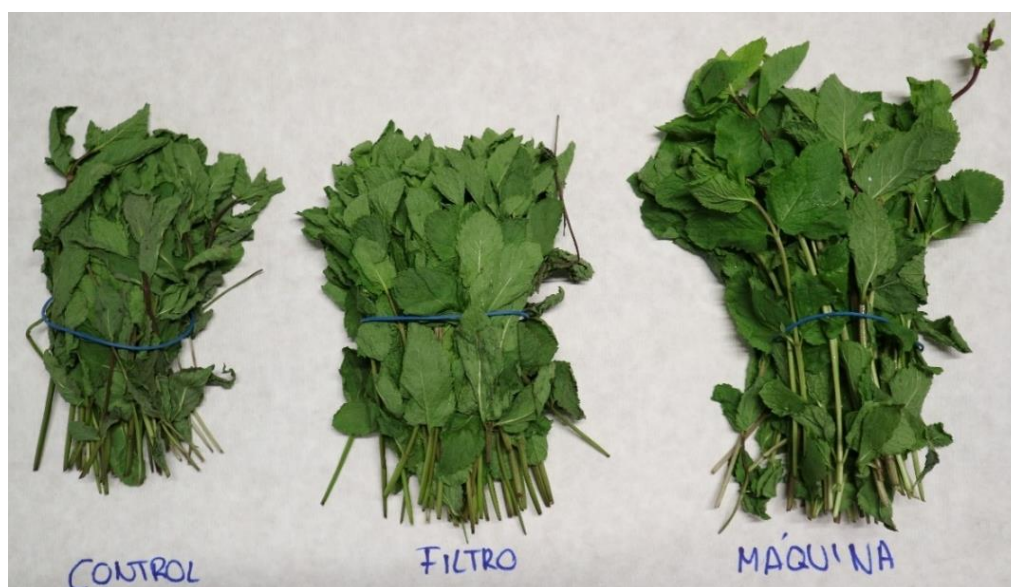


Figura 30. Comparación de ramilletes de menta conservados con el filtro para transporte y con el sistema de eliminación de etileno (máquina) comparado con el tratamiento control.

Se analizó el peso, el color y el contenido en clorofila como principales parámetros de calidad. Tras el ensayo se observó una conservación significativa de todos los parámetros, destacando el peso y el color. Después de 10 días de almacenamiento se realizó una valoración visual llevada a cabo por el jefe de producción de Grupo Lucas (El Raal, Murcia) principal exportador de estos productos en la Región de Murcia, lo que llevó a la empresa a instalar los modelos industriales de estos equipos en sus cámaras de refrigeración.

5.4.3. Ensayo mixto brócoli-tomate

El brócoli es un alimento muy cultivado y consumido en la Región de Murcia, especialmente importante en la zona de Lorca. A diferencia de otros frutos ya analizados, el brócoli no produce apenas etileno ya que se trata de una inflorescencia y su almacenamiento por sí solo no es un problema en cuanto a un aumento en la concentración de etileno.

Sin embargo, los productores de brócoli asociados a la Cátedra de Emprendimiento en el Ámbito Agroalimentario de la UCAM indican que cuando se hacen almacenamientos o transportes mixtos de tomate y otros productos, en muchas ocasiones se producían enormes pérdidas en la calidad y peso del brócoli llegando a ser rechazados en los puntos de destino, con las consiguientes pérdidas económicas. Tras estudiar la bibliografía actual se pudo concluir que el brócoli, a pesar de no producir apenas etileno, es un producto altamente sensible al mismo, lo que se relaciona con lo indicado por dichos productores y por tanto de la existencia de deterioros significativos del brócoli cuando hacían grupajes con frutos productores de etileno, como por ejemplo el tomate.

Además, con la ayuda empresa colaboradora con el desarrollo de esta Tesis, KEEPCOOL, se hizo una mejora del sistema de eliminación de etileno, incorporando una malla de dióxido de titanio (eliminador catalítico de etileno descrito en el apartado 1.4.3.3. de la introducción) que, irradiado con luz UV-C, libera EROS capaces de descomponer el etileno. Con esta incorporación se aumenta todavía más la eficacia del tratamiento.

Para evaluar el efecto de la eliminación del etileno en la calidad del brócoli se analizó el peso, pH, contenido en sólidos solubles (CSS), acidez total (AT), índice de madurez (IM), color, clorofila y compuestos fenólicos totales. Se almacenaron conjuntamente brócoli y tomate durante 21 días aplicando los diferentes tratamientos (filtro de permanganato de potasio para transporte, sistema antiguo sin malla de dióxido de titanio, sistema nuevo con malla de dióxido de titanio) comparados con un tratamiento control de brócoli solo (situación ideal) y un tratamiento control de brócoli y tomate (situación estresante para el brócoli). Los resultados preliminares mostraron que el peso y color fueron más estables cuando se aplica el sistema completo ahora mejorado con dióxido de titanio.

En la figura 31 se observan dos muestras de brócoli provenientes de los tratamientos: control brócoli + tomate (número 2) y tratamiento con el sistema de eliminación de etileno completo con malla de dióxido de titanio brócoli + tomate + sistema completo (número 3). Se pueden apreciar grandes diferencias en cuanto al aspecto, peso y color. La muestra número 2 sería un ejemplo de producto rechazado en el destino por amarilleamiento y mala apariencia.

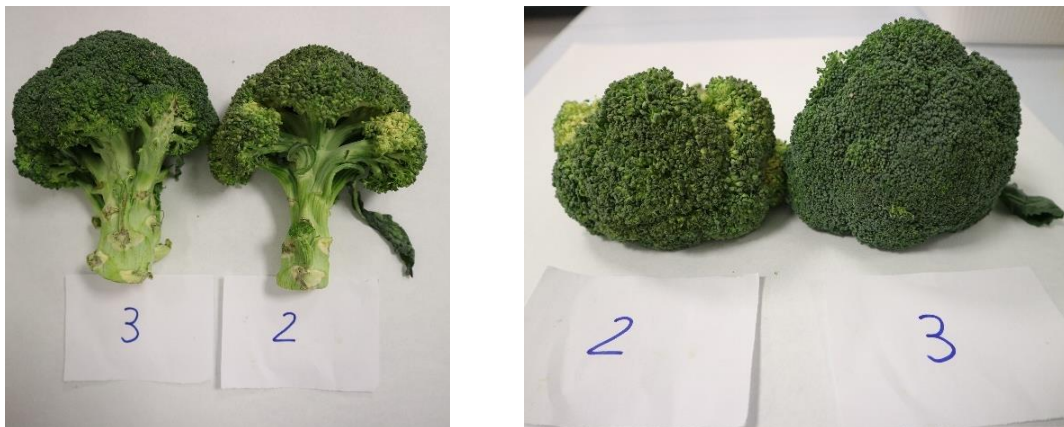


Figura 31. Comparación de pellas de brócoli almacenadas con tomate tras 21 días. La muestra número 2 proviene del tratamiento control (sin eliminación de etileno). La muestra número 3 proviene del tratamiento en el que aplicó la eliminación de etileno.

5.5. ESTUDIOS DE CAMPO

Adicionalmente a los estudios científicos realizados y comentados en los apartados anteriores, durante todo el periodo de desarrollo de este Doctorado Industrial se realizaron experiencias de aplicación de esta tecnología en diferentes ámbitos industriales, colaborando con empresas de la cadena de producción, distribución y venta final de frutas y verduras. En estas experiencias se procedió a la instalación del sistema de eliminación de etileno en cámaras de almacenamiento de productores, distribuidores y en lineales de supermercados (figura 32)

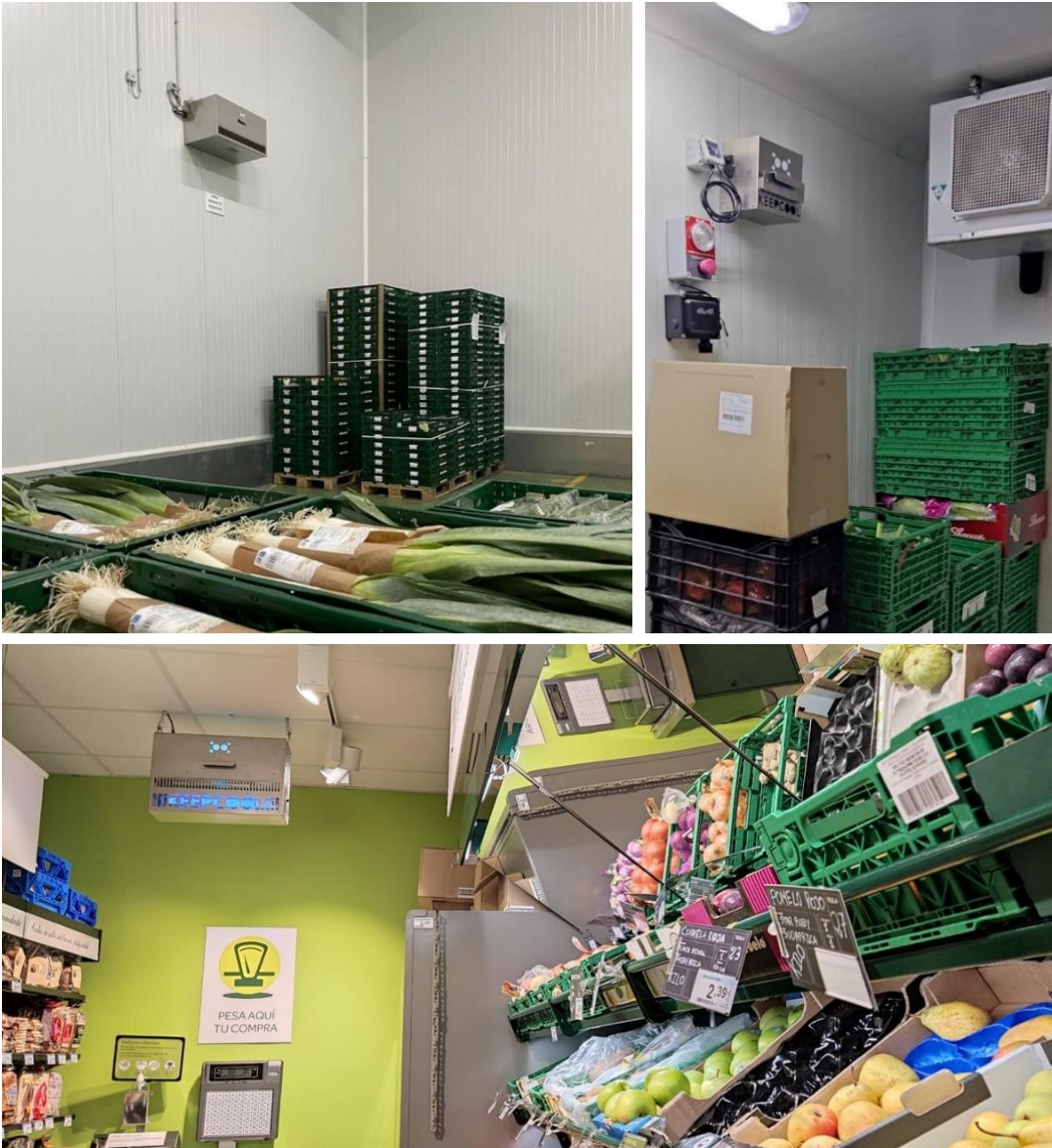


Figura 32. Instalaciones de sistemas de eliminación de etileno en cámaras de refrigeración de 2000 m³ en Catman North (izquierda), de 50 m³ en Carrefour (derecha) y en un lineal de supermercado Carrefour Express (abajo).

Se realizaron visitas periódicas para comprobar si los niveles de etileno en las atmósferas de los entornos de almacenamiento y venta se mantenían dentro de los niveles establecidos, no superando valores de 0,5 ppm (figura 33).



Figura 33. Segundas visitas para evaluación de los niveles de etileno en Catman North.

También se recogieron datos de mermas en productos vegetales proporcionados por las propias empresas colaboradoras. En centros de distribución y venta al público, como Aldi (Alemania), se registraron notables reducciones en el rechazo de productos con el sistema diseñado por KEEPCOOL. En dicho caso, la cantidad de productos catalogados como amarillos (no de calidad óptima pero comerciables) cayó en un 42 % y en un 35 % la cantidad de productos catalogados como rojos (no comerciables). Con estas acciones preventivas el supermercado Aldi pudo poner a la venta una mayor cantidad de frutas, aumentando sus beneficios económicos y reduciendo el desperdicio de alimentos en un porcentaje aproximado del 50 %. Esto afectó especialmente a frutos climatéricos con una elevada capacidad de producir etileno como son el caqui, la chirimoya, el albaricoque, el aguacate y el melocotón. También afectó notablemente a los frutos cítricos como el limón o la naranja que se almacenaban o se transportaban junto a los anteriores en formato mixto.

VI – CONCLUSIONES

VI -CONCLUSIONES

1. El sistema de eliminación de etileno, que combina un filtro de permanganato de potasio, radiación UV-C y movimiento forzado de aire, se implementó en el almacenamiento de frutos climatéricos. Con él se logró una eliminación de etileno de entre el 60 % y el 100 %, dependiendo de la temperatura de almacenamiento.
2. Por si solos, los filtros de permanganato de potasio diseñados para el transporte lograron una eliminación de entre el 50 % y el 60 % del etileno presente en el almacenamiento de los frutos refrigerados.
3. En ausencia de refrigeración, la utilización exclusiva de los filtros de permanganato de potasio permitió eliminar aproximadamente el 90% del etileno en el estudio realizado con melocotones. Como resultado, se pudo extender la vida útil de este producto en 7 días en comparación con el tratamiento de control.
4. El sistema de eliminación de etileno aplicado demostró ser efectivo en reducir la pérdida de peso y mantener la estabilidad en los valores de calibre y firmeza de los frutos almacenados con el mismo. Esto contribuyó a prolongar la vida útil de los productos y mantener su calidad.
5. La aplicación del sistema de eliminación de etileno se ha demostrado eficaz en la preservación de los parámetros de calidad asociados con los sólidos solubles, la acidez total, el pH y el índice de madurez de los frutos durante la etapa de postcosecha. Se ha observado que este sistema permite mantener el pH y la acidez en niveles similares al control, al mismo tiempo que retrasa el aumento de los contenidos de sólidos solubles e índice de madurez.

6. Los resultados revelan que el sistema de eliminación de etileno es altamente efectivo para preservar la capacidad antioxidante de los frutos, así como para mantener los niveles de ácido ascórbico y fenoles totales. Esto resalta la importancia de éste en la conservación de los compuestos bioactivos y la calidad nutricional de los productos durante su almacenamiento
7. En el análisis de compuestos volátiles se observó que los frutos tratados con el sistema de eliminación de etileno tuvieron una mayor presencia de compuestos asociados con etapas tempranas de maduración.
8. En el análisis sensorial con panel de expertos, las mejores calificaciones fueron otorgadas a aquellos frutos que fueron almacenados con el sistema de eliminación de etileno. Destacando la capacidad del mismo para preservar la calidad organoléptica de los frutos.
9. A nivel industrial, se aplicó el sistema de eliminación de etileno en diferentes empresas de toda la cadena alimentaria. Como resultado se pudieron observar significativas reducciones de mermas, aumento de aceptación por los consumidores, aumento del margen de comercialización de los productos y reducción de pérdidas económicas.

VII - LIMITACIONES Y FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

VII - LIMITACIONES Y FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

Este proyecto de Tesis Industrial ha tenido una intención clara de evitar el desperdicio de alimentos, mejorar el rendimiento del sector agrícola y poder alargar el tiempo postcosecha de los frutos climatéricos, llegando a los consumidores en un estado óptimo de maduración. Por tanto, se ha planteado, continuar testeando diferentes frutas y mejorando el sistema de eliminación de etileno. La intención final es conseguir ambientes de almacenamiento, distribución y venta al público libres de etileno.

Además, actualmente nos encontramos en el proceso de escritura de un nuevo artículo en el que se expondrán los resultados del ensayo mixto brócoli-tomate descrito en el apartado 5.4.3. Posteriormente se escribirá un artículo comparando la eliminación de etileno en frutas de hueso, especialmente en albaricoque y melocotón. Los datos de este estudio han sido mencionados anteriormente en el apartado 5.4.1.

También se ha planteado un proyecto en el que los filtros de permanganato de potasio gastados (que contienen óxido de manganeso , carbón activo, sílice pirogénica y zeolita) se empleen como fertilizantes agrícolas y como parte de la composición nutricional de los medios de cultivo *in vitro* de plantas. El objetivo principal es fomentar la economía circular y reducir los residuos aprovechando los subproductos de esta industria, en este caso los filtros gastados, minimizando la huella de carbono mientras se mejora la calidad del suelo. Los objetivos secundarios sería los siguientes:

- Determinar la concentración de compuestos relacionados con la fertilización del campo.
- Evaluar el efecto de la zeolita como retenedor de agua a nivel agrícola.
- Determinar el efecto del triturado de los filtros saturados sobre el crecimiento de vegetales.

Para lograr este fin, se colaborará con KEEPCOOL (empresa que participa en esta Tesis) para diseñar el proyecto y presentarlo al Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial (CDTI).

VIII - REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

VIII - REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Awalgaonkar G, Beaudry R, Almenar E. Ethylene-removing packaging: Basis for development and latest advances. *Compr Rev Food Sci Food Saf*. 2020;19(6):3980–4007.
2. Gaikwad KK, Singh S, Negi YS. Ethylene scavengers for active packaging of fresh food produce. *Environ Chem Lett* [Internet]. 2020;18(2):269–84. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00938-1>
3. Singh P, Wani AA, Saengerlaub S. Active packaging of food products: Recent trends. *Nutr Food Sci*. 2011;41(4):249–60.
4. Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente. “Estrategia Más alimento, menos desperdicio.” 2013;60. Available from: https://www.mapa.gob.es/es/alimentacion/temas/estrategia-mas-alimento-menos-desperdicio/Memoria de actividades_2013_tcm30-78798.pdf
5. TooGoodToGo. ¿Qué alimentos se desperdician? [Internet]. 2020. Available from: <https://toogoodto.go.es/es/movement/knowledge/que-alimentos-se-desperdician>
6. Hegnsholt E, Unnikrishnan S, Pollmann-Larsen M, Askelsdottir B, Gerard M. Tackling the 1.6-Billion-Ton Food Loss and Waste Crisis [Internet]. The Boston Consulting Group. 2018. Available from: <https://www.bcg.com/publications/2018/tackling-1.6-billion-ton-food-loss-and-waste-crisis>
7. De Laurentiis V, Corrado S, Sala S. Quantifying household waste of fresh fruit and vegetables in the EU. *Waste Manag* [Internet]. 2018;77:238–51. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.04.001>
8. Informe Semanal RTVE. Comer bien, tirar menos [Internet]. 2023. Available from: <https://www.rtve.es/play/videos/informe-semanal/comer-bien-tirar-menos/6832236/>
9. Kader A a. Tecnología postcosecha de cultivos hortofrutícolas [Internet]. Vol. 311. 2011. 584 p. Available from: <https://books.google.com/books?id=x62K8WywAt4C&pgis=1>
10. Wills RBH, Golding JB. Reduction of energy usage in postharvest horticulture through management of ethylene. *J Sci Food Agric*. 2015 May;95(7):1379–84.
11. Cara B, Giovannoni JJ. Molecular biology of ethylene during tomato fruit development and maturation. *Plant Sci*. 2008;175(1–2):106–13.
12. Mansourbahmani S, Ghareyazie B, Zarinnia V, Kalatejari S, Mohammadi RS. Study on the efficiency of ethylene scavengers on the maintenance of postharvest quality of tomato fruit. *J Food Meas Charact* [Internet]. 2018;12(2):691–701. Available from: <https://doi.org/10.1007/s11694-017-9682-3>
13. Emadpour M, Ghareyazie B, Kalaj YR, Entesari M, Bouzari N. Effect of the

- potassium permanganate coated zeolite nanoparticles on the quality characteristic and shelf life of peach and nectarine. *Int J Agric Technol*. 2015;11(6):1411–21.
14. Gavin C, Barzallo D, Vera H, Lazo R. Revisión bibliográfica: Etileno en poscosecha, tecnologías para su manejo y control. *Ecuadorian Sci J*. 2021;5(4):163–78.
 15. Alberto O, Alzate T. Hallazgos De La Biosíntesis Del Etileno En Frutas Climatéricas Y De Los Factores Que Afectan La Ruta Metabólica. *Rev Aliment hoy*. 2014;22(31):46–63.
 16. Flores F, El Yahyaoui F, de Billerbeck G, Romojaro F, Latché A, Bouzayen M, et al. Role of ethylene in the biosynthetic pathway of aliphatic ester aroma volatiles in Charentais Cantaloupe melons. *J Exp Bot [Internet]*. 2002 Feb 1;53(367):201–6. Available from: <https://doi.org/10.1093/jexbot/53.367.201>
 17. Saltveit ME. Effect of ethylene on quality of fresh fruits and vegetables. 1999;15(June 1998):279–92.
 18. Zagory D. Ethylene-removing packaging BT - Active Food Packaging. In: Rooney ML, editor. Boston, MA: Springer US; 1995. p. 38–54. Available from: https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2175-4_2
 19. Yang SF, Hoffman NE. Ethylene Biosynthesis and its Regulation in Higher Plants. *Annu Rev Plant Physiol*. 1984;35(1):155–89.
 20. Neljubow D. Über die horizontale Nutation der Stengel von Pisum Sativum und einiger anderen Pflanzen. *Bot Cent Beih*. 1901;10:128–39.
 21. Cousins HH. III. Agricultural experiments. Citrus. *Annu Rep Dep Agric Jamaica*. 1910;7.
 22. Doubt SL. The Response of Plants to Illuminating Gas. *Bot Gaz [Internet]*. 1917 Mar 1;63(3):209–24. Available from: <https://doi.org/10.1086/332006>
 23. Denny FE. Effect of Ethylene Upon Respiration of Lemons. *Bot Gaz [Internet]*. 1924 May 1;77(3):322–9. Available from: <https://doi.org/10.1086/333319>
 24. Gane R. Production of Ethylene by Some Ripening Fruits. *Nature*. 1934;134(3400):1008.
 25. Gane R. The Formation of Ethylene by Plant Tissues, and its Significance in the Ripening of Fruits. *J Pomol Hortic Sci [Internet]*. 1935 Jan 1;13(4):351–8. Available from: <https://doi.org/10.1080/03683621.1935.11513459>
 26. Crocker W, Hitchcock AE, Zimmerman PW. Similarities in the effects of ethylene and the plant auxins. *Contrib from Boyce Thompson Inst*. 1935;7:231–48.
 27. Forsyth FR, Eaves CA, Lightfoot HJ. Storage quality of McIntosh apples as affected by removal of ethylene from the storage atmosphere. *Can J Plant Sci [Internet]*. 1969 Sep 1;49(5):567–72. Available from: <https://doi.org/10.4141/cjps69-098>
 28. Southwick FW, Smock RM. Lengthening the Storage Life of Apples By Removal of Volatile Materials From the Storage Atmosphere. *Plant Physiol [Internet]*. 1943;18(4):716–7. Available from: <https://doi.org/10.1104/pp.18.4.716>

29. Scott KJ, Wills RBH, Patterson BD. Removal by ultra-violet lamp of ethylene and other hydrocarbons produced by bananas. *J Sci Food Agric* [Internet]. 1971 Sep 1;22(9):496–7. Available from: <https://doi.org/10.1002/jsfa.2740220916>
30. Wei H, Seidi F, Zhang T, Jin Y, Xiao H. Ethylene scavengers for the preservation of fruits and vegetables: A review. *Food Chem* [Internet]. 2021 Feb;337:127750. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814620316125>
31. Álvarez-Hernández MH, Martínez-Hernández GB, Avalos-Belmontes F, Rodríguez-Hernández AM, Castillo-Campohermoso MA, Artés-Hernández F. An Innovative Ethylene Scrubber Made of Potassium Permanganate Loaded on a Protonated Montmorillonite: a Case Study on Blueberries. *Food Bioprocess Technol* [Internet]. 2019;12(3):524–38. Available from: <https://doi.org/10.1007/s11947-018-2224-0>
32. Muzzaffar S, Bhat MM, Wani TA, Wani IA, Masoodi FA. Postharvest Biology and Technology of Apricot BT - Postharvest Biology and Technology of Temperate Fruits. In: Mir SA, Shah MA, Mir MM, editors. Cham: Springer International Publishing; 2018. p. 201–22. Available from: https://doi.org/10.1007/978-3-319-76843-4_8
33. Oliveira-Bouzas V, Pita-Calvo C, Lourdes Vázquez-Odériz M, Ángeles Romero-Rodríguez M. Evaluation of a modified atmosphere packaging system in pallets to extend the shelf-life of the stored tomato at cooling temperature. *Food Chem* [Internet]. 2021;364:130309. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814621013157>
34. Keller N, Ducamp M-N, Robert D, Keller V. Ethylene Removal and Fresh Product Storage: A Challenge at the Frontiers of Chemistry. Toward an Approach by Photocatalytic Oxidation. *Chem Rev* [Internet]. 2013 Jul 10;113(7):5029–70. Available from: <https://doi.org/10.1021/cr900398v>
35. Álvarez-Hernández MH, Martínez-Hernández GB, Avalos-Belmontes F, Castillo-Campohermoso MA, Contreras-Esquivel JC, Artés-Hernández F. Potassium Permanganate-Based Ethylene Scavengers for Fresh Horticultural Produce as an Active Packaging. *Food Eng Rev* [Internet]. 2019;11(3):159–83. Available from: <https://doi.org/10.1007/s12393-019-09193-0>
36. Iqbal N, Nazar R, Khan MIR, Khan NA. Variation in photosynthesis and growth of mustard cultivars: Role of ethylene sensitivity. *Sci Hortic (Amsterdam)*. 2012;135:1–6.
37. Abeles FB, Morgan PW, Saltveit ME. CHAPTER 3 - The Biosynthesis of Ethylene. In: Abeles FB, Morgan PW, Saltveit ME, editors. *Ethylene in Plant Development* (Second Edition). New York: Academic Press; 1992. p. 26–55. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080916286500096>
38. Bleeker AB, Kende H. Ethylene: A Gaseous Signal Molecule in Plants. *Annu Rev Cell Dev Biol* [Internet]. 2000 Nov 1;16(1):1–18. Available from: <https://doi.org/10.1146/annurev.cellbio.16.1.1>
39. Sadeghi K, Lee Y, Seo J. Ethylene Scavenging Systems in Packaging of Fresh Produce: A Review. *Food Rev Int* [Internet]. 2021 Feb 17;37(2):155–76.

- Available from: <https://doi.org/10.1080/87559129.2019.1695836>
40. Lieberman M, Kunishi A. Stimulation of ethylene production in apple tissue slices by methionine. *Plant Physiol.* 1966 Mar;41(3):376–82.
 41. Bradford KJ. Shang Fa Yang: Pioneer in plant ethylene biochemistry. *Plant Sci* [Internet]. 2008;175(1):2–7. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016894520800006X>
 42. Zhang TC. Ethylene Biosynthesis and Signal Pathway Model [Internet]. Vol. 23, *Chinese Bulletin of Botany.* 2006. p. 519–30. Available from: <https://www.chinbullbotany.com>
 43. Li J-F, Qu L-H, Li N. Tyr152 plays a central role in the catalysis of 1-aminocyclopropane-1-carboxylate synthase. *J Exp Bot.* 2005 Aug;56(418):2203–10.
 44. Ravanel S, Gakière B, Job D, Douce R. The specific features of methionine biosynthesis and metabolism in plants. *Proc Natl Acad Sci U S A.* 1998 Jun;95(13):7805–12.
 45. Pretel M, Serrano M, Amoros A, Romojaro F. Ripening and ethylene biosynthesis in controlled atmosphere stored apricots. *Eur Food Res Technol.* 1999 Jul 1;209:130–4.
 46. Yamagami T, Tsuchisaka A, Yamada K, Haddon WF, Harden LA, Theologis A. Biochemical diversity among the 1-amino-cyclopropane-1-carboxylate synthase isozymes encoded by the Arabidopsis gene family. *J Biol Chem.* 2003 Dec;278(49):49102–12.
 47. De Paepe A, Van Der Straeten D. Ethylene Biosynthesis and Signaling: An Overview. In: Litwack G, editor. *Plant Hormones* [Internet]. Academic Press; 2005. p. 399–430. (Vitamins & Hormones; vol. 72). Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0083672905720112>
 48. Chung M-C, Chou S-J, Kuang L-Y, Chang Y-Y, Yang SF. Subcellular localization of 1-aminocyclopropane-1-carboxylic acid oxidase in apple fruit. *Plant Cell Physiol.* 2002 May;43(5):549–54.
 49. Kawai Y, Ono E, Mizutani M. Evolution and diversity of the 2-oxoglutarate-dependent dioxygenase superfamily in plants. *Plant J.* 2014 Apr;78(2):328–43.
 50. Van de Poel B, Van Der Straeten D. 1-aminocyclopropane-1-carboxylic acid (ACC) in plants: more than just the precursor of ethylene! *Front Plant Sci.* 2014;5:640.
 51. Hudgins JW, Ralph SG, Franceschi VR, Bohlmann J. Ethylene in induced conifer defense: cDNA cloning, protein expression, and cellular and subcellular localization of 1-aminocyclopropane-1-carboxylate oxidase in resin duct and phenolic parenchyma cells. *Planta.* 2006 Sep;224(4):865–77.
 52. Pattyn J, Vaughan-Hirsch J, van de Poel B. The regulation of ethylene biosynthesis: a complex multilevel control circuitry. *NEW Phytol.* 2021;229(2):770–82.
 53. Argueso CT, Hansen M, Kieber JJ. Regulation of ethylene biosynthesis. *J Plant Growth Regul.* 2007;26(2):92–105.
 54. Lara I, Vendrell M. Cold-induced ethylene biosynthesis is differentially

- regulated in peel and pulp tissues of 'Granny Smith' apple fruit. *Postharvest Biol Technol.* 2003 Jul 29;29:109–19.
55. Binder BM. Ethylene signaling in plants. *J Biol Chem.* 2020 May;295(22):7710–25.
56. Javid E, Corpas Iguarán E, Alberto O, Alzate T. HALLAZGOS DE LA BIOSÍNTESIS DEL ETILENO EN FRUTAS CLIMATÉRICAS Y DE LOS FACTORES QUE AFECTAN LA RUTA METABÓLICA. *Aliment Hoy.* 2014 Jan 1;22:46–63.
57. Stearns JC, Glick BR. Transgenic plants with altered ethylene biosynthesis or perception. *Biotechnol Adv.* 2003 May;21(3):193–210.
58. Ju C, Yoon GM, Shemansky JM, Lin DY, Ying ZI, Chang J, et al. CTR1 phosphorylates the central regulator EIN2 to control ethylene hormone signaling from the ER membrane to the nucleus in *Arabidopsis*. *Proc Natl Acad Sci [Internet].* 2012 Nov 20;109(47):19486–91. Available from: <https://doi.org/10.1073/pnas.1214848109>
59. Qiao H, Shen Z, Huang SC, Schmitz RJ, Urich MA, Briggs SP, et al. Processing and Subcellular Trafficking of ER-Tethered EIN2 Control Response to Ethylene Gas. *Science (80-) [Internet].* 2012 Oct 19;338(6105):390–3. Available from: <https://doi.org/10.1126/science.1225974>
60. Merchante C, Brumos J, Yun J, Hu Q, Spencer KR, Enríquez P, et al. Gene-specific translation regulation mediated by the hormone-signaling molecule EIN2. *Cell.* 2015 Oct;163(3):684–97.
61. Binder BM, Mortimore LA, Stepanova AN, Ecker JR, Bleecker AB. Short-Term Growth Responses to Ethylene in *Arabidopsis* Seedlings Are EIN3/EIL1 Independent. *Plant Physiol [Internet].* 2004 Oct 1;136(2):2921–7. Available from: <https://doi.org/10.1104/pp.104.050393>
62. Chang KN, Zhong S, Weirauch MT, Hon G, Pelizzola M, Li H, et al. Temporal transcriptional response to ethylene gas drives growth hormone cross-regulation in *Arabidopsis*. *Elife.* 2013 Jun;2:e00675.
63. Gao R, Stock AM. Biological insights from structures of two-component proteins. *Annu Rev Microbiol.* 2009;63:133–54.
64. Kehoe DM, Grossman AR. Similarity of a chromatic adaptation sensor to phytochrome and ethylene receptors. *Science.* 1996 Sep;273(5280):1409–12.
65. Martin W, Rujan T, Richly E, Hansen A, Cornelsen S, Lins T, et al. Evolutionary analysis of *Arabidopsis*, cyanobacterial, and chloroplast genomes reveals plastid phylogeny and thousands of cyanobacterial genes in the nucleus. *Proc Natl Acad Sci U S A.* 2002 Sep;99(19):12246–51.
66. Mount SM, Chang C. Evidence for a plastid origin of plant ethylene receptor genes. *Plant Physiol.* 2002 Sep;130(1):10–4.
67. Timmis JN, Ayliffe MA, Huang CY, Martin W. Endosymbiotic gene transfer: organelle genomes forge eukaryotic chromosomes. *Nat Rev Genet.* 2004 Feb;5(2):123–35.
68. Schaller GE, Shiu S-H, Armitage JP. Two-component systems and their co-option for eukaryotic signal transduction. *Curr Biol.* 2011 May;21(9):R320–30.

69. Hérivaux A, Dugé de Bernonville T, Roux C, Clastre M, Courdavault V, Gastebois A, et al. The Identification of Phytohormone Receptor Homologs in Early Diverging Fungi Suggests a Role for Plant Sensing in Land Colonization by Fungi. *MBio*. 2017 Jan;8(1).
70. Rivarola M, McClellan CA, Resnick JS, Chang C. ETR1-specific mutations distinguish ETR1 from other Arabidopsis ethylene receptors as revealed by genetic interaction with RTE1. *Plant Physiol*. 2009 Jun;150(2):547–51.
71. Rodríguez FI, Esch JJ, Hall AE, Binder BM, Schaller GE, Bleecker AB. A copper cofactor for the ethylene receptor ETR1 from Arabidopsis. *Science*. 1999 Feb;283(5404):996–8.
72. Lacey RF, Binder BM. Ethylene Regulates the Physiology of the Cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803 via an Ethylene Receptor. *Plant Physiol*. 2016 Aug;171(4):2798–809.
73. Allen CJ, Lacey RF, Binder Bickford AB, Beshears CP, Gilmartin CJ, Binder BM. Cyanobacteria Respond to Low Levels of Ethylene. *Front Plant Sci*. 2019;10:950.
74. Evans DE, Bengochea T, Cairns AJ, Dodds JH, Hall MA. Studies on ethylene binding by cell-free preparations from cotyledons of *Phaseolus vulgaris* L.: subcellular localization. *Plant Cell Environ* [Internet]. 1982 Feb 1;5(1):101–7. Available from: <https://doi.org/10.1111/1365-3040.ep11588010>
75. Evans DE, Dodds JH, Lloyd PC, Apgwynn I, Hall MA. A study of the subcellular localisation of an ethylene binding site in developing cotyledons of *Phaseolus vulgaris* L. by high resolution autoradiography. *Planta*. 1982 Mar;154(1):48–52.
76. Chen Y-F, Randlett MD, Findell JL, Schaller GE. Localization of the ethylene receptor ETR1 to the endoplasmic reticulum of Arabidopsis. *J Biol Chem*. 2002 May;277(22):19861–6.
77. Chen Y-F, Shakeel SN, Bowers J, Zhao X-C, Etheridge N, Schaller GE. Ligand-induced degradation of the ethylene receptor ETR2 through a proteasome-dependent pathway in Arabidopsis. *J Biol Chem*. 2007 Aug;282(34):24752–8.
78. Ma B, Cui M-L, Sun H-J, Takada K, Mori H, Kamada H, et al. Subcellular localization and membrane topology of the melon ethylene receptor CmERS1. *Plant Physiol*. 2006 Jun;141(2):587–97.
79. Zhong S, Lin Z, Grierson D. Tomato ethylene receptor-CTR interactions: visualization of NEVER-RIPE interactions with multiple CTRs at the endoplasmic reticulum. *J Exp Bot*. 2008;59(4):965–72.
80. Dong C-H, Rivarola M, Resnick JS, Maggin BD, Chang C. Subcellular colocalization of Arabidopsis RTE1 and ETR1 supports a regulatory role for RTE1 in ETR1 ethylene signaling. *Plant J*. 2008 Jan;53(2):275–86.
81. Grefen C, Städele K, Růzicka K, Obrdlik P, Harter K, Horák J. Subcellular localization and in vivo interactions of the Arabidopsis thaliana ethylene receptor family members. *Mol Plant*. 2008 Mar;1(2):308–20.
82. Bleecker AB, Estelle MA, Somerville C, Kende H. Insensitivity to Ethylene Conferred by a Dominant Mutation in Arabidopsis thaliana. *Science*. 1988 Aug;241(4869):1086–9.

83. Chang C, Kwok SF, Bleecker AB, Meyerowitz EM. Arabidopsis ethylene-response gene ETR1: similarity of product to two-component regulators. *Science*. 1993 Oct;262(5133):539–44.
84. Hua J, Chang C, Sun Q, Meyerowitz EM. Ethylene insensitivity conferred by Arabidopsis ERS gene. *Science*. 1995 Sep;269(5231):1712–4.
85. Hua J, Sakai H, Nourizadeh S, Chen QG, Bleecker AB, Ecker JR, et al. EIN4 and ERS2 are members of the putative ethylene receptor gene family in Arabidopsis. *Plant Cell*. 1998 Aug;10(8):1321–32.
86. Schaller GE, Bleecker AB. Ethylene-binding sites generated in yeast expressing the Arabidopsis ETR1 gene. *Science*. 1995 Dec;270(5243):1809–11.
87. Giovannoni JJ. Genetic regulation of fruit development and ripening. *Plant Cell*. 2004;16 Suppl(Suppl):S170-80.
88. Carrari F, Fernie AR. Metabolic regulation underlying tomato fruit development. *J Exp Bot*. 2006;57(9):1883–97.
89. Cherian S, Figueroa CR, Nair H. “Movers and shakers” in the regulation of fruit ripening: a cross-dissection of climacteric versus non-climacteric fruit. *J Exp Bot*. 2014 Sep;65(17):4705–22.
90. Liu M, Pirrello J, Chervin C, Roustan J-P, Bouzayen M. Ethylene Control of Fruit Ripening: Revisiting the Complex Network of Transcriptional Regulation. *Plant Physiol*. 2015 Dec;169(4):2380–90.
91. Leng P, Yuan B, Guo Y. The role of abscisic acid in fruit ripening and responses to abiotic stress. *J Exp Bot* [Internet]. 2014 Aug 1;65(16):4577–88. Available from: <https://doi.org/10.1093/jxb/eru204>
92. Serrano M, Martínez-Madrid MC, Romojaro F. Ethylene Biosynthesis and Polyamine and ABA Levels in Cut Carnations Treated with Aminotriazole. *J Am Soc Hortic Sci* [Internet]. 1999;124(1):81–5. Available from: <https://journals.ashs.org/jashs/view/journals/jashs/124/1/article-p81.xml>
93. Symons GM, Chua Y-J, Ross JJ, Quittenden LJ, Davies NW, Reid JB. Hormonal changes during non-climacteric ripening in strawberry. *J Exp Bot*. 2012 Aug;63(13):4741–50.
94. Liao X, Li M, Liu B, Yan M, Yu X, Zi H, et al. Interlinked regulatory loops of ABA catabolism and biosynthesis coordinate fruit growth and ripening in woodland strawberry. *Proc Natl Acad Sci U S A*. 2018;115:E11542–50.
95. Forlani S, Masiero S, Mizzotti C. Fruit ripening: the role of hormones, cell wall modifications, and their relationship with pathogens. *J Exp Bot*. 2019 Jun;70(11):2993–3006.
96. Sdiri S, Navarro P, Monterde A, Benabda J, Salvador A. New degreening treatments to improve the quality of citrus fruit combining different periods with and without ethylene exposure. *Postharvest Biol Technol*. 2012 Jan 31;63:25–32.
97. Mathooko FM, Kubo Y, Inaba A, Nakamura R. Characterization of the regulation of ethylene biosynthesis in tomato fruit by carbon dioxide and diazocyclopentadiene. *Postharvest Biol Technol*. 1995;5(3):221–33.
98. Asif MH, Pathak N, Solomos T, Trivedi PK. Effect of low oxygen, temperature and 1-methylcyclopropene on the expression of genes

- regulating ethylene biosynthesis and perception during ripening in apple. *South African J Bot* [Internet]. 2009;75(1):137–44. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254629908002834>
99. Zhang WQ, Hu YX, Liu J, Wang H, Wei JH, Sun PD, et al. Progress of ethylene action mechanism and its application on plant type formation in crops. *SAUDI J Biol Sci*. 2020;27(6):1667–73.
 100. Yang Y, Zheng Y, Liu C, Chen L, Ma J, Sheng J, et al. Inhibition of nitric oxide synthesis delayed mature-green tomato fruits ripening induced by inhibition of ethylene. *Sci Hortic (Amsterdam)*. 2016 Nov 1;211:95–101.
 101. Serna-Escolano V, Gimenez MJ, Garcia-Pastor ME, Dobon-Suarez A, Pardo-Pina S, Zapata PJ. Effects of Degreening Treatment on Quality and Shelf-Life of Organic Lemons. *AGRONOMY-BASEL*. 2022;12(2).
 102. Li Y, Golding JB, Arcot J, Wills RBH. Continuous exposure to ethylene in the storage environment adversely affects “Afourer” mandarin fruit quality. *Food Chem*. 2018 Mar;242:585–90.
 103. Li S-J, Xie X-L, Liu S-C, Chen K-S, Yin X-R. Auto- and mutual-regulation between two CitERFs contribute to ethylene-induced citrus fruit degreening. *Food Chem*. 2019 Nov;299:125163.
 104. Vilela C, Kurek M, Hayouka Z, Röcker B, Yildirim S, Antunes MDC, et al. A concise guide to active agents for active food packaging. *Trends Food Sci Technol* [Internet]. 2018;80:212–22. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224418302760>
 105. Pathak N, Caleb OJ, Geyer M, Herppich WB, Rauh C, Mahajan P V. Photocatalytic and Photochemical Oxidation of Ethylene: Potential for Storage of Fresh Produce—a Review. *Food Bioprocess Technol* [Internet]. 2017;10(6):982–1001. Available from: <https://doi.org/10.1007/s11947-017-1889-0>
 106. Pathak N. Photocatalysis and vacuum ultraviolet light photolysis as ethylene removal techniques for potential application in fruit storage [Internet]. Technische Universität Berlin. [Berlin]: Technische Universität Berlin; 2019. Available from: <http://dx.doi.org/10.14279/depositonce-8313>
 107. Janjarasskul T, Suppakul P. Active and intelligent packaging: The indication of quality and safety. *Crit Rev Food Sci Nutr*. 2018 Mar;58(5):808–31.
 108. Baswal AK, Ramezani A. 1-methylcyclopropene potentials in maintaining the postharvest quality of fruits, vegetables, and ornamentals: A review. *J FOOD Process Preserv*. 2021;45(1).
 109. Watkins C. 1-Methylcyclopropene (1-MCP) based technologies for storage and shelf life extension. *Int J Postharvest Technol Innov*. 2006 Jan 1;1.
 110. Tsantili E, Gapper NE, Arquiza JMRA, Whitaker BD, Watkins CB. Ethylene and α -Farnesene Metabolism in Green and Red Skin of Three Apple Cultivars in Response to 1-Methylcyclopropene (1-MCP) Treatment. *J Agric Food Chem* [Internet]. 2007 Jun 1;55(13):5267–76. Available from: <https://doi.org/10.1021/jf063775l>
 111. Yarılgaç T, Kadim H, Ozturk B. Role of maturity stages and modified-atmosphere packaging on the quality attributes of cornelian cherry fruits (*Cornus mas L.*) throughout shelf life. *J Sci Food Agric* [Internet]. 2019 Jan

- 15;99(1):421–8. Available from: <https://doi.org/10.1002/jsfa.9203>
112. Awalgaonkar GS. Development of Active Packaging Trays with Ethylene Removing Capacity [Internet]. Michigan State University. Packaging; 2018. Available from: <https://books.google.es/books?id=VZtEwAEACAAJ>
113. Guillén F, Castillo S, Zapata PJ, Martínez-Romero D, Serrano M, Valero D. Efficacy of 1-MCP treatment in tomato fruit. 1. Duration and concentration of 1-MCP treatment to gain an effective delay of postharvest ripening. *Postharvest Biol Technol.* 2007;43(1):23–7.
114. Charoenchongsuk N, Matsumoto D, Itai A, Murayama H. Ripening Characteristics and Pigment Changes in Russeted Pear Fruit in Response to Ethylene and 1-MCP. *HORTICULTURAE.* 2018;4(3).
115. Taye AM, Tilahun S, Seo MH, Park DS, Jeong CS. Effects of 1-MCP on Quality and Storability of Cherry Tomato (*Solanum lycopersicum* L.). Vol. 5, *Horticulturae.* 2019.
116. Xu F, Liu S, Liu Y, Xu J, Liu T, Dong S. Effectiveness of lysozyme coatings and 1-MCP treatments on storage and preservation of kiwifruit. *Food Chem* [Internet]. 2019;288:201–7. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030881461930490X>
117. Pongprasert N, Srilaong V, Kaewsukseang S. 1-MCP micro-bubbles delaying postharvest ripening of “Khai” banana. Roberts RE, LayYee M, Nguyen DD, editors. Vol. 1213, III ASIA PACIFIC SYMPOSIUM ON POSTHARVEST RESEARCH, EDUCATION AND EXTENSION: APS2014. 2018. p. 245–50.
118. Manenoi A, Bayogan ER V, Thumdee S, Paull RE. Utility of 1-methylcyclopropene as a papaya postharvest treatment. *POSTHARVEST Biol Technol.* 2007;44(1):55–62.
119. Wang J, Allan AC, Wang WQ, Yin XR. The effects of salicylic acid on quality control of horticultural commodities. *NEW Zeal J Crop Horti Sci.* 2022;50(2–3):99–117.
120. Sayyari M, Babalar M, Kalantari S, Serrano M, Valero D. Effect of salicylic acid treatment on reducing chilling injury in stored pomegranates. *Postharvest Biol Technol.* 2009 Sep 1;53:152–4.
121. Babalar M, Asghari M, Talaei A, Khosroshahi A. Effect of pre- and postharvest salicylic acid treatment on ethylene production, fungal decay and overall quality of Selva strawberry fruit. *Food Chem.* 2007 Dec 31;105:449–53.
122. Asghari M, Aghdam MS. Impact of salicylic acid on post-harvest physiology of horticultural crops. *TRENDS FOOD Sci Technol.* 2010;21(10):502–9.
123. Leslie CA, Romani RJ. Inhibition of ethylene biosynthesis by salicylic Acid. *Plant Physiol.* 1988 Nov;88(3):833–7.
124. Srivastava MK, Dwivedi UN. Delayed ripening of banana fruit by salicylic acid. *Plant Sci* [Internet]. 2000;158(1):87–96. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168945200003046>
125. Babalar M, Asghari M, Talaei A, Khosroshahi A. Effect of pre- and postharvest salicylic acid treatment on ethylene production, fungal decay and overall quality of Selva strawberry fruit. *Food Chem.* 2007 Dec;105:449–

- 53.
126. Elmenofy HM, Okba SK, Salama AM, Alam-Eldein SM. Yield, Fruit Quality, and Storability of “Canino” Apricot in Response to Aminoethoxyvinylglycine, Salicylic Acid, and Chitosan. *PLANTS-BASEL*. 2021;10(9).
 127. Gong D, Bi Y, Li Y, Wang Y, Prusky D, Alkan N. Preharvest Elicitors Spray Improves Antioxidant Activity, Alleviates Chilling Injury, and Maintains Quality in Harvested Fruit. Vol. 8, *Horticulturae*. 2022.
 128. Johnson DS, Colgan R. Low ethylene controlled atmosphere induces adverse effects on the quality of ‘Cox’s Orange Pippin’ apples treated with aminoethoxyvinylglycine during fruit development. *Postharvest Biol Technol*. 2003 Jan 31;27:59–68.
 129. Balaguera-López H, Salamanca-Gutiérrez F, García J, Herrera A. Ethylene and maturation retardants in the postharvest of perishable horticultural products. A review. 2014 Dec 1;8:302–13.
 130. Capitani G, Tschopp M, Eliot AC, Kirsch JF, Grütter MG. Structure of ACC synthase inactivated by the mechanism-based inhibitor 1-vinylglycine. *FEBS Lett* [Internet]. 2005;579(11):2458–62. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014579305003947>
 131. Saltveit ME. Aminoethoxyvinylglycine (AVG) reduces ethylene and protein biosynthesis in excised discs of mature-green tomato pericarp tissue. *Postharvest Biol Technol* [Internet]. 2005;35(2):183–90. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925521404001875>
 132. Ozturk B, Kucuker E, Yıldız K, Celik SM. Changes of Bioactive Compounds and Ethylene Production of Japanese Plums Treated with Pre-Harvest Aminoethoxyvinylglycine. *Int J Food Prop* [Internet]. 2015 Oct 3;18(10):2165–86. Available from: <https://doi.org/10.1080/10942912.2014.966387>
 133. Ozturk B, Uzun S, Karakaya O. Combined effects of aminoethoxyvinylglycine and MAP on the fruit quality of kiwifruit during cold storage and shelf life. *Sci Hortic (Amsterdam)*. 2019;251:209–14.
 134. Yuan R, Carbaugh DH. Effects of NAA, AVG, and 1-MCP on Ethylene Biosynthesis, Preharvest Fruit Drop, Fruit Maturity, and Quality of ‘Golden Supreme’ and ‘Golden Delicious’ Apples. *HortScience horts* [Internet]. 2007;42(1):101–5. Available from: <https://journals.ashs.org/hortsci/view/journals/hortsci/42/1/article-p101.xml>
 135. Muñoz-Robredo P, Rubio P, Infante R, Campos-Vargas R, Manríquez D, González-Agüero M, et al. Ethylene biosynthesis in apricot: Identification of a ripening-related 1-aminocyclopropane-1-carboxylic acid synthase (ACS) gene. *Postharvest Biol Technol* [Internet]. 2012;63(1):85–90. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925521411002018>
 136. Xie X, Einhorn T, Wang Y. Inhibition of Ethylene Biosynthesis and Associated Gene Expression by Aminoethoxyvinylglycine and 1-Methylcyclopropene and Their Consequences on Eating Quality and Internal Browning of ‘Starkrimson’ Pears. *J Am Soc Hortic Sci J Amer Soc Hort Sci* [Internet]. 2015;140(6):587–96. Available from:

- <https://journals.ashs.org/jashs/view/journals/jashs/140/6/article-p587.xml>
137. Kim YT, Ha STT, Chun I, In BC. Inhibition of Ethylene Binding and Biosynthesis Maintains Fruit Quality of “Formosa” Plums during Postharvest Storage. *Hortic Sci Technol*. 2021;39(3):368–78.
 138. Win NM, Yoo J, Lwin HP, Lee EJ, Kang IK, Lee J. Effects of 1-methylcyclopropene and aminoethoxyvinylglycine treatments on fruit quality and antioxidant metabolites in cold-stored “Sangjudungsi” persimmons. *Hortic Environ Biotechnol*. 2021;62(6):891–905.
 139. Salazar NA, Molina-Corral FJ, Aguilar G, Otero A, Sepulveda DR, Olivás G. Volatile production by ‘Golden Delicious’ apples is affected by preharvest application of aminoethoxyvinylglycine. *Sci Hortic (Amsterdam)*. 2011 Sep 1;130:436–44.
 140. Romani R, Labavitch J, Yamashita T, Hess B, Rae H. Preharvest AVG Treatment of ‘Bartlett’ Pear Fruits: Effects on Ripening, Color Change, and Volatiles. *J Am Soc Hortic Sci* [Internet]. 1983;108(6):1046–9. Available from: <https://journals.ashs.org/jashs/view/journals/jashs/108/6/article-p1046.xml>
 141. López P, Neisa DP, Bacca C, Flórez VJ. Evaluación de preservantes florales en la poscosecha de tres variedades de clavel estándar. *Agron Colomb* [Internet]. 2008 Jan 1;26(1 SE-POSTHARVEST PHYSIOLOGY AND TECHNOLOGY):116–26. Available from: <https://revistas.unal.edu.co/index.php/agrocol/article/view/13925>
 142. Martínez-Romero D, Bailén G, Serrano M, Guillén F, Valverde JM, Zapata P, et al. Tools to maintain postharvest fruit and vegetable quality through the inhibition of ethylene action: A review. *Crit Rev Food Sci Nutr*. 2007;47(6):543–60.
 143. Stabyl G, Basel R, Reid M, Dodge L. Efficacies of Commercial Anti ethylene Products for Fresh Cut Flowers. *Horttechnology*. 1993 Apr 1;3.
 144. Bulantseva EA, Nguyen TT, Ruzhitsky AO, Protsenko MA, Korableva NP. The effect of ethylene biosynthesis regulators on metabolic processes in the banana fruits in various physiological states. *Appl Biochem Microbiol*. 2009;45(1):93–6.
 145. Lima PCC, Santos MND, Guimaraes MED, de Araujo NO, Krause MR, Finger FL. Ethylene and its inhibitors affect the quality of processed sweet potatoes. *FOOD Sci Technol*. 2021;41(4):825–32.
 146. Kovaleva L V, Zakharova E V, Timofeeva G V, Andreev IM, Golivanov YY, Bogoutdinova LR, et al. Aminoxyacetic acid (AOA), inhibitor of 1-aminocyclopropane-1-carboxylic acid (ACC) synthesis, suppresses self-incompatibility-induced programmed cell death in self-incompatible *Petunia hybrida* L. pollen tubes. *Protoplasma*. 2020;257(1):213–27.
 147. Instituto Latinoamericano de la Comunicación Educativa. ¿Que es una zeolita? [Internet]. Available from: http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/55/htm/sec_3.html
 148. Patdhanagul N, Rangsrivatananon K, Siriwong K, Hengrasmee S. Combined modification of zeolite NaY by phenyl trimethyl ammonium bromide and potassium for ethylene gas adsorption. *Microporous*

- Mesoporous Mater [Internet]. 2012;153:30–4. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181111005920>
149. Coloma A, Rodríguez F, Bruna J, Guarda A, Galotto M. Development of an active film with natural zeolite as ethylene scavenger. *J Chil Chem Soc*. 2014 Jul 1;59:2409–14.
150. Erdoğan B, Sakızcı M, Yörükoğulları E. Characterization and ethylene adsorption of natural and modified clinoptilolites. *Appl Surf Sci* [Internet]. 2008;254(8):2450–7. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433207013694>
151. Patdhanagul N, Srithanratana T, Rangsrwatananon K, Hengrasmee S. Ethylene adsorption on cationic surfactant modified zeolite NaY. *Microporous Mesoporous Mater* [Internet]. 2010;131(1):97–102. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138718110900571X>
152. de Bruijn J, Gomez A, Loyola C, Melin P, Solar V, Abreu N, et al. Use of a Copper- and Zinc-Modified Natural Zeolite to Improve Ethylene Removal and Postharvest Quality of Tomato Fruit. *CRYSTALS*. 2020;10(6).
153. Mariah MA, Vonnie JM, Erna KH, Nur' Aqilah NM, Huda N, Abdul Wahab R, et al. The Emergence and Impact of Ethylene Scavengers Techniques in Delaying the Ripening of Fruits and Vegetables. Vol. 12, *Membranes*. 2022.
154. Álvarez-Hernández MH, Artés-Hernández F, Ávalos-Belmontes F, Castillo-Campohermoso MA, Contreras-Esquivel JC, Ventura-Sobrevilla JM, et al. Current Scenario of Adsorbent Materials Used in Ethylene Scavenging Systems to Extend Fruit and Vegetable Postharvest Life. *Food Bioprocess Technol* [Internet]. 2018;11(3):511–25. Available from: <https://doi.org/10.1007/s11947-018-2076-7>
155. Carbotecnia. ¿Qué es el carbón activado y para qué sirve? [Internet]. 2023. Available from: <https://www.carbotecnia.info/aprendizaje/carbon-activado/que-es-carbon-activado/>
156. Bailén G., Guillén F., Castillo S., J. ZP, M. S, Valero D., et al. Use of a palladium catalyst to improve the capacity of activated carbon to absorb ethylene, and its effect on tomato ripening. *Spanish J Agric Res* [Internet]. 2013;5(4):579–86. Available from: <https://revistas.inia.es/index.php/sjar/article/view/5359>
157. Jaimun R, Sangsuwan J. Efficacy of chitosan-coated paper incorporated with vanillin and ethylene adsorbents on the control of anthracnose and the quality of Nam Dok Mai mango fruit. *Packag Technol Sci*. 2019;32(8):383–94.
158. Kuppler RJ, Timmons DJ, Fang Q-R, Li J-R, Makal TA, Young MD, et al. Potential applications of metal-organic frameworks. *Coord Chem Rev* [Internet]. 2009;253(23):3042–66. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854509001271>
159. Li J-R, Sculley J, Zhou H-C. Metal–Organic Frameworks for Separations. *Chem Rev* [Internet]. 2012 Feb 8;112(2):869–932. Available from: <https://doi.org/10.1021/cr200190s>
160. Chopra S, Dhumal S, Abeli P, Beaudry R, Almenar E. Metal-organic frameworks have utility in adsorption and release of ethylene and 1-methylcyclopropene in fresh produce packaging. *Postharvest Biol Technol*

- [Internet]. 2017;130:48–55. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925521417300947>
161. Shorter AJ, Scott KJ, Ward G, Best DJ. Effect of ethylene absorption on the storage of Granny Smith apples held in polyethylene bags. *Postharvest Biol Technol* [Internet]. 1992;1(3):189–94. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0925521492900016>
162. Álvarez-Hernández MH, Martínez-Hernández GB, Avalos-Belmontes F, Miranda-Molina FD, Artés-Hernández F. Postharvest quality retention of apricots by using a novel sepiolite-loaded potassium permanganate ethylene scavenger. *Postharvest Biol Technol* [Internet]. 2020 Feb;160:111061. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925521419308105>
163. Mujtaba A, Masud T, Butt SJ, Qazalbash M, Fareed W, Shahid A. Potential role of calcium chloride, potassium permanganate and boric acid on quality maintenance of tomato cv. Rio grandis at ambient temperature. *Int J Biosci*. 2014;5:9–20.
164. Alonso-Salinas R, López-Miranda S, Pérez-López AJ, Noguera-Artiaga L, Carbonell-Barrachina AA, Núñez-Delicado E, et al. Novel combination of ethylene oxidisers to delay losses on postharvest quality, volatile compounds and sensorial analysis of tomato fruit. *LWT* [Internet]. 2022;170:114054. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643822009896>
165. Scott KJ, Wills RBH. Reduction of brown heart in pears by absorption of ethylene from the storage atmosphere. *Aust J Exp Agric* [Internet]. 1974;14(67):266–8. Available from: <https://doi.org/10.1071/EA9740266>
166. Alonso-Salinas R, Acosta-Motos JR, Pérez-López AJ, Noguera-Artiaga L, Núñez-Delicado E, Burló F, et al. Effect of Combination of KMnO₄ Oxidation and UV-C Radiation on Postharvest Quality of Refrigerated Pears cv. ‘Ercolini’; *Horticulturae* [Internet]. 2022;8(11). Available from: <https://www.mdpi.com/2311-7524/8/11/1078>
167. Alonso-Salinas R, Acosta-Motos JR, Núñez-Delicado E, Gabaldón JA, López-Miranda S. Combined Effect of Potassium Permanganate and Ultraviolet Light as Ethylene Scavengers on Post-Harvest Quality of Peach at Optimal and Stressful Temperatures. *Agronomy* [Internet]. 2022;12(3). Available from: <https://www.mdpi.com/2073-4395/12/3/616>
168. Illeperuma CK, Nikapitiya C. Extension of the postharvest life of ‘Pollock’ avocado using modified atmosphere packaging. *Fruits* [Internet]. 2003/01/15. 2002;57(5–6):287–95. Available from: <https://www.cambridge.org/core/article/extension-of-the-postharvest-life-of-pollock-avocado-using-modified-atmosphere-packaging/EE6D6A33DF579F5816D5D48AB4F0CE69>
169. García J, Herrera A, García J. Conservación del fruto de banano bocadillo (Musa AA Simmonds) con la aplicación de permanganato de potasio (KMnO₄). *Rev Colomb Ciencias Hortícolas*. 2012 Jul 1;6:161–71.
170. Çelik S, Bal E. The effects of postharvest treatments of salicylic acid and potassium permanganate on the storage of kiwifruit. *Bulg J Agric Sci*. 2010

- Oct 1;16.
171. Giraldo E, Szczerbanik MJ, Scottpez KJ, Paton JE, Best DJ. Effects of polyethylene bags, ethylene absorbent and 1-methylcyclopropene on the storage of Japanese pears. *J Hortic Sci Biotechnol* [Internet]. 2005 Jan 1;80(2):162–6. Available from: <https://doi.org/10.1080/14620316.2005.11511910>
 172. Kim S, Jeong GH, Kim S-W. Ethylene Gas Decomposition Using ZSM-5/WO₃-Pt-Nanorod Composites for Fruit Freshness. *ACS Sustain Chem Eng* [Internet]. 2019 Jul 1;7(13):11250–7. Available from: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00584>
 173. Kaewklin P, Siripatrawan U, Suwanagul A, Lee YS. Active packaging from chitosan-titanium dioxide nanocomposite film for prolonging storage life of tomato fruit. *Int J Biol Macromol* [Internet]. 2018;112:523–9. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813017347542>
 174. Bu J, Yu Y, Aisikaer G, Ying T. Postharvest UV-C irradiation inhibits the production of ethylene and the activity of cell wall-degrading enzymes during softening of tomato (*Lycopersicon esculentum* L.) fruit. *Postharvest Biol Technol*. 2013 Dec 1;86:337–45.
 175. Mabusela BP, Belay ZA, Godongwana B, Pathak N, Mahajan P V, Caleb OJ. Advances in Vacuum Ultraviolet Photolysis in the Postharvest Management of Fruit and Vegetables Along the Value Chains: a Review. *FOOD BIOPROCESS Technol*. 2022;15(1):28–46.
 176. Collazo Cordero C, Charles F, Aguiló-Aguayo I, Marín-Sáez J, Lafarga T, Abadias M, et al. Decontamination of *Listeria innocua* from fresh-cut broccoli using UV-C applied in water or peroxyacetic acid, and dry-pulsed light. *Innov Food Sci Emerg Technol*. 2019 Feb 1;52.
 177. Orhewere A, Ajayi O, Ajayi A. Advances in the development of a tomato postharvest storage system: towards eradicating postharvest losses. *J Phys Conf Ser*. 2019 Dec 1;1378:22064.
 178. Ibhaddon A, Fitzpatrick P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts*. 2013 Mar 1;3:189–218.
 179. Alves MJD, Nobias MC, Soares LS, Coelho DS, Maraschin M, Basso A, et al. Physiological changes in green and red cherry tomatoes after photocatalytic ethylene degradation using continuous air flux. *FOOD Sci Technol Int*. 2023;29(1):3–12.
 180. Li WH, Liu ZY, Li XJ, Li XH. Quality maintenance of 1-Methylcyclopropene combined with titanium dioxide photocatalytic reaction on postharvest cherry tomatoes. *J FOOD Process Preserv*. 2022;46(5).
 181. Fonseca JD, Pabon NYL, Nandi LG, Valencia GA, Moreira R, Monteiro AR. Gelatin-TiO₂-coated expanded polyethylene foam nets as ethylene scavengers for fruit postharvest application. *POSTHARVEST Biol Technol*. 2021;180.
 182. Ghosh A, Saha I, Fujita M, Debnath SC, Hazra AK, Adak MK, et al. Photoactivated TiO₂ Nanocomposite Delays the Postharvest Ripening Phenomenon through Ethylene Metabolism and Related Physiological Changes in Capsicum Fruit. *PLANTS-BASEL*. 2022;11(4).

183. de Chiara ML V, Pal S, Licciulli A, Amodio ML, Colelli G. Photocatalytic degradation of ethylene on mesoporous TiO₂/SiO₂ nanocomposites: Effects on the ripening of mature green tomatoes. *Biosyst Eng* [Internet]. 2015;132:61–70. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1537511015000318>
184. Bailen G, Guillen F, Castillo S, Zapata PJ, Serrano M, Valero D, et al. Use of a palladium catalyst to improve the capacity of activated carbon to absorb ethylene, and its effect on tomato ripening. *Spanish J Agric Res*. 2007;5(4):579–86.
185. Chawengkijwanich C, Hayata Y. Efficiency of TiO₂ photocatalytic reaction on delay of fruit ripening and removal of off-flavors from the fruit storage atmosphere. *Trans ASABE*. 2006 May 1;49:833–7.
186. Fonseca JD, Alves MJD, Soares LS, Moreira R, Valencia GA, Monteiro AR. A review on TiO₂-based photocatalytic systems applied in fruit postharvest: Set-ups and perspectives. *FOOD Res Int*. 2021;144.
187. Yildirim S, Röcker B, Pettersen MK, Nilsen-Nygaard J, Ayhan Z, Rutkaite R, et al. Active Packaging Applications for Food. *Compr Rev Food Sci Food Saf* [Internet]. 2018 Jan 1;17(1):165–99. Available from: <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12322>
188. Wang ZQ, Wang B, Jin WF. Experimental investigation on decomposition of ethylene by ozone: Harmful product, food safety, and control strategy. *J FOOD Process Preserv*. 2021;45(10).
189. Liang YZ, Ji LL, Chen CK, Dong CH, Wang CR. Effects of Ozone Treatment on the Storage Quality of Post-Harvest Tomato. *Int J FOOD Eng*. 2018;14(7–8).
190. Toti M, Carboni C, Botondi R. Postharvest gaseous ozone treatment enhances quality parameters and delays softening in cantaloupe melon during storage at 6 °C. *J Sci Food Agric* [Internet]. 2018;98(2):487–94. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jsfa.8485>
191. Gao CC, Lin Q, Dong CH, Ji HP, Yu JZ, Chen CK, et al. Effects of ozone concentration on the postharvest quality and microbial diversity of Muscat Hamburg grapes. *RSC Adv*. 2020;10(15):9037–45.
192. Yan Y, Wang XS, Huang ZC, Qu K, Shi WB, Peng ZM, et al. Impacts of synoptic circulation on surface ozone pollution in a coastal eco-city in Southeastern China during 2014-2019. *J Environ Sci*. 2023;127:143–57.
193. Law CKY, Bonin L, De Gusseme B, Boon N, Kundu K. Biogenic synthesis of palladium nanoparticles: New production methods and applications. *Nanotechnol Rev*. 2022;11(1):3104–24.
194. Essoumhi A, El Kazzouli S, Bousmina M. Review on Palladium-Containing Perovskites: Synthesis, Physico-Chemical Properties and Applications in Catalysis. *J Nanosci Nanotechnol*. 2014;14(2):2012–23.
195. Smith A, Poulston S, Rowsell L, Terry L, Anderson J. A New Palladium-Based Ethylene Scavenger to Control Ethylene-Induced Ripening of Climacteric Fruit. *Platin Met Rev*. 2009 Jul 1;53:112–22.
196. Mok YS, Kim SG, Han J, Nguyen DB, Lee HW, Jeon H, et al. Removal of dilute ethylene using repetitive cycles of adsorption and plasma-catalytic

- oxidation over Pd/ZSM-5 catalyst. *J Phys D-APPLIED Phys.* 2020;53(33).
197. Tzeng JH, Weng CH, Huang JW, Shiesh CC, Lin YH, Lin YT. Application of palladium-modified zeolite for prolonging post-harvest shelf life of banana. *J Sci Food Agric.* 2019;99(7):3467–74.
198. Redacción. Paladio: el metal precioso más codiciado del mundo pone en vilo a la economía por la guerra en Ucrania [Internet]. Las Provincias. 2022. Available from: <https://www.lasprovincias.es/economia/paladio-guerra-rusia-ucrania-20220224134924-nt.html?ref=https://www.google.com/>
199. Reuters. Reino Unido aumentará aranceles sobre el platino y paladio rusos en las nuevas sanciones que impondrá a Rusia [Internet]. El Economista. 2022. Available from: <https://www.economista.com.mx/empresas/Reino-Unido-aumentara-aranceles-sobre-el-platino-y-paladio-rusos-en-las-nuevas-sanciones-que-impondra-a-Rusia-20220508-0033.html>
200. Vidal C. Paladio, aluminio, titanio, cobre... Europa sufre por su dependencia de Rusia [Internet]. Fundsnews. 2022. Available from: <https://www.bolsamania.com/fundsnews/noticias/fundsnews/paladio-aluminio-titanio-cobre-europa-sufre-por-dependencia-rusia--9330892.html>
201. Villa CCC, Ortega-Toro R, Ahmed S, Gutierrez TJJ, Valencia GA, Cordoba AL. Zeolites for food applications: A review. *FOOD Biosci.* 2022;46.
202. Hidalgo A, Petit S, Garcia JL, Alonso C, Andrade C. Microstructure of the system calcium aluminate cement-silica fume: application in waste immobilization. Xu R, Gao Z, Chen J, Yan W, editors. Vol. 170, FROM ZEOLITES TO POROUS MOF MATERIALS: THE 40TH ANNIVERSARY OF INTERNATIONAL ZEOLITE CONFERENCE, PROCEEDINGS OF THE 15TH INTERNATIONAL ZEOLITE CONFERENCE. 2007. p. 1617–28.
203. Mandavi H, Moradi-Garakani F. Effect of mixed matrix membranes comprising a novel trinuclear zinc MOF, fumed silica nanoparticles and PES on CO₂/CH₄ separation. *Chem Eng Res Des.* 2017;125:156–65.
204. Darre M, Vicente AR, Cisneros-Zevallos L, Artes-Hernandez F. Postharvest Ultraviolet Radiation in Fruit and Vegetables: Applications and Factors Modulating Its Efficacy on Bioactive Compounds and Microbial Growth. *Foods.* 2022;11(5).
205. Li Y, Wills R, Golding J. Interaction of ethylene concentration and storage temperature on postharvest life of the green vegetables pak choi, broccoli, mint, and green bean. *J Horticult Sci Biotechnol.* 2017 Jan 23;92:1–6.
206. Park C-Y, Kim Y-J, Shin Y. Effects of an ethylene absorbent and 1-methylcyclopropene on tomato quality and antioxidant contents during storage. *Hortic Environ Biotechnol* [Internet]. 2016;57(1):38–45. Available from: <https://doi.org/10.1007/s13580-016-0130-9>
207. Brackmann A, Hettwer Giehl RF, Tonetto de Freitas S, Eisermann AC, Machado de Mello A. Uso de filmes de polietileno e absorção de etileno para o transporte refrigerado de maçã ‘Gala.’ *Semin Ciências Agrárias* [Internet]. 2006 Jan 23;27(3):423–8. Available from: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=445744081011>
208. Fan X, Shu C, Zhao K, Wang X, Cao J, Jiang W. Regulation of apricot ripening and softening process during shelf life by post-storage treatments of

- exogenous ethylene and 1-methylcyclopropene. *Sci Horti* (Amsterdam) [Internet]. 2018;232:63–70. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304423817307847>
209. Alves MJDS, Nobias MC, Soares LS, Coelho DS, Maraschin M, Basso A, et al. Physiological changes in green and red cherry tomatoes after photocatalytic ethylene degradation using continuous air flux. *Food Sci Technol Int = Cienc y Tecnol los Aliment Int*. 2021 Nov;10820132211056112.
210. Tilahun S, Park DS, Taye AM, Jeong CS. Effect of ripening conditions on the physicochemical and antioxidant properties of tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.). *Food Sci Biotechnol* [Internet]. 2017 Apr 30;26(2):473–9. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30263567>
211. Chiriboga MA, Bordonaba JG, Schotsmans WC, Larrigaudiere C, Recasens I. Antioxidant potential of “Conference” pears during cold storage and shelf life in response to 1-methylcyclopropene. *LWT-FOOD Sci Technol*. 2013;51(1):170–6.
212. Pérez-Marín J, Issa-Issa H, Clemente-Villalba J, García-Garvía J, Hernandez F, Carbonell-Barrachina Á, et al. Physicochemical, Volatile, and Sensory Characterization of Promising Cherry Tomato (*Solanum lycopersicum* L.) Cultivars: Fresh Market Aptitudes of Pear and Round Fruits. *Agronomy*. 2021 Mar 24;11:618.
213. Pereira MEC, Sargent SA, Sims CA, Huber DJ, Crane JH, Brecht JK. Ripening and sensory analysis of Guatemalan-West Indian hybrid avocado following ethylene pretreatment and/or exposure to gaseous or aqueous 1-methylcyclopropene. *POSTHARVEST Biol Technol*. 2014;92:121–7.
214. Ahmad A, Hashmi MS, Durrani Y, Khan NA, Khan MR, Siddiqi MZ, et al. Synergy of 1-MCP and hypobaric treatments prevent fermented flavour and improve consumers’ acceptability of “Shughri” pear. *J FOOD Sci Technol*. 2022;
215. Escribano S, Lopez A, Sivertsen H, Biasi W V, Macnish AJ, Mitcham E. Impact of 1-methylcyclopropene treatment on the sensory quality of ‘Bartlett’ pear fruit. *Postharvest Biol Technol*. 2016 Jan 31;111:305–13.
216. Vall-Llaura N, Giné-Bordonaba J, Usall J, Larrigaudière C, Teixidó N, Torres R. Ethylene biosynthesis and response factors are differentially modulated during the interaction of peach petals with *Monilinia laxa* or *Monilinia fructicola*. *Plant Sci*. 2020 Oct;299:110599.
217. Kenigsbuch D, Chalupowicz D, Aharon Z, Maurer D, Aharoni N. The effect of CO₂ and 1-methylcyclopropene on the regulation of postharvest senescence of mint, *Mentha longifolia* L. *Postharvest Biol Technol* [Internet]. 2007;43(1):165–73. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925521406002092>
218. Lomaniec E, Aharon Z, Aharoni N, Lers A. Effect of the ethylene action inhibitor 1-methylcyclopropene on parsley leaf senescence and ethylene biosynthesis. *POSTHARVEST Biol Technol*. 2003;30(1):67–74.
219. Hassan FAS, Mahfouz SA. Effect of 1-methylcyclopropene (1-MCP) on the postharvest senescence of coriander leaves during storage and its relation to antioxidant enzyme activity. *Sci Horti* (Amsterdam). 2012;141:69–75.

