



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ  
ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ**

*"Σύγχρονα Συστήματα Αγροτικής Παραγωγής στο Μεσογειακό Χώρο με Έμφαση  
στην Αειφορική Παραγωγή και τη Χρησιμοποίηση Νέων Τεχνολογιών"*

*2η Κατεύθυνση: Σύγχρονη Φυτοπροστασία*

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ  
ΦΑΡΜΑΚΟΛΟΓΙΑΣ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

**Παρακολούθηση Υπολειμμάτων Μυκητοκτόνων και Ποιοτικών  
Χαρακτηριστικών σε Μήλα κατά τη Ψυχροσυντήρησή τους**

**ΤΣΙΟΥΡΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ**

**ΒΟΛΟΣ 2015**

Παρακολούθηση Υπολειμμάτων Μυκητοκτόνων και Ποιοτικών  
Χαρακτηριστικών σε Μήλα κατά τη Ψυχοσυντήρησή τους  
ΤΣΙΟΥΡΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ

**Εξεταστική Επιτροπή :**

Καθηγητής Τσιρόπουλος Νικόλαος, Επιβλέπων  
Καθηγητής Νάνος Γεώργιος, Εξεταστής  
Επίκουρος Καθηγητής Βέλλιος Ευάγγελος, Εξεταστής

Copyright © ΤΣΙΟΥΡΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ, 2015

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας διατριβής, εξ' ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης.

Η έγκριση της Μεταπτυχιακής Διατριβής Ειδίκευσης από το τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δε δηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα.

Εγώ ο Τσιουρής Δημήτριος είμαι ο συγγραφέας αυτής της Μ.Δ.Ε. Αυτή η Μ.Δ.Ε. αντικατοπτρίζει την έρευνα που έγινε από εμένα και δεν έχει υποβληθεί (εξ' ολοκλήρου ή μέρος της) σαν προπτυχιακή διατριβή ή Μ.Δ.Ε. ή ως μέρος Διδακτορικής Διατριβής σε αυτό ή άλλο Προπτυχιακό ή Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών Ιδρυμάτων Τριτοβάθμιας Εκπαίδευσης του εσωτερικού ή εξωτερικού. Όποια συνεργασία καθώς και το μέγεθος αυτής δηλώνονται επακριβώς στο αντίστοιχο πεδίο αυτής της διατριβής. Επίσης έχω διαβάσει όλες τις βιβλιογραφικές αναφορές που παρατίθενται στο τέλος.

Ως επιβλέπων της έρευνας που περιγράφεται σε αυτή τη διατριβή, δηλώνω ότι όλοι οι όροι του Εσωτερικού Κανονισμού του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος έχουν τηρηθεί από τον κο Τσιουρή Δημήτριο.

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΕΙΕΣ**

Θερμά ευχαριστώ τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Τσιρόπουλο Νικόλαο για την ανάθεση του θέματος, την πολύτιμη καθοδήγηση και τις χρήσιμες συμβουλές καθ' όλη τη διάρκεια της έρευνας και της συγγραφής της διπλωματικής εργασίας.

Ευχαριστώ επίσης τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Νάνο Γεώργιο και τον επίκουρο καθηγητή κ. Βέλλιο Ευάγγελο, για την κριτική ανάγνωση του κειμένου και τις παρατηρήσεις τους.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στην υποψήφια διδάκτορα κ. Ασημίνα Παπαδή -Ψύλλου και την μεταπτυχιακή φοιτήτρια κ. Τριανταφυλλιά Γεωργουδάκη για την βοήθειά τους κατά την διάρκεια των πειραμάτων.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, τους φίλους και τους συναδέλφους στην Δ/ση Αγροτικής Οικονομίας και Κτηνιατρικής Περιφερειακής Ενότητας Τρικάλων για την υπομονή, κατανόηση και ηθική συμπαράσταση που μου έδειξαν καθ' όλη τη διάρκεια του μεταπτυχιακού.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διατριβή έγινε παρακολούθηση της πορείας των υπολειμμάτων ορισμένων μυκητοκτόνων φυτοπροστατευτικών ουσιών σε αποθηκευμένα μήλα κατά την ψυχοσυντήρηση τους (θερμοκρασία  $0\pm 1^{\circ}\text{C}$  και σχετική υγρασία 90-95%) μετά ή χωρίς εφαρμογή 625 ppb μεθυλκυκλοπροπενίου (1-MCP) και παρουσία (συνεχή παροχή 160 ppb όζοντος μόνο κατά τη διάρκεια της νύχτας) ή μη όζοντος στην ατμόσφαιρα των θαλάμων ψυχοσυντήρησης. Παράλληλα μετρήθηκαν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των μήλων από τις ανωτέρω μεταχειρίσεις (χωρίς όζον και χωρίς 1-MCP, χωρίς όζον και με 1-MCP, με όζον και χωρίς 1-MCP, και με όζον και με 1-MCP). Το πείραμα έγινε σε κόκκινα μήλα Red Chief από την περιοχή της Ζαγοράς Πηλίου και σε πράσινα μήλα Granny Smith από την περιοχή της Αγιάς, ενώ η ψυχοσυντήρηση τους έγινε στις εγκαταστάσεις της Ομάδας Παραγωγών Venus στη Βέροια.

Ως μυκητοκτόνα για τη μελέτη της πορείας των υπολειμμάτων τους στα μήλα επιλέχθηκαν τα fludioxonil και cyprodinil στα πράσινα μήλα και το boscalid στα κόκκινα μήλα, τα οποία εφαρμόστηκαν προσυλλεκτικά στους αντίστοιχους μηλεώνες. Η παρακολούθηση της πορείας των υπολειμμάτων των μυκητοκτόνων στα μήλα διήρκεσε έξι μήνες με δειγματοληψίες σε τακτά χρονικά διαστήματα. Ο προσδιορισμός των υπολειμμάτων στα δείγματα μήλων έγινε με την τεχνική της αέριας χρωματογραφίας για το boscalid και με την τεχνική της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης για τα fludioxonil, και cyprodinil.

Η αρχική συγκέντρωση των μυκητοκτόνων στα μήλα, μετά τη συγκομιδή και πριν την είσοδό τους στους θαλάμους συντήρησης, βρέθηκε να κυμαίνεται για το boscalid από 0,27 έως 0,31 mg a.i./kg, για το fludioxonil από 0,85 έως 0,95 mg a.i./kg, ενώ για το cyprodinil από 0,94 έως 1,23 mg a.i./kg. Τα επίπεδα των μυκητοκτόνων της μελέτης στα μήλα στο τέλος της ψυχοσυντήρησης δεν παρουσίασαν στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των διαφορετικών μεταχειρίσεων που εφαρμόστηκαν, παρουσία ή μη όζοντος στους θαλάμους συντήρησης. Το όζον φαίνεται πως δεν επιδρά στην αποικοδόμηση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων της μελέτης στα μήλα στις συνθήκες ψυχοσυντήρησης του πειράματος.

Σχετικά με τα ποιοτικά χαρακτηριστικά προέκυψε ότι τα μήλα τα οποία δέχθηκαν τη μετασυλλεκτική επέμβαση με 1-MCP και τα οποία συντηρήθηκαν σε απλή ψυχοσυντήρηση εμφάνισαν καλλίτερα ποιοτικά χαρακτηριστικά μετά από 180 και 210 ημέρες ψυχοσυντήρησης από τα μήλα των άλλων μεταχειρίσεων, ιδιαίτερα στην ποικιλία Granny Smith. Επίσης καλά ποιοτικά χαρακτηριστικά παρατηρήθηκαν και για τα μήλα τα οποία δέχθηκαν μετασυλλεκτική επέμβαση με MCP και τα οποία συντηρήθηκαν σε απλή ψυχοσυντήρηση σε ατμόσφαιρα με ημερήσια παροχή όζοντος.

## ABSTRACT

The present study was conducted in order to monitor the fungicide residues on stored apples (temperature  $0\pm 1^{\circ}\text{C}$  and relative humidity 90-95%) treated or not with 625 ppb 1-MCP postharvest, and in the presence or not of 160 ppb ozone in the storage room atmosphere only during the night. In parallel, quality evaluation was conducted of apples from different treatments (no ozone + no 1-MCP, no ozone + with 1-MCP, ozone + no 1-MCP, ozone + with 1-MCP). Red-skinned Red Chief apples from the region of Zagora and green Granny Smith apples from the region of Agia were used and stored in the Venus Producer Group facilities in Veria.

As treatment fungicides, fludioxonil and cyprodinil to green apples and boscalid to red apples were selected. The fungicides were applied preharvest in their respective apple orchards. Fungicide residues in stored apples were monitored at regular intervals during six months storage. Residue determination in apple samples was done by gas chromatography for boscalid and by high performance liquid chromatography for fludioxonil and cyprodinil.

The initial fungicide concentration in apples, after harvest and before storage, ranged from 0.27 to 0,31 mg ai / kg for boscalid, between 0.85 and 0,95 mg ai / kg for fludioxonil, and from 0.94 and 1,23 mg ai / kg for cyprodinil. The fungicide residue levels in apples at the end of cold storage, showed no statistically significant differences between the different postharvest treatments applied, i.e. in the presence or absence of ozone during cold storage. Ozone seems unable to affect the residue degradation of plant protection products studied herein in apples during cold storage.

About the qualitative characteristics, the apples treated postharvest with 1-MCP and stored in cold air storage chamber, had the best quality characteristics after 180 and 210 days of storage, particularly Granny Smith apples. Also, good quality characteristics were observed for apples treated with 1-MCP and maintained in cold air storage with a daily supply of ozone.



# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΕΙΕΣ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

ABSTRACT

Ευρετήριο εικόνων

Ευρετήριο πινάκων

Ευρετήριο σχημάτων

<b>1.</b>	<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....</b>	<b>1</b>
	1.1 Προέλευση.....	1
	1.2 Βοτανική ταξινόμηση και χαρακτηριστικά.....	2
	1.3 Κλιματολογικές απαιτήσεις.....	3
	1.4 Άρδευση.....	5
	1.5 Λίπανση.....	5
	1.6 Εδαφολογικές απαιτήσεις.....	5
	1.7 Πολλαπλασιασμός.....	6
	1.8 Θρεπτική Αξία.....	6
	1.9 Ποιότητα καρπών.....	6
	1.10 Παράγοντες που καθορίζουν την ποιότητα των φρούτων.....	7
	1.11 Ποικιλίες και υποκείμενα.....	7
	1.12 Συγκομιδή.....	8
	1.13 Οικονομική σημασία της μηλοκαλλιέργειας.....	11
<b>2.</b>	<b>ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΤΩΝ ΜΗΛΩΝ.....</b>	<b>12</b>
	2.1 Γενικά.....	12
	2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την συντήρηση.....	12
	2.3 Ρυθμίσεις συνθηκών στους αποθηκευτικούς χώρους.....	13
	2.4 Ελεγχόμενη ατμόσφαιρα (CA).....	16
	2.4.1 Ιδιότητες ελεγχόμενης ατμόσφαιρας.....	17

2.5	Εφαρμογή όζοντος στη συντήρηση φρούτων και λαχανικών.....	19
2.6	Εφαρμογή 1-MCP στη συντήρηση φρούτων και λαχανικών.....	24
<b>3</b>	<b>ΚΑΤΑΠΟΝΗΣΕΙΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ.....</b>	<b>27</b>
3.1	Παράγοντες που επηρεάζουν την ποιότητα.....	27
3.2	Ο ρόλος του αιθυλενίου και της αναπνοής.....	27
3.3	Το αιθυλένιο και η αναπνοή στα μήλα.....	28
3.4	Προσυλλεκτικές φυσιολογικές ανωμαλίες.....	29
3.5	Μετασυλλεκτικές ασθένειες.....	31
<b>4</b>	<b>ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΕ ΦΥΤΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ.....</b>	<b>40</b>
4.1	Γενικά.....	40
4.2	Η τύχη των υπολειμμάτων.....	42
4.3	Προσδιορισμός των υπολειμμάτων.....	42
4.4	Δειγματοληψία.....	43
4.5	Επεξεργασία δειγμάτων και αποθήκευση.....	43
4.6	Επιλογή αναλυτικής μεθόδου.....	44
4.7	Αναλυτική μεθοδολογία.....	44
4.8	Αξιολόγηση μεθόδων προσδιορισμού υπολειμμάτων.....	46
<b>5</b>	<b>ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ.....</b>	<b>48</b>
5.1	Σκοπός.....	48
5.2	Φυτοπροστατευτικά προϊόντα και οι εφαρμογές τους στα μήλα.....	49
5.3	Εφαρμογές στον αγρό.....	50
5.4	Μεταχειρίσεις ψυχοσυντήρησης και δειγματοληψία.....	51
5.5	Προετοιμασία των δειγμάτων για ανάλυση.....	52
5.6	Διαλύτες και διαλύματα.....	52
5.7	Πρότυπα διαλύματα.....	52
5.8	Εργαστηριακός εξοπλισμός για την ανάλυση υπολειμμάτων.....	53

5.9 Διαδικασία εκχύλισης δειγμάτων.....	54
5.10 Οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των μήλων.....	55
5.10.1 Χρώμα καρπών.....	55
5.10.2 Σκληρότητα σάρκας μήλων.....	56
5.10.3 Διαλυτά Στερεά Συστατικά.....	57
5.10.4 Οξύτητα.....	57
<b>6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....</b>	<b>58</b>
6.1 Ποιοτικά χαρακτηριστικά των μήλων.....	58
6.1.1 Χρώμα καρπών.....	58
6.1.2 Σκληρότητα σάρκας μήλων.....	63
6.1.3 Διαλυτά Στερεά Συστατικά.....	65
6.1.4 Οξύτητα.....	66
6.2 Ποιοτική ανάλυση υπολειμμάτων.....	68
6.3 Ποσοτικός προσδιορισμός υπολειμμάτων.....	69
6.4 Αξιολόγηση αναλυτικής μεθόδου.....	70
6.5 Υποβάθμιση των υπολειμμάτων του boscalid.....	71
6.6 Υποβάθμιση των υπολειμμάτων του fludioxonil.....	73
6.7 Υποβάθμιση των υπολειμμάτων του cyprodinil.....	75
6.8 Συζήτηση.....	77
<b>7 Συμπεράσματα.....</b>	<b>81</b>
<b>Βιβλιογραφία.....</b>	<b>82</b>

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

ΕΙΚ.1: ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΑΠΟΣΤΕΙΡΩΣΗΣ UV.....	20
ΕΙΚ.2: ΓΕΝΝΗΤΡΙΕΣ ΟΖΟΝΤΟΣ ΤΥΠΟΥ CORONA.....	21
ΕΙΚ.3: "ΣΚΟΥΡΙΑ" ή "ΔΕΡΜΑΤΩΣΗ" ΣΕ ΜΗΛΑ.....	29
ΕΙΚ.4: "ΥΑΛΩΣΗ" ΣΕ ΜΗΛΑ.....	30
ΕΙΚ.5: ΦΕΛΛΩΣΗ ΣΕ ΜΗΛΑ.....	31
ΕΙΚ.6: ΠΙΚΡΗ ΣΤΙΓΜΑΤΩΣΗ ΣΕ ΜΗΛΟ.....	32
ΕΙΚ.7: ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΑΛΛΟΙΩΣΗ ΣΕ ΜΗΛΟ.....	33
ΕΙΚ.8: ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟ ΕΓΚΑΥΜΑ ΣΕ ΜΗΛΟ.....	34
ΕΙΚ.9: ΜΑΛΑΚΟ ΕΓΚΑΥΜΑ ΣΕ ΜΗΛΟ.....	35
ΕΙΚ.10: ΠΡΟΣΒΟΛΗ ΜΗΛΟΥ ΑΠΟ ΤΟ ΜΥΚΗΤΑ " <i>MONILIA LAXA</i> ".....	36
ΕΙΚ.11: ΠΡΟΣΒΟΛΗ ΜΗΛΩΝ ΑΠΟ ΦΟΥΖΙΚΛΑΔΙΟ.....	37
ΕΙΚ.12: ΠΡΟΣΒΟΛΗ ΜΗΛΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΜΥΚΗΤΑ " <i>PENICILLIUM EXPANSUM</i> ".....	38
ΕΙΚ.13: ΠΡΟΣΒΟΛΗ ΜΗΛΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΜΥΚΗΤΑ " <i>BOTRYTIS CINEREA</i> ".....	39
ΕΙΚ.14: ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΟ MINOLTA CR-400.....	56
ΕΙΚ.15: ΠΕΝΕΡΟΜΕΤΡΟ.....	56
ΕΙΚ.16: ΧΕΙΡΟΚΙΝΗΤΟΣ ΑΠΟΧΥΜΩΤΗΣ.....	57
ΕΙΚ.17: ΣΑΚΧΑΡΟΔΙΑΘΛΑΣΙΜΕΤΡΟ.....	57
ΕΙΚ.18: ΜΗΛΑ "GRANNY SMITH" ΚΑΤΑ ΤΗΝ 210 ΗΜΕΡΑ ΤΗΣ ΨΥΧΡΟΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΗ ΜΕ ΟΖΟΝ.....	61
ΕΙΚ.19: ΜΗΛΑ "GRANNY SMITH" ΚΑΤΑ ΤΗΝ 210 ΗΜΕΡΑ ΤΗΣ ΨΥΧΡΟΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΗ ΜΕ MCP.....	62
ΕΙΚ.20: ΜΗΛΑ "GRANNY SMITH" ΚΑΤΑ ΤΗΝ 210 ΗΜΕΡΑ ΤΗΣ ΨΥΧΡΟΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΗ ΜΕ ΟΖΟΝ & MCP.....	62
ΕΙΚ.21: ΜΗΛΑ "GRANNY SMITH" ΚΑΤΑ ΤΗΝ 210 ΗΜΕΡΑ ΣΕ ΑΠΛΗ ΨΥΧΡΟΣΥΝΤΗΡΗΣΗ (ΜΑΡΤΥΡΑΣ).....	63

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

ΣΧΗΜΑ 1: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΤΡΟΠΟΥ ΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ 1-MCP .....	24
ΣΧΗΜΑ 2: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΚΑΘΟΡΙΣΜΟΥ ΚΟΙΝΟΤΙΚΩΝ MRLs .....	41
ΣΧΗΜΑ 3: ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ BOSCALID .....	49
ΣΧΗΜΑ 4: ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ CYPRODINIL .....	49
ΣΧΗΜΑ 5: ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ FLUDIOXONIL .....	50
ΣΧΗΜΑ 6: ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ ΔΕΙΚΤΗ L* ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΗΣ ΨΥΧΡΟΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΤΩΝ ΜΗΛΩΝ "GRANNY SMITH" ΣΕ ΟΛΕΣ ΤΙΣ ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ .....	58
ΣΧΗΜΑ 7: ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ ΔΕΙΚΤΗ L* ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΗΣ ΨΥΧΡΟΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΤΩΝ ΜΗΛΩΝ "RED CHIEF" ΣΕ ΟΛΕΣ ΤΙΣ ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ .....	59
ΣΧΗΜΑ 8: ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ ΔΕΙΚΤΗ C* ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΗΣ ΨΥΧΡΟΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΤΩΝ ΜΗΛΩΝ "GRANNY SMITH" ΣΕ ΟΛΕΣ ΤΙΣ ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ .....	59
ΣΧΗΜΑ 9: ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ ΔΕΙΚΤΗ C* ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΗΣ ΨΥΧΡΟΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΤΩΝ ΜΗΛΩΝ "RED CHIEF" ΣΕ ΟΛΕΣ ΤΙΣ ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ .....	60
ΣΧΗΜΑ 10: ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ ΔΕΙΚΤΗ h* ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΗΣ ΨΥΧΡΟΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΤΩΝ ΜΗΛΩΝ "GRANNY SMITH" ΣΕ ΟΛΕΣ ΤΙΣ ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ .....	60
ΣΧΗΜΑ 11: ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ ΔΕΙΚΤΗ C* ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΗΣ ΨΥΧΡΟΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΤΩΝ ΜΗΛΩΝ "RED CHIEF" ΣΕ ΟΛΕΣ ΤΙΣ ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ .....	61
ΣΧΗΜΑ 12: ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΗΣ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΗΣ ΨΥΧΡΟΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΤΩΝ ΜΗΛΩΝ "GRANNY SMITH" ΣΕ ΟΛΕΣ ΤΙΣ ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ .....	64
ΣΧΗΜΑ 13: ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΗΣ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΗΣ ΨΥΧΡΟΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΤΩΝ ΜΗΛΩΝ "RED CHIEF" ΣΕ ΟΛΕΣ ΤΙΣ ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ .....	64

ΣΧΗΜΑ 14: ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΩΝ ΔΣΣ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΗΣ ΨΥΧΡΟΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΤΩΝ ΜΗΛΩΝ "GRANNY SMITH" ΣΕ ΟΛΕΣ ΤΙΣ ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ .....	65
ΣΧΗΜΑ 15: ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΩΝ ΔΣΣ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΗΣ ΨΥΧΡΟΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΤΩΝ ΜΗΛΩΝ "RED CHIEF" ΣΕ ΟΛΕΣ ΤΙΣ ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ .....	66
ΣΧΗΜΑ 16: ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΗΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΟΥΜΕΝΗΣ ΟΞΥΤΗΤΑΣ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΗΣ ΨΥΧΡΟΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΤΩΝ ΜΗΛΩΝ "GRANNY SMITH" ΣΕ ΟΛΕΣ ΤΙΣ ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ .....	66
ΣΧΗΜΑ 17: : ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΗΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΟΥΜΕΝΗΣ ΟΞΥΤΗΤΑΣ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΗΣ ΨΥΧΡΟΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΤΩΝ ΜΗΛΩΝ "RED CHIEF" ΣΕ ΟΛΕΣ ΤΙΣ ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ .....	67
ΣΧΗΜΑ 18: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ 0,002 μg/mL (ΣΥΣΤΗΜΑ HPLC-UV) .....	68
ΣΧΗΜΑ 19: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ 0,002 μg/ml (ΣΥΣΤΗΜΑ GC-ECD) .....	68
ΣΧΗΜΑ 20: ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΝΑΦΟΡΑΣ ΓΙΑ ΠΡΟΤΥΠΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ FLUDIOXONIL (ΣΥΣΤΗΜΑ HPLC-UV).....	69
ΣΧΗΜΑ 21: ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΝΑΦΟΡΑΣ ΓΙΑ ΠΡΟΤΥΠΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ CYPRODINIL (ΣΥΣΤΗΜΑ HPLC-UV).....	69
ΣΧΗΜΑ 22: ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΝΑΦΟΡΑΣ ΓΙΑ ΠΡΟΤΥΠΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ BOSCALID (ΣΥΣΤΗΜΑ GC-ECD).....	70
ΣΧΗΜΑ 23: ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΤΟΥ BOSCALID ΣΕ ΜΗΛΑ ΣΥΝΤΗΡΟΥΜΕΝΑ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΨΥΧΡΟΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ .....	71
ΣΧΗΜΑ 24: ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΤΟΥ FLUDIOXONIL ΣΕ ΜΗΛΑ ΣΥΝΤΗΡΟΥΜΕΝΑ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΨΥΧΡΟΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ .....	73
ΣΧΗΜΑ 25: ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΤΟΥ CYPRODINIL ΣΕ ΜΗΛΑ ΣΥΝΤΗΡΟΥΜΕΝΑ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΨΥΧΡΟΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ .....	75

## **ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ**

ΠΙΝΑΚΑΣ 1: ΜΕΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ BOSCALID,  
ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ (SD) ΚΑΙ ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ  
(RSD) ΣΕ ΜΗΛΑ "RED CHIEF" .....72

ΠΙΝΑΚΑΣ 2: ΜΕΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ FLUDIOXONIL,  
ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ (SD) ΚΑΙ ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ (RSD)  
ΣΕ ΜΗΛΑ "GRANNY SMITH" .....74

ΠΙΝΑΚΑΣ 3: ΜΕΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ CYPRODINIL,  
ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ (SD) ΚΑΙ ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ (RSD)  
ΣΕ ΜΗΛΑ "GRANNY SMITH" .....76

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ (ΕΙΣΑΓΩΓΗ)

## 1.1 Προέλευση

Το μήλο είναι φρούτο, καρπός του δέντρου μηλιά (επιστ.: Μηλέα η ήμερος, λατ. : *Malus domestica*) της οικογένειας των Ροδοειδών (*Rosaceae*). Είναι ένα από τα πιο διαδεδομένα οπωροφόρα παγκοσμίως. Είναι γνωστή από τα ιστορικά χρόνια.

Η καταγωγή της τοποθετείται στα βουνά Tien Shan της Κεντρικής Ασίας (Sutton B.T. et al., 2013). Τόσο στην Ασία όσο και στην Ευρώπη καλλιεργείται από τους αρχαίους χρόνους. Ήταν γνωστή στους αρχαίους Έλληνες και Ρωμαίους και μνημονεύεται από τον Θεόφραστο κατά τον 3ο π.χ. αιώνα. Αργότερα διαδόθηκε από τον άνθρωπο σε όλα σχεδόν τα μέρη της υφηλίου. Αυτό κατορθώθηκε λόγω της υψηλής γενετικής παραλλακτικότητας της, που επέτρεψε την επιλογή τύπων προσαρμοσμένων σε διάφορα περιβάλλοντα. Σήμερα καταβάλλονται προσπάθειες για την επιλογή και νέων τύπων με σκοπό την επέκταση της μηλοκαλλιέργειας σε ψυχρότερα μέρη της υφηλίου.

Μηλεώνες απαντώνται ακόμη και στη Σιβηρία και τη Β. Κίνα όπου η θερμοκρασία του χειμώνα κατέρχεται στους -40ο C. Αντιπροσωπεύει σήμερα, κατά προσέγγιση, το 50% των φυλλοβόλων δέντρων, η δε ετήσια παγκόσμια παραγωγή, αν και ποικίλλει από έτος σε έτος, ανάλογα με τις συνθήκες στα κύρια παραγωγικά κέντρα, ανέρχεται σε 40.860.000 τόνους. (<https://el.wikipedia.org>) (Βασιλακάκης, 2013).

Η μεγαλύτερη παγκόσμια παραγωγή μήλων αποτελείται από ποικιλίες επιτραπέζιες και παρασκευής κομπόστας. Οι ποικιλίες διπλής χρήσεως αρχίζουν να κερδίζουν συνεχώς έδαφος. Παλιότερα κάθε χώρα ακόμα και κατά περιοχή, καλλιεργούσε τοπικές ποικιλίες. Σήμερα, αν και διατηρείται η κατάσταση αυτή, σε μικρές όμως εκτάσεις, οι απαιτήσεις για αυξημένη παραγωγή και υψηλή ποιότητα καρπών, ώθησαν διάφορους ερευνητές στη δημιουργία και διάδοση νέων ποικιλιών, που καλλιεργούνται σήμερα σε διάφορες χώρες της υφηλίου με παρόμοιες κλιματικές συνθήκες.

Από τις ποικιλίες αυτές πιο πολύ έχουν διαδοθεί η Golden Delicious και οι διάφορες κόκκινης απόχρωσης ποικιλίες Delicious, Αμερικανικής, η Mutsu (Crispin), Ιαπωνικής και η Granny Smith, Αυστριακής προελεύσεως .

Η μηλοκαλλιέργεια είναι διαδεδομένη στην Ευρώπη, στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής, στη Ν. Αμερική, την Αυστραλία, την Ασία, τον Καναδά, τη Νέα Ζηλανδία, τη Ν. Αφρική και την Ιαπωνία. Στην Ελλάδα, η μηλοκαλλιέργεια έχει διαδοθεί στις ψυχρότερες περιοχές, αλλά σε μορφή συστηματικών οπωρώνων εντοπίζεται κυρίως στην κεντρική και δυτική Μακεδονία, στη Θεσσαλία και στην Πελοπόννησο (Ν. Αρκαδίας).



Οι συστηματικοί οπωρώνες μηλιάς στη χώρα μας καταλαμβάνουν έκταση 135.000 στρεμμάτων, η δε μέση ετήσια παραγωγή μήλων ανέρχεται σε 251.000 τόνους (<http://faostat3.fao.org>, 2012).

## 1.2 Βοτανική ταξινόμηση και χαρακτηριστικά

Η μηλιά είναι οπωροφόρο δέντρο της υποοικογένειας των γιγαρτόκαρπων ή πομοειδών (*Pomoideae*), της οικογένειας των ροδιών με λατινικό όνομα *Rosaceae*, της κλάσης των δικοτυλήδων. Το επιστημονικό όνομά της είναι "*Pirus malus*" ή "*Malus communis*".

Το γένος *Malus* κατά τη γνώμη των πολλών Βοτανικών, περιλαμβάνει 25 έως 30 είδη και πάρα πολλά υποείδη, τα περισσότερα των οποίων έχουν μόνο καλλωπιστική αξία. Η καλλιεργούμενη μηλιά με επιστημονικό όνομα *Malus domestica* Borkh, προήλθε από το *Malus pumilis* Mill., αλλά στην εξέλιξή της συνέλαβαν το *Malus sylvestris* Mill., καθώς και πολλά άλλα είδη.

Το *Malus baccata* Borkh χρησιμοποιείται για την παραγωγή ποικιλιών μηλιάς ανθεκτικών στο ψύχος, ενώ τα *M. floribunda* Sieb., *M. Micromalus* Mac., *M. Prunifolia* Borkh, *M. Atrosanguinea* Schneid., για την παραγωγή ποικιλιών ανθεκτικών σε διάφορες ασθένειες.

Οι περισσότερες από τις καλλιεργούμενες ποικιλίες μηλιάς είναι διπλοειδείς ( $2n=34$ ,  $n=17$ ), λίγες είναι τριπλοειδείς ( $3n= 1$ ,  $n=17$ ) και ελάχιστες (Alpha68) τετραπλοειδείς ( $4n=68$ ,  $n=17$ ), αλλά και εξαπλοειδείς ποικιλίες που έχουν δημιουργηθεί με την επίδραση κολχικίνης επί τριπλοειδών ποικιλιών.

Από τις κλασικές ποικιλίες σήμερα προτιμώνται στην Ελλάδα: Κίτρινες χωρίς ευαισθησία στη σκουριά (κλώνοι της Golden Delicious), Κόκκινες της οικογένειας ποικιλιών Red Delicious με πιο κόκκινο χρώμα και πιο μακρύ σχήμα, κύρια Spur κλώνοι όπως οι Red Chief, Super Chief (στη Ζαγορά σήμερα), Scarlet, Red Cap, Sandidge, Jeromine (στην Αγιά σήμερα). Επίσης πολύ συχνά φυτεύονται στην Ελλάδα και τον κόσμο διάφορες μερικά μόνο κόκκινες ποικιλίες (ονομάζονται δίχρωμες): Jonagold (-red), Braeburn (μόνο Β. Ευρώπη), Gala, Fuji, που συχνά είναι πιο πρώιμες ή πιο όψιμες από την Golden. Τοπική ποικιλία τα Πιλαφά στην Τρίπολη (ωρίμανση αρχές Νοεμβρίου) και τα φιρίκια στο Πήλιο (ωρίμανση αρχές Οκτωβρίου). Νέες ποικιλίες με υψηλή ποιότητα καρπού που ανήκουν σε κλειστά κλαμπ (δεν επιτρέπεται να καλλιεργηθούν στην Ελλάδα): Pink Lady, Rubens, Pinova, Kanzi. Ανθεκτικές στο φουζικλάδιο και καλή ποιότητα καρπού: Florina, Liberty, Modi, Prima, Sundowner, Nova, EasyGro. Οι τελευταίες χρησιμοποιούνται για υγρές περιοχές και βιολογική καλλιέργεια, διαθέτουν αρκετό έως καθόλου κόκκινο επίχρωμα αλλά είναι πιο όξινες από τις γνωστές σε εμάς ποικιλίες (Νάνος, 2014).

Η μηλιά είναι δέντρο φυλλοβόλο, μεγάλου μεγέθους, πλαγιόκλαδο ή ορθόκλαδο (φιρίκι) και μακρόβιο.

**Ρίζα:** Το ριζικό σύστημα της μηλιάς αποτελείται από πολλές πλάγιες ρίζες και καταλαμβάνει έκταση διπλάσια από εκείνη που καταλαμβάνει η προβολή της κόμης του δέντρου. Το μεγαλύτερο ποσοστό του ριζικού συστήματος βρίσκεται κοντά στην επιφάνεια του εδάφους αλλά η ρίζα μπορεί να φθάσει σε βάθος μέχρι 3 μέτρων και πάνω.

**Φύλλα:** Τα φύλλα είναι απλά, κατ' εναλλαγή, ωοειδή, οδοντωτά, βραχύμυχα, με την κάτω επιφάνεια χνουδωτή. Το μέγεθος και το πάχος των φύλλων επηρεάζονται από την ποικιλία, τις καλλιεργητικές συνθήκες, το χρόνο εμφάνισής τους και τη ζωνρότητα του δέντρου. Ο μίσχος των φύλλων φέρει μερικές φορές κοντά στη βάση δύο μικρά παράφυλλα.

**Οφθαλμοί:** Οι οφθαλμοί είναι πεπλατυσμένοι, χνουδωτοί και εφάπτονται του βλαστού. Οι καρποφόροι οφθαλμοί είναι μικτοί (όταν ανοίγουν δίνουν βλάστηση μικρού μήκους 0,5 – 3 εκ., που φέρει πλάγια φύλλα και επάκρια άνθη) και ο καθένας περικλείει πέντε με έξι άνθη. Η διαφοροποίηση των οφθαλμών σε βλαστοφόρους και μικτούς αρχίζει τον Ιούλιο – Αύγουστο και ολοκληρώνεται την επόμενη άνοιξη πριν από την άνθηση.

**Άνθη:** Από κάθε μικτό οφθαλμό αναπτύσσονται περίπου πέντε άνθη σε ταξιανθία κορύμβου. Το ακραίο άνθος καλείται βασιλικό (Βασιλακάκης 2013), ανοίγει πρώτο και ακολουθείται από τα δύο άνθη της βάσης και εν συνεχεία από τα δύο ενδιάμεσα άνθη. Τα άνθη αποτελούνται από πέντε σέπαλα, πέντε πέταλα, είκοσι στήμονες με κίτρινους ανθήρες και έναν ύπερο αποτελούμενο από την ωοθήκη και πέντε στύλους που συμφύονται σε κοινή βάση. Τα άνθη είναι εντομόφιλα. Σε μερικές ποικιλίες όπου οι στήμονες είναι μακρύτεροι από τους στύλους, οι μέλισσες μπορούν να συλλέγουν γύρη χωρίς να γίνεται επικονίαση.

**Καρπός:** Ο καρπός της μηλιάς είναι ψευδής. Το βρώσιμο τμήμα αποτελείται από ιστούς που προέρχονται από την πάχυνση της βάσης του κάλυκα, της στεφάνης και των στημόνων. Έχει ποικίλο σχήμα, από σφαιρικό έως επίμηκες, σάρκα τραγανή ή αλευρώδη, εύχυμη, γλυκιά, όξινη ή υπόξινη και τα σπέρματα είναι καφέ απόχρωσης (<https://el.wikipedia.org>)

### 1.3 Κλιματολογικές απαιτήσεις

**Κλίμα:** Η μηλιά είναι δέντρο των ψυχρών και υγρών κλιμάτων. Δεν αντέχει σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 29°C ενώ αντέχει στις χαμηλές θερμοκρασίες μέχρι -40°C (Βασιλακάκης, 2013). Ευδοκμεί εκεί που εξασφαλίζονται αρκετό χειμερινό ψύχος (για τη διακοπή του λήθαργου των οφθαλμών) και δροσερό καλοκαίρι, απαντά δε μέχρι υψόμετρου 1500 μέτρων. Οι ορεινές περιοχές είναι κατάλληλες για την παραγωγή κόκκινων μήλων, ενώ στα πεδινά έχει καλύτερα αποτελέσματα η παραγωγή κίτρινων και πράσινων μήλων.

Οι περιοχές που γειτνιάζουν με υδάτινες επιφάνειες όπως θαλάσσης, λιμνών, ποταμών, προσφέρονται καλύτερα για την καλλιέργεια της μηλιάς, λόγω της μείωσης του κινδύνου να προκληθούν ζημιές από παγετό, γιατί η υδάτινη επιφάνεια συντελεί στη διατήρηση της θερμοκρασίας σε επιθυμητά επίπεδα, τη νυχτερινή κατά την άνοιξη και το φθινόπωρο και την ημερήσια και νυχτερινή κατά το χειμώνα. Επιπλέον κατά τους θερινούς μήνες συντελεί ώστε η ημερήσια θερμοκρασία να είναι χαμηλότερη κοντά στις υδάτινες επιφάνειες. Σε παραθαλάσσιες όμως ανεμόπληκτες περιοχές, μπορεί να προκληθούν ζημιές από τα σταγονίδια της θάλασσας στα φύλλα και στους καρπούς.

**Θερμοκρασία:** Η θερμοκρασία του καλοκαιριού επηρεάζει την εμφάνιση του κόκκινου χρώματος των καρπών και κατά συνέπεια την ποιότητα της παραγωγής. Η άριστη μέση θερμοκρασία κατά τους μήνες Ιούλιο και Αύγουστο είναι 20 – 21 βαθμοί Κελσίου. Οι πολύ υψηλές θερμοκρασίες, όταν συνοδεύονται και από σημαντική έλλειψη εδαφικής υγρασίας, προξενούν σοβαρές ζημιές στην παραγωγή. Οι κατ' εξαίρεση χαμηλές θερμοκρασίες (κάτω των -25 βαθμών Κελσίου) μπορεί να προξενήσουν ζημιές στα δέντρα κυρίως όταν είναι απότομες. Η ανθεκτικότητα στις χαμηλές θερμοκρασίες διαφέρει από ποικιλία σε ποικιλία. Η μηλιά έχει μεγαλύτερες ανάγκες σε χαμηλές θερμοκρασίες από οποιοδήποτε άλλο φυλλοβόλο καρποφόρο είδος. Η επιτυχής της καλλιέργεια εξαρτάται άμεσα από αυτό τον παράγοντα, σε θερμές περιοχές ή όπου οι χειμώνες είναι θερμοί δημιουργούνται προβλήματα όπως για παράδειγμα πολλοί οφθαλμοί δεν εκπτύσσονται, η βλάστηση είναι αδύνατη, η άνθηση χρονικά ανώμαλη, η καρποφορία περιορισμένη και η ωρίμανση των καρπών ασύγχρονη.

**Βροχόπτωση:** Ευδοκimei σε περιοχές με ετήσιο ύψος βροχόπτωσης πάνω από 500 χιλ., που κατανέμεται σε όλη τη διάρκεια της βλαστικής περιόδου. Σε περιοχές με λιγότερη βροχόπτωση χρειάζεται άρδευση. Η υψηλή σχετική ατμοσφαιρική υγρασία κατά την περίοδο της καρποφορίας μπορεί να προκαλέσει ασθένειες, κυρίως σκωριάσεις. Η μηλιά ανέχεται την εδαφική υγρασία αλλά και την απαιτεί, ιδιαίτερα τη θερινή περίοδο.

**Ηλιοφάνεια:** Το άφθονο φως είναι απαραίτητο γιατί επηρεάζει σημαντικά το χρώμα των καρπών, χαρακτηριστικό που σε ορισμένες περιπτώσεις καθορίζει την ποιότητά τους.

**Ψύχος :** Η μηλιά έχει τις μεγαλύτερες ανάγκες σε ψύχος από οποιοδήποτε άλλο φυλλοβόλο καρποφόρο δέντρο. Η ανάγκη αυτή αποτελεί περιοριστικό παράγοντα για την επιτυχή καλλιέργειά της σε περιοχές που χαρακτηρίζονται σαν θερμές ή όπου οι χειμώνες στην περιοχή αυτή είναι αρκετά θερμοί. Μετά από θερμούς χειμώνες, πολλοί οφθαλμοί δεν εκπτύσσονται, η βλάστηση είναι αδύναμη, η άνθηση χρονικά ανώμαλη, η καρποφορία περιορισμένη και η ωρίμανση των καρπών ασύγχρονη. Οι ποικιλίες που καλλιεργούνται στη χώρα μας καλύπτουν επαρκώς τις ανάγκες τους σε ψύχος (800-1700 ώρες κάτω από 7° C). (<https://el.wikipedia.org>)

## 1.4 Άρδευση

Όταν οι ανάγκες της δεν ικανοποιούνται από τις βροχοπτώσεις τότε πρέπει να αρδεύεται. Η άρδευση γίνεται συχνότερα σε βαριά εδάφη όπου οι ρίζες είναι επιπόλαιες. Το υπερβολικό πότισμα όμως πρέπει να αποφεύγεται γιατί δημιουργεί προβλήματα και προκαλεί ασθένειες. Χρειάζεται περίπου 1000 mm νερού το χρόνο, όπου τα 500 mm τα καταναλώνει τους μήνες Ιούλιο και Αύγουστο. Η άρδευση του οπωρώνα είναι αναγκαία, προκειμένου να αναπληρωθεί το νερό στο έδαφος που απορροφάται από τα καλλιεργούμενα φυτά, πριν αυτά παρουσιάσουν συμπτώματα μαρασμού. (<http://agrosimvoulos.gr>)

Η χρήση του νερού επηρεάζει τη βλάστηση, την αύξηση των ριζών, το σχηματισμό και την ανάπτυξη των καρποφόρων οφθαλμών, την καρπόδεση και ανάπτυξη των καρπών, την παραγωγή και την ποιότητα των καρπών.

## 1.5 Λίπανση

Οι οπωρώνες μηλιάς λιπαίνονται με N κάθε χρόνο, με K κάθε ένα ή δύο χρόνια ενώ τα άλλα θρεπτικά στοιχεία όπως Fe, Mg, Mn, Zn, B καθώς και ιχνοστοιχεία προστίθενται στο έδαφος ή εφαρμόζονται διαφυλλικά όταν παρουσιαστεί κάποια έλλειψη ή τροφοπενία. (Βασιλακάκης, 2013) Αζωτούχος λίπανση είναι απαραίτητο να γίνεται από τα τέλη Μαρτίου μέχρι το τέλος του καλοκαιριού, όπου η λίπανση γίνεται μέσω του νερού της άρδευσης.

Η σωστή λίπανση παίζει σημαντικό ρόλο στην ποιότητα και ποσότητα της παραγωγής αλλά και στη συντήρηση των καρπών μετά την συγκομιδή. Με τη βοήθεια της φυλλοδιαγνωστικής ο παραγωγός έχει τη δυνατότητα να δει την θρεπτική κατάσταση στην οποία βρίσκονται τα δέντρα και να λιπώνει με τα κατάλληλα στοιχεία και στις ανάλογες δόσεις. Ανάλυση φύλλων μηλιάς κατά την περίοδο του θέρους (Ιούλιο) πρέπει να δείχνει την παρακάτω περιεκτικότητα σε ανόργανα στοιχεία : 2,3% N, 0,23% P, 1,53% K, 0,41% Mg, 1,40% Ca, 98 ppm Mn, 30 ppm Zn, 40 ppm B, 220 ppm Fe και 23 ppm Cu. (Βασιλακάκης, 2013)

## 1.6 Εδαφολογικές απαιτήσεις

Οι οπωρώνες που εγκαθίστανται σε επίπεδες τοποθεσίες, που περιβάλλονται από λόφους, δεν είναι εκτεθειμένοι μόνο στους παγετούς της άνοιξης αλλά διατρέχουν τον κίνδυνο να υποστούν σοβαρές ζημιές και κατά το χειμώνα όταν σημειωθούν πολύ χαμηλές θερμοκρασίες.

Η μηλιά ευδοκίμει σε εδάφη που έχουν διάφορη σύσταση. Ωστόσο, μεγαλύτερη σημασία έχει η φύση του υπεδάφους, παρά η ποιότητα του επιφανειακού εδάφους. Το υπέδαφος πρέπει να αποστραγγίζεται καλά, γιατί οι ρίζες της μηλιάς είναι πολύ ευαίσθητες σε περίσσεια νερού. Το κατάλληλο έδαφος πρέπει να έχει

σύσταση αμμοπηλώδη. Τα εδάφη με μεγάλη περιεκτικότητα σε ασβέστιο και άργιλο ή με συνεκτικό υπέδαφος πρέπει να αποφεύγονται. Η περίσσια ασβεστίου προκαλεί τροφωπενίες στο δένδρο. Το pH του εδάφους πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 6,2 έως 6,8. Οι μεγαλύτερες αποδόσεις επιτυγχάνονται στις πεδινές περιοχές, όπου υπάρχει η δυνατότητα εντατικής εκμετάλλευσης και η καλύτερη ποιότητα στις ημιορεινές ή ορεινές περιοχές λόγω πιο ευνοϊκού κλίματος. (Βασιλακάκης, 2013)

## 1.7 Πολλαπλασιασμός

Η μηλιά πολλαπλασιάζεται δι' εμβολιασμού της επιθυμητής ποικιλίας πάνω σε υποκείμενα που μπορεί να είναι σπορόφυτα (κυρίως από σπόρο ποικιλίας Φιρίκι) ή κλωνικά, πολλαπλασιαζόμενα αγενώς (Βασιλακάκης, 2013).

## 1.8. Θρεπτική αξία

Το μήλο είναι πλούσιο σε βιταμίνες, διαιτητικές ίνες, μεταλλικά στοιχεία. Περιέχει ασβέστιο, φώσφορο, σίδηρο, κάλιο, βιταμίνη C, βιταμίνη A, φολικό οξύ, βιοτίνη, μηλικό οξύ. Βοηθά στην πέψη καθώς και στην καύση του λίπους. Έχοντας πολύ λίγες θερμίδες βοηθά τον οργανισμό να διατηρηθεί υγιής. Είναι καλό να καταναλώνεται μετά από κάποιο γεύμα γιατί έχοντας πολύτιμες θρεπτικές ουσίες βοηθά στο μεταβολισμό του οργανισμού και την γρηγορότερη πέψη (<http://agrosimvoulos.gr>).

## 1.9 Ποιότητα καρπών

Η ποιότητα των φρούτων γενικά ορίζεται ως ένας συνδυασμός συστατικών, ιδιοτήτων και παραγόντων που προσφέρει στον άνθρωπο ένα πολύτιμο αγαθό για κατανάλωση. Ο όρος ποιότητα όμως επιδέχεται διάφορες ερμηνείες. Για τους παραγωγούς σημαίνει φρούτα καλής εμφάνισης με αντοχή στις ασθένειες και τις μεταφορές, για τους πωλητές και το εμπόριο γενικότερα σημαίνει καλή εμφάνιση, συνεκτικότητα και ικανότητα συντήρησης. Για τους καταναλωτές σημαίνει καλή εμφάνιση που να συνδυάζεται με καλή γεύση, υψηλή θρεπτική αξία και να είναι απαλλαγμένα από προσβολές και υπολείμματα φυτοφαρμάκων. Διακρίνουμε τέλος ποιότητα φρούτων για νωπή κατανάλωση και για βιομηχανική επεξεργασία.

Από τα παραπάνω γίνεται κατανοητό ότι είναι δύσκολο να δοθεί ένας μόνο ορισμός για την "ποιότητα". Ο πιο διαδεδομένος ορισμός που χρησιμοποιείται για την "ποιότητα" είναι ότι : "ποιότητα είναι το σύνολο εκείνων των χαρακτηριστικών ενός συγκεκριμένου προϊόντος, που επιτρέπουν τον διαχωρισμό του και σχετίζονται άμεσα με την ικανότητα του καταναλωτή, ο οποίος χρησιμοποιώντας τα χαρακτηριστικά αυτά, είναι σε θέση να ξεχωρίζει το προϊόν και να το διακρίνει από το σύνολο ομοειδών προϊόντων". Οι σύγχρονες απαιτήσεις για προϊόντα υψηλής ποιότητας σε συνδυασμό με το διεθνή ανταγωνισμό εμπορίου και τη συνεχή βελτίωση των ποικιλιών επιβάλλουν την επιλογή για καλλιέργεια εξαιρετικής ποιότητας ποικιλιών με επιστημονικά κριτήρια (Βέμμος, n.d.).

## 1.10 Παράγοντες που καθορίζουν την ποιότητα των φρούτων

Η ποιότητα προσδιορίζεται από ένα συνδυασμό παραγόντων που αφορούν την εμφάνιση, την υφή, τη γεύση και οσμή, τη θρεπτική αξία και την ασφάλεια στη διατροφή. Αναλυτικότερα:

- Η εμφάνιση καθορίζεται από το μέγεθος, το σχήμα, το χρωματισμό καθώς και την ομοιομορφία στο σχήμα και το χρωματισμό του καρπού.
- Η υφή προσδιορίζεται από τη συνεκτικότητα, τη τραγανότητα της σάρκας και την περιεκτικότητα σε φυτικές ίνες και χυμό.
- Η γεύση που καθορίζεται από τη γλυκύτητα, την οξύτητα ή την πικράδα.
- Η οσμή που εξαρτάται από την παρουσία αρωματικών ουσιών.
- Η θρεπτική αξία που καθορίζεται από την περιεκτικότητα των φρούτων σε υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, βιταμίνες, ανόργανα στοιχεία, λιπίδια και φαινολικά.
- Η ασφάλεια κατανάλωσης που εξαρτάται από την ύπαρξη στα φρούτα φυσικών τοξινών, μικροβιακών μολύνσεων, βαρέων μετάλλων, καθώς και υπολειμμάτων από φυτοφάρμακα (Βέμμος, n.d.).

## 1.11 Ποικιλίες και υποκείμενα

Οι ποικιλίες μηλιάς που καλλιεργούνται σε όλο τον κόσμο ανέρχονται σε χιλιάδες. Οισπουδαιότερες που καλλιεργούνται στην Ελλάδα και στην Ευρώπη και συμβάλουν στην παραγωγή είναι βασικά οι κόκκινες ποικιλίες (Red Delicious, Red Chief και Starkcrimson), η Golden Delicious και οι παραλλαγές της (μπανανόμηλα), η Granny Smith (πράσινο ξυνόμηλο), το Φυρίκι, η Πιλαφά Delicious, η Jonagold, η Jonagored και τελευταία οι νέες ποικιλίες Gala και οι παραλλαγές της (Royal Gala, Imperial Gala< Regal, Spur Gala-go-red, Galaxy, Scarlet), Fuji και οι παραλλαγές της (Aki Fu No 1, Aki Fu No 2, Aki Fu No 7, Naga Fu No 1, Naga Fu No 2, Naga Fu No 6, Naga Fu No 12) και η Pink Lady (Βασιλακάκης, 2013).

Με βάση ορισμένα χαρακτηριστικά όπως το χρώμα, την οξύτητα, την εποχή ωρίμανσης και την γενετική τους σύσταση, οι ποικιλίες μηλιάς κατατάσσονται:

### I. Ανάλογα με το χρώμα τους:

1. Κόκκινα μήλα (Red Delicious και οι παραλλαγές της, Jonagored, Gloster και άλλες).
2. Πράσινα μήλα (Granny Smith, Mutsu).

3. Κίτρινα μήλα (Golden και οι παραλλαγές της).
4. Μήλα που δεν εμπίπτουν σε μία από τις παραπάνω κατηγορίες.

**II.** Ανάλογα με την οξύτητα του χυμού τους:

1. Γλυκά μήλα (Red Delicious).
2. Ξινά μήλα (Granny Smith).
3. Ενδιάμεσα.

**III.** Ανάλογα με την εποχή ωρίμανσης:

1. Θερινά μήλα (Jerseymac, Summerred).
2. Σεπτεμβρίου (Red Delicious, Golden).
3. Φθινοπωρινά (Granny Smith).

**IV.** Ανάλογα με την γενετική τους σύσταση:

1. Διπλοειδείς (Red Delicious, Golden και πολλές άλλες).
2. Τριπλοειδείς (Jonagold, Mutsu και μερικές άλλες) (Βασιλακάκης, 2013).

## **1.12 Συγκομιδή**

Οι μετρήσιμοι δείκτες που παρέχουν τη δυνατότητα για αντικειμενικό καθορισμό της βέλτιστης ημερομηνίας συγκομιδής ονομάζονται κριτήρια συλλεκτικής ωριμότητας. Σε κλιμακτηρικούς καρπούς (δηλαδή έχουν απότομη αύξηση της αναπνοής και της παραγωγής αιθυλενίου κατά την ωρίμανσή τους) όπως στα μήλα η ωριμότητα διακρίνεται σε φυσιολογική (συλλεκτική) και εμπορική.

Φυσιολογική ωριμότητα επιτυγχάνεται όταν τα μήλα δύνανται ακόμα και μετά την αποκοπή τους από το δέντρο να ολοκληρώσουν την ωρίμανσή τους.

Εμπορική ωριμότητα χαρακτηρίζει τον καρπό που έχει αναπτύξει εκείνα τα ποιοτικά χαρακτηριστικά που τον καθιστούν επιθυμητό στον καταναλωτή.

Τα μήλα συγκομίζονται όταν είναι φυσιολογικά ώριμα. Η εμπορική ωρίμανσή τους ολοκληρώνεται κατά τη διατήρησή τους. Η πραγματοποίηση της συγκομιδής στο κατάλληλο στάδιο ωριμότητας (συλλεκτική ωριμότητα) αποτελεί βασική προϋπόθεση για τη φυσιολογική εξέλιξη της ωρίμανσης και την πλήρη διαμόρφωση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των μήλων, τον περιορισμό της παρουσίας φυσιολογικών ανωμαλιών μετασυλλεκτικά και τη μεγιστοποίηση της διατηρησιμότητάς τους (Υπουργείο Γεωργίας Φυσικών Πόρων & Περιβάλλοντος Κύπρου, 2014).

Ο καρπός ωριμάζει αφού περάσουν ορισμένες ημέρες από την πλήρη άνθηση και αυτό είναι χαρακτηριστικό της κάθε ποικιλίας. Αυτή η περίοδος ονομάζεται καρπική περίοδος. Υπάρχουν ποικιλίες πρώιμες με καρπική περίοδο 100 – 120 ημέρες, ποικιλίες κανονικές με καρπική περίοδο 140 – 150 ημέρες και ποικιλίες όψιμες με καρπική περίοδο 180 – 200 ημέρες.

Το πότε θα συγκομισθεί ο καρπός είναι μεγάλης σημασίας παράγοντας για την ποιότητα και την καλή συντήρηση του καρπού. Υπάρχει μία περίοδος 5 – 20 ημέρες κατά τη διάρκεια της οποίας πρέπει να συγκομισθούν οι καρποί. Η διάρκεια της περιόδου αυτής εξαρτάται από την ποικιλία και από τις καιρικές συνθήκες. Τα μήλα ωριμάζουν αρκετό καιρό μετά τη συγκομιδή τους (Βασιλακάκης, 2013)

Η πρόωρη συγκομιδή αποφέρει γενικά καρπούς ανώριμους που υστερούν σε ποιοτικά χαρακτηριστικά (μέγεθος, σάκχαρα, άρωμα, γεύση, χρώμα) και εμφανίζουν συχνότερα φυσιολογικές ανωμαλίες (π.χ. επιφανειακό έγκαιμα (scald), πικρή στιγματώση) και αυξημένη αφυδάτωση κατά την αποθήκευση.

Η καθυστερημένη συγκομιδή αποδίδει καρπούς υπερώριμους με μειωμένη διατηρησιμότητα, με τάση γρήγορης υποβάθμισης της ποιότητας (απώλεια συνεκτικότητας, αλευρώδης υφή σάρκας) κατά τη διατήρηση, και με αυξημένη εμφάνιση σήψης και φυσιολογικών ανωμαλιών (π.χ. εσωτερικός αποχρωματισμός σάρκας) (Υπουργείο Γεωργίας Φυσικών Πόρων & Περιβάλλοντος Κύπρου, 2014).

Και στις δύο περιπτώσεις οι καρποί δεν πρέπει να μείνουν στο ψυγείο επί μακρό χρονικό διάστημα. Για τους παραπάνω λόγους θα πρέπει να εφαρμόζονται σχολαστικά τα κριτήρια ωρίμανσης κατά τη συγκομιδή.

Τα **κριτήρια συγκομιδής** για τα μήλα είναι:

**1. Η καρπική περίοδος:** δηλαδή ο αριθμός των ημερών από την πλήρη ανθοφορία μέχρι τη συγκομιδή. Είναι χαρακτηριστική για κάθε ποικιλία π.χ. η Golden Delicious απαιτεί 145 – 150 μέρες μετά την πλήρη άνθηση και η Granny Smith 180 – 200 μέρες. Υπάρχουν και πρώιμες ποικιλίες με καρπική περίοδο 100 – 120 μέρες.

**2. Η μέτρηση των διαλυτών στερεών συστατικών:** η περιεκτικότητα των διαλυτών στερεών γενικά αυξάνει με την ωρίμανση των καρπών. Η περιεκτικότητά τους επηρεάζεται από τις καιρικές συνθήκες και από τη θέση των καρπών πάνω στο δέντρο. Μεγάλη παραλλακτικότητα μπορεί να παρατηρηθεί μέσα στον οπωρώνα όσο και στο ίδιο δέντρο. Γι' αυτό ο προσδιορισμός των διαλυτών στερεών συστατικών δε θεωρείται από μόνος του αξιόπιστο κριτήριο ωριμότητας των μήλων. Η συγκέντρωση των ΔΣΣ αυξάνεται με την ωρίμανση των μήλων καθώς διασπάται προοδευτικά το άμυλό τους σε σάκχαρα. Προσδιορίζεται σε μικρό όγκο χυμού με τη χρήση διαθλασίμετρου και εκφράζεται σε βαθμούς στην κλίμακα Brix που αντιστοιχεί σε ποσοστιαία συγκέντρωση σακχαρόζης (% ή g ανά 100 mL). Ως ελάχιστη τιμή αυτών κατά τη συγκομιδή, για την επίτευξη καλύτερης ποιότητας, θεωρείται το ποσοστό 12%.



**3. Η περιεκτικότητα του καρπού σε άμυλο:** προσδιορίζεται με το τεστ αμύλου - ιωδίου. Η ωρίμανση των μήλων χαρακτηρίζεται από προοδευτική αποδόμηση του αμύλου σε σάκχαρα από το κέντρο του καρπού προς τον φλοιό. Η παρουσία αμύλου στιγματίζεται με εμβάπτιση εγκάρσια τεμαχισμένου καρπού σε διάλυμα ιωδίου - ιωδιούχου καλίου ( 2,2g προς 8,8g σε 1000mL νερό). Η μέθοδος αυτή, αν και είναι εύκολη σε εφαρμογή, η παραλλακτικότητα που παρουσιάζεται από χρόνο σε χρόνο και από τον ένα καρπό στον άλλο είναι τόσο μεγάλη που την κάνει αναξιόπιστη σε μερικές περιοχές. Όταν το 40 – 50 % της επιφάνειας αποκτήσει λευκό χρώμα είναι το κατάλληλο στάδιο για τη συγκομιδή.

**4. Ο χρωματισμός των σπερμάτων:** μεταβολή από λευκό σε καφέ χρώμα σηματοδοτεί γενικά τη φυσιολογική ωρίμανση. Παρουσιάζει ωστόσο σημαντική παραλλακτικότητα ακόμα και στην ίδια ποικιλία.

**5. Το μέγεθος των καρπών:** το τελικό μέγεθος των καρπών επηρεάζεται σημαντικά από πολλούς παράγοντες, όπως είναι οι κλιματικές συνθήκες, η λίπανση των δέντρων και το αραιώμα των καρπών.

**6. Το χρώμα του φλοιού:** το κόκκινο χρώμα του φλοιού των καρπών έχει μικρή αξία στον καθορισμό του κατάλληλου σταδίου ωριμότητάς τους, γιατί η εμφάνισή του δε συνδέεται μόνο με την ωρίμανση, αλλά και με τη φυλλική επιφάνεια κατά καρπό, την έκθεση στον ήλιο, τη θερμοκρασία και τη θρεπτική κατάσταση του δέντρου. Ακόμα το χρώμα των κόκκινων μεταλλαγών μπορεί να εμφανιστεί όταν ο καρπός είναι ακόμη άγουρος.

**7. Η συνεκτικότητα της σάρκας:** ο βαθμός συνεκτικότητας της σάρκας στην πίεση, κατά το στάδιο της πλήρους ωρίμανσης των καρπών, ποικίλλει σημαντικά από χρόνο σε χρόνο και οι καρποί μπορεί να δείχνουν τον ίδιο βαθμό συνεκτικότητας 10 – 21 ημέρες ή και περισσότερες. Γι' αυτό το τεστ πύσεως μπορεί μόνο κατά προσέγγιση να καθορίσει την περίοδο ωριμότητας των καρπών μίας ποικιλίας. Η παραλλακτικότητα αυτή που παρατηρείται με το τεστ πύσεως της σάρκας από χρόνο σε χρόνο δείχνει ότι η βλαστική περίοδος και οι συνθήκες θρέψης του δέντρου επηρεάζουν τη συνεκτικότητα της σάρκας και κατά συνέπεια και την ωριμότητα των καρπών.

**8. Απόσπαση καρπού από το λογχοειδές:** όταν οι καρποί ωριμάσουν τότε ο βαθμός προσφύσεώς τους με το βλαστό μειώνεται σημαντικά. Επομένως, αν κατά τη συγκομιδή μαζί με τους καρπούς αποσπώνται πολλά λογχοειδή, τότε ο καρπός είναι άγουρος. Συνδυασμός περισσότερων του ενός κριτηρίων οδηγούν στον ασφαλή προσδιορισμό του άριστου σταδίου ωρίμανσης κατά τη συγκομιδή των καρπών για το σκοπό που επιδιώκουμε. Για παράδειγμα σε διαφορετικό στάδιο ωρίμανσης θα συγκομισθούν τα μήλα που πηγαίνουν κατευθείαν για κατανάλωση από εκείνα που προορίζονται για παρατεταμένη συντήρηση (6 – 8 μήνες). Η συγκομιδή των καρπών γίνεται με το χέρι. Ιδιαίτερη φροντίδα χρειάζεται τόσο κατά την συγκομιδή όσο και κατά τη μεταφορά των καρπών γιατί οι καρποί μωλωπίζονται. Τα μήλα είτε

πηγαίνουν για συσκευασία και στη συνέχεια στην αγορά ή πηγαίνουν στα ψυγεία για συντήρηση (Υπουργείο Γεωργίας Φυσικών Πόρων & Περιβάλλοντος Κύπρου, 2014).

### **1.13 Οικονομική σημασία της μηλοκαλλιέργειας**

Η μηλοκαλλιέργεια είναι η τέταρτη σε σημασία καλλιέργεια μετά από εκείνη της ελιάς, των εσπεριδοειδών και της ροδακινιάς. Η παραγόμενη ποσότητα μήλων κυμαίνεται περί τους 250.000 τόνους ετησίως.

Σημαντικές ποσότητες μήλων παράγονται σε πολλές περιοχές της Ελλάδος, είναι γνωστά όμως τα μήλα της Νάουσας, της Ζαγοράς του Πηλίου, της Αγίας Λαρίσης, της Καστοριάς, της Τριπόλεως. Μεγάλες ποσότητες μήλων παράγουν πολλές Ευρωπαϊκές καθώς και άλλες χώρες και ως εκ τούτου υπάρχει έντονο διεθνές εμπορικό ενδιαφέρον για το μήλο καθώς και ανταγωνισμός. (Βασιλακάκης, 2013) Έτσι η εξαγωγή Ελληνικών μήλων στη Αίγυπτο από μηδενική παρουσία που είχε το 2009, έχει αναρριχηθεί στη δεύτερη θέση το 2013, με μερίδιο αγοράς που προσεγγίζει το 19% και αξία που έφτασε στα 29,2 εκατ. ευρώ (<http://agora.mfa.gr>).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο : ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΤΩΝ ΜΗΛΩΝ

### 2.1 Γενικά

Ως συντήρηση τροφίμων ορίζεται η καταστροφή, αδρανοποίηση ή απομάκρυνση ενός ή όλων των παραγόντων που συμβάλλουν στην υποβάθμιση και αλλοίωση των τροφίμων ταυτόχρονα με την δημιουργία κατάλληλων συνθηκών στο τρόφιμο ή στο περιβάλλον του τροφίμου για να περιοριστεί η δράση των παραγόντων αυτών. (Αρβανιτογιάννης, 2001)

Με τη συντήρηση επιδιώκεται η παράταση της εμπορικής ζωής των προϊόντων χωρίς να υποβαθμίζεται σοβαρά η ποιότητά τους, με σκοπό τη διάθεσή τους σε απομακρυσμένες αγορές και σε άλλες εποχές εκτός από την εποχή συγκομιδής. Η συντήρηση αυτή καθεαυτή χρησιμοποιείται για ομαλή τροφοδοσία της αγοράς, ώστε να εξομαλύνονται οι αιχμές που δημιουργεί η συγκομιδή σε σύντομο χρονικό διάστημα. Τα μήλα προσφέρονται για μακρά συντήρηση και η τροφοδοσία της αγοράς είναι εξασφαλισμένη όλες τις εποχές του έτους. (Σφακιωτάκης, 1995)

Οι καρποί των περισσότερων ποικιλιών μήλων συγκομίζονται από τα τέλη Αυγούστου ως τα τέλη Οκτωβρίου και μπορούν να διατηρηθούν σε:

**α) Κοινά ψυγεία.** Στα ψυγεία αυτά ρυθμίζεται μόνο η θερμοκρασία( η οποία πρέπει να είναι 0°C και η υγρασία (η οποία πρέπει να είναι πάνω από 90%). Στην χώρα μας η μέθοδος αυτή είναι καθιερωμένη.

**β) Ψυγεία με ρυθμιζόμενη ατμόσφαιρα.** Στα ψυγεία αυτά ρυθμίζεται τόσο η θερμοκρασία όσο και η σύνθεση της ατμόσφαιρας. Η θερμοκρασία στην περίπτωση αυτή είναι 0°C και η σύνθεση της ατμόσφαιρας :

Οξυγόνο (O<sub>2</sub>) → 1-3%

Διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) → 0,3-3,0%

Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται σε ευρεία κλίμακα στο εξωτερικό. Τελευταία άρχισαν να κατασκευάζονται ψυγεία με ρυθμισμένη ατμόσφαιρα και στη χώρα μας.

Πρέπει να σημειωθεί πως όταν τα μήλα συντηρούνται υπό συνθήκες ελεγχόμενης ατμόσφαιρας παρατείνεται η διάρκεια ζωής τους πέραν των επτά μηνών (Βασιλακάκης, 2013).

### 2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την συντήρηση

Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την συντήρηση των προϊόντων στους ψυκτικούς θαλάμους είναι :

Προσυλλεκτικοί: η ποικιλία, ο φωτισμός του προϊόντος κατά την ανάπτυξη του, η άρδευση και η λίπανση με άζωτο είναι οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την αρχική ποιότητα του προϊόντος και τροποποιώντας τους μπορούμε να πετύχουμε

πολύ υψηλή ποιότητα αρχικού προϊόντος. Η συντηρησιμότητα των μήλων εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από την περιεκτικότητα των καρπών σε ασβέστιο και κάλιο (κυρίως από την σχέση K/Ca) (Βασιλακάκης, 2013).

Στάδιο συλλεκτικής ωριμότητας: σχετίζεται με την ποικιλία και περιβαλλοντικές συνθήκες κάθε χρονιάς και χρησιμοποιούμε διάφορα κριτήρια συλλεκτικής ωριμότητας για να αποφασίσουμε την άριστη ημερομηνία συγκομιδής.

Προσεκτική συγκομιδή και μεταχείριση: ώστε να μην μολωπιστούν και έχουμε ανοίγματα στην επιφάνεια των καρπών και των λοιπών φυτικών τμημάτων

Πρόψυξη: το συντομότερο, συνήθως, μετά τη συγκομιδή, αν είναι δυνατόν και ελάχιστες ώρες μετά τη συγκομιδή. Η πρόψυξη είναι η διαδικασία κατά την οποία αφαιρείται η θερμότητα αγρού γρήγορα μέχρι να φτάσει σε θερμοκρασία συντήρησης. Έχει σκοπό τη διατήρηση των προϊόντων για αρκετές ημέρες σε κατάσταση που ελάχιστα διαφέρει ποιοτικά από αυτήν της στιγμής της συλλογής (Κατσούλας & Κίττας, 2008).

Φυτοϋγεία και υγιεινή χώρων και μέσων: όλες οι μεταχειρίσεις των προϊόντων πρέπει να γίνονται με καθαρά χέρια και μέσα συγκομιδής, να διαλέγονται και συσκευάζονται σε καθαρά μέσα και να συντηρούνται σε καθαρούς και απολυμασμένους χώρους. Αυτό επιτυγχάνεται με ψεκασμούς, πριν την εισαγωγή των καρπών στους θαλάμους, σε όλες τις επιφάνειες των θαλάμων με μυκοστατική βαφή ώστε να περιοριστεί η ανάπτυξη των παθογόνων μικροοργανισμών.

Μετασυλλεκτικές συνθήκες περιβάλλοντος : Η θερμοκρασία, η σχετική υγρασία, η περιεκτικότητα του αέρα σε οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα και αιθυλένιο είναι τα στοιχεία αυτά που καθορίζουν την διάρκεια ζωής των καρπών μέσα στους θαλάμους (Βασιλακάκης, 2013).

### **2.3 Ρυθμίσεις συνθηκών στους αποθηκευτικούς χώρους**

Κατά τη διάρκεια της συντήρησης παρατηρούνται πολλές μεταβολές που έχουν ως αποτέλεσμα την κατανάλωση των μεγαλομορίων (υδατάνθρακες, λίπη, πρωτεΐνες). Τα οπωροκηπευτικά ως ζωντανοί οργανισμοί συνεχίζουν να αναπνέουν και να καταναλίσκουν κυρίως υδατάνθρακες, λίπη, οξέα κ.α. Τα παραγόμενα προϊόντα είναι νερό, διοξείδιο του άνθρακα και πολλά μικρομόρια τα οποία και αυτά καταναλίσκονται είτε από το ίδιο το προϊόν, είτε αποτελούν υπόστρωμα των μικροοργανισμών. Επίσης κάποια από αυτά τα συστατικά, μικρού μοριακού βάρους ενώσεις, ελευθερώνονται στον αέρα και δίνουν τις διάφορες οσμές, ευχάριστες (χαρακτηριστικό άρωμα του προϊόντος) ή και δυσάρεστες.

Οι διεργασίες αυτές, που βασικά είναι βιοχημικές, επηρεάζονται από το προϊόν, τη θερμοκρασία, την σχετική υγρασία και τη σύνθεση της ατμόσφαιρας του ψυγείου καθώς και από τη διάρκεια της συντήρησης (Βασιλακάκης, 2014). Αυτοί οι παράγοντες (θερμοκρασία, υγρασία, σύσταση αέρα, αερισμός) θα πρέπει να

ελέγχονται - ρυθμίζονται με σκοπό την διατήρηση των προϊόντων όσο το δυνατόν μεγαλύτερο χρονικό διάστημα και σε κατάσταση τέτοια όπως κατά την συγκομιδή.

### **α. Θερμοκρασία**

Η θερμοκρασία είναι ο πλέον σημαντικός παράγοντας ο οποίος επηρεάζει αποτελεσματικά το ρυθμό υποβάθμισης της ποιότητας των συγκομισθέντων καρπών. Σε κάθε αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C, πάνω από την άριστη θερμοκρασία συντήρησης, η υποβάθμιση της ποιότητας μεγαλώνει κατά δύο με τρεις φορές. Η θερμοκρασία επίσης επηρεάζει το πώς επιδρούν στους καρπούς οι χαμηλές συγκεντρώσεις του αιθυλενίου, του οξυγόνου και του διοξειδίου του άνθρακα. Η εκβλάστηση των σπορίων των παθογόνων μικροοργανισμών και ο ρυθμός ανάπτυξής των, επηρεάζονται σημαντικά από τη θερμοκρασία (Βασιλακάκης, 2014).

Η βέλτιστη θερμοκρασία διατήρησης διαφέρει μεταξύ ποικιλιών. Ο ρυθμός αναπνοής είναι υψηλότερος και η διατηρησιμότητα μικρότερη στις πρώιμες, καλοκαιρινές ποικιλίες. Μεγαλύτερη διατηρησιμότητα παρουσιάζουν οι κόκκινες ποικιλίες Delicious (Red και Starking Delicious) και μικρότερη οι ποικιλίες Gala, Καθιστά, και Lord Lambourne (Λόρτικα). Οι ποικιλίες Red και Starking Delicious, Golden Delicious, Granny Smith και Gala μπορούν να διατηρηθούν για μεγαλύτερο διάστημα σε θερμοκρασία μέχρι και -1°C χωρίς να παρουσιάζουν κρυσταλλισμό ή πάγωμα, αφού η θερμοκρασία πήξης του χυμού τους μειώνεται λόγω των διαλυτών στερεών στον -1.5°C. Για τη διατήρηση ομοιόμορφης θερμοκρασίας εντός του φορτίου των ψυκτικών θαλάμων είναι σημαντικό οι στοίβες των κιβωτίων να κάθονται πάνω σε παλέτες, να υπάρχουν διάδρομοι στο κέντρο των θαλάμων και το φορτίο να μην εφάπτεται στους τοίχους έτσι ώστε να υποβοηθείται η ομαλή διακίνηση του ψυχρού αέρα από τους αεριστήρες. Η παρακολούθηση της θερμοκρασίας των θαλάμων πρέπει να γίνεται σε περισσότερα από ένα σημεία και να επιβεβαιώνεται από θερμομέτρα σάρκας (Υπουργείο Γεωργίας Φυσικών Πόρων & Περιβάλλοντος Κύπρου, 2014).

Η διατήρηση της σταθερής θερμοκρασίας μέσα σε στενά επιθυμητά όρια είναι το αποτέλεσμα καλού σχεδιασμού του συστήματος ψύξης, σωστής διάταξης των ψυχόμενων προϊόντων, καλής μόνωσης των τοιχωμάτων των ψυγείων και καλής κυκλοφορίας του αέρα ανάμεσα στα ψυχόμενα προϊόντα (Κατσούλας & Κίττας, 2008).

### **β. Σχετική υγρασία**

Κατά τη συντήρηση των νωπών οπωροκηπευτικών τόσο στην ελεγχόμενη ατμόσφαιρα όσο και στη κοινή συντήρηση η σχετική υγρασία διατηρείται στο εύρος από 90 ως 95%. Αυτό είναι πολύ σημαντικό δεδομένου ότι μείωση της σχετικής υγρασίας κάτω από 90% προκαλεί αφυδάτωση και συρρίκνωση των φρούτων, άσχημη εμφάνιση των ζωικών ιστών, ορισμένες μεταβολές υφής και γενικά απώλεια βάρους λόγω αφυδάτωσης σε όλα τα προϊόντα, ενώ αύξηση της πάνω από 95% πλησιάζοντας το σημείο κορεσμού 100% αποτελούν ευνοϊκές συνθήκες για την

ανάπτυξη παθογόνων μικροοργανισμών, που έχει ως αποτέλεσμα την ποιοτική υποβάθμιση ή και την απώλεια του συντηρούμενου προϊόντος.

Ο έλεγχος της σχετικής υγρασίας στους χώρους αποθήκευσης μήλων υπό ψύξη είναι απαραίτητος για την επιμήκυνση της διάρκειας ζωής τους. Απώλεια νωπού βάρους μεγαλύτερη από 3-5% μπορεί να προκαλέσει εμφανή ρυτίδωση στα μήλα. Χαρακτηριστική ευαισθησία στην αφυδάτωση παρουσιάζει η ποικιλία Golden Delicious λόγω της υψηλής πυκνότητας φακιδίων στην επιδερμίδα των φρούτων της. Η αφυδάτωση περιορίζεται με τη γρήγορη πρόψυξη και τη διατήρηση περιβάλλοντος υψηλής σχετικής υγρασίας 90-95% κατά την αποθήκευση. Ιδιαίτερα κρίσιμο για την αφυδάτωση των μήλων είναι το στάδιο της φόρτωσης των ψυκτικών θαλάμων. Πιο συγκεκριμένα καθώς εισάγονται σε ένα ξηρό περιβάλλον τα φρούτα τείνουν να αποδεδυθούν υγρασία προς το περιβάλλον μέχρι να επέλθει ισορροπία ανάμεσα στην υγρασία μέσα και έξω από την επιδερμίδα τους. Για αυτό συστήνεται όπως η υγρασία των ψυκτικών θαλάμων να αυξάνεται πριν από την εισαγωγή των μήλων με χρήση υγραντήρα ή έστω με απλή διαβροχή του πατώματος. Η σχετική υγρασία των θαλάμων μπορεί να παρακολουθείται με απλά θερμομέτρα ξηρού και υγρού βολβού σε συνδυασμό με ψυχομετρικό πίνακα (Υπουργείο Γεωργίας Φυσικών Πόρων & Περιβάλλοντος Κύπρου, 2014).

Η σχετική υγρασία καθορίζεται κυρίως από τη διαφορά θερμοκρασίας του αέρα και της επιφάνειας των ψυκτικών στοιχείων. Μία μικρή διαφορά θερμοκρασίας της τάξης του 0°-1°C είναι απαραίτητη για τη διατήρηση ικανοποιητικά υψηλής σχετικής υγρασίας.

#### **γ. Αερισμός**

Η κυκλοφορία του αέρα στα ψυγεία είναι απαραίτητη για τη διατήρηση ομοιόμορφης θερμοκρασίας και ομοιόμορφης σύνθεσης της ατμόσφαιρας σε όλο το χώρο. Επίσης για τη γρήγορη εξομάλυνση θερμοκρασιακών διαφορών που μπορεί να παρουσιάζουν τα νεοεισερχόμενα τρόφιμα. Μέση προς μεγάλη ταχύτητα αέρα μπορεί να προκαλέσει αφυδάτωση των προϊόντων αλλά αυτή μπορεί να ελεγχθεί με διατήρηση της κατάλληλης σχετικής υγρασίας.

Ορισμένες φορές γίνεται και καθαρισμός του αέρα για την απομάκρυνση δυσάρεστων οσμών και πτητικών ουσιών από τα φρούτα. Ο καθαρισμός γίνεται με διαβίβαση του αέρα δια μέσου ενεργού άνθρακα ή με απλό εξαερισμό ([www.chemeng.ntua.gr/courses/sbt/files/ΨΥΞΗ.pdf](http://www.chemeng.ntua.gr/courses/sbt/files/ΨΥΞΗ.pdf)).

#### **δ. Σύσταση της ατμόσφαιρας**

Ο έλεγχος της αναπνοής και της ωρίμανσης των προϊόντων, ο έλεγχος της ανάπτυξης και της δράσης των αλλοιούμενων μικροοργανισμών και η επιβράδυνση ή αναστολή των ενζυμικών αντιδράσεων, οι οποίες οδηγούν στην υποβάθμιση ή αλλοίωση του προϊόντος επιτυγχάνεται με μεταβολή της σύνθεσης των αερίων της συγκεκριμένης ατμόσφαιρας. Για το λόγο αυτό εφαρμόζονται τεχνικές συντήρησης

σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα (Modified Atmosphere, MA) ή σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα (Controlled Atmosphere, CA).

Η αερόβια αναπνοή των φρούτων και λαχανικών πρέπει να διατηρείται σε χαμηλό ρυθμό για την επιμήκυνση του χρόνου ζωής αυτών. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με μείωση της συγκέντρωσης του οξυγόνου, αύξηση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα και μείωση της θερμοκρασίας ([www.chemeng.ntua.gr/courses/sbt/files/ΨΥΞΗ.pdf](http://www.chemeng.ntua.gr/courses/sbt/files/ΨΥΞΗ.pdf)).

## 2.4 Ελεγχόμενη ατμόσφαιρα (CA)

Αποθήκευση σε Ελεγχόμενη Ατμόσφαιρα (CA) σημαίνει τον εγκλεισμό του τροφίμου σε χώρο, όπου η σύνθεση της ατμόσφαιρας μεταβάλλεται και ελέγχεται συνεχώς ώστε η σύνθεση των αερίων να διατηρείται στα επιθυμητά επίπεδα. Ο έλεγχος εξασφαλίζει διατήρηση σταθερής ατμόσφαιρας ανεξάρτητα της αναπνοής του προϊόντος, της απώλειας μέσω διαρροών και ρωγμών κ.τ.λ. ([www.foodtech.gr/old/pdfs/CAMAFoods.pdf](http://www.foodtech.gr/old/pdfs/CAMAFoods.pdf)).

Στόχος της ελεγχόμενης ατμόσφαιρας είναι η αναστολή της αναπνοής του φρούτου, η οποία επιτυγχάνεται με την μείωση του οξυγόνου καθώς προστίθεται περίσσια αζώτου καθαρότητας 99%. Η περίσσια αζώτου δεσμεύει το οξυγόνο εντός του ψυκτικού θαλάμου με αποτέλεσμα μετά από μερικές ημέρες να ελαττωθεί το ποσοστό οξυγόνου από 21 % (ατμοσφαιρικός αέρας) σε 2-3%. Σε αυτές τις συνθήκες η αναπνοή του προϊόντος επιβραδύνεται σημαντικά. Ο μικρός ρυθμός αναπνοής αλλά και η πλήρης στεγανότητα του θαλάμου έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση διοξειδίου του άνθρακα εντός του ψυκτικού θαλάμου. Αυτό για να μην είναι επιβλαβές για το προϊόν απορροφάται μέσω του απορροφητή διοξειδίου του άνθρακα με στόχο η περιεκτικότητά του να μην υπερβεί το 5%. Το δίκτυο σωληνώσεων του απορροφητή διοξειδίου του άνθρακα και της γεννήτριας αζώτου λειτουργεί πνευματικά, με τις ανάλογες πνευματικές βαλβίδες, που λαμβάνουν πίεση από έναν κεντρικό αεροσυμπιεστή και ένα κοντέρ. Τα ποσοστά διοξειδίου του άνθρακα και οξυγόνου ελέγχονται συνεχώς από ένα σύστημα ανάλυσης και τα επιθυμητά ποσοστά τους διαφέρουν ανάλογα με την ποικιλία του προϊόντος αποθήκευσης (<http://www.criogen.gr/#!controlled-atmosfere/c192n>).

Με τη μείωση του οξυγόνου, πέρα από τη μείωση της αναπνευστικής δραστηριότητας των οπωροκηπευτικών παρατηρούνται τα παρακάτω :

- διατήρηση της οξύτητας
- δεν αποικοδομούνται οι πρωτεΐνες
- επιβραδύνεται το μαλάκωμα της σάρκας
- αναστέλλεται ο σχηματισμός του αιθυλενίου
- επιβραδύνεται σημαντικά η οξείδωση του ασκορβικού οξέως-βιτ. C
- δεν καταστρέφονται οι μεμβράνες των κυττάρων

-δεν αναπτύσσονται μερικές φυσιολογικές ασθένειες όπως το επιφανειακό έγκαυμα στα μήλα.

Κάποια προϊόντα εμφανίζουν συμπτώματα ανοξίας κάτω από ορισμένο όριο οξυγόνου γι' αυτό καλό είναι να λαμβάνεται υπόψη κατά την εφαρμογή της ελεγχόμενης ατμόσφαιρας.

Υπερβολική συγκέντρωση διοξειδίου του άνθρακα είναι ευεργετική ή επιζήμια για τα προϊόντα. Για το λόγο αυτό πρέπει να τηρούνται τα όρια ασφαλείας κατά την αποθήκευση των οπωροκηπευτικών ιδιαίτερα όταν τα όρια δεν ελέγχονται άμεσα, όπως συμβαίνει στην τροποποιημένη ατμόσφαιρα. Το διοξείδιο του άνθρακα αναστέλλει το μαλάκωμα της σάρκας των φρούτων (Βασιλακάκης, 2014).

#### **2.4.1 Ιδιότητες Ελεγχόμενης ατμόσφαιρας**

-Καθυστερεί την ωρίμανση, μειώνει την αναπνευστική δραστηριότητα και την παραγωγή του αιθυλενίου

-Έχει άμεση ή έμμεση επίδραση στις μετασυλλεκτικές ασθένειες, μειώνει τις προσβολές καθώς και την ένταση των προσβολών

-Έχει ευεργετική επίπτωση σε μερικές φυσιολογικές ασθένειες, όπως ζημιά από χαμηλές θερμοκρασίες

-Είναι χρήσιμο εργαλείο για εντομολογικό έλεγχο σε μερικά προϊόντα προς ικανοποίηση των μέτρων ασφαλείας των χωρών εισαγωγής

-Κατάλληλα επίπεδα οξυγόνου και διοξειδίου του άνθρακα για κάθε προϊόν είναι βασική προϋπόθεση για επιτυχή αποτελέσματα.

Η ελεγχόμενη ατμόσφαιρα είναι αποτελεσματική στη συντήρηση πολλών προϊόντων, σε ορισμένα δεν έχει καμία επίδραση (μπανάνα, μανταρίνι, σταφύλι, πορτοκάλι, πιπεριά κ.α.), ενώ για άλλα είναι κατάλληλη μόνο για σύντομο χρονικό διάστημα, δηλαδή κατά τη μεταφορά των προϊόντων (σύκο, κεράσι, μπανάνα, βατόμουρο κ.α.). (Βασιλακάκης, 2014).

Η ελεγχόμενη ατμόσφαιρα εφαρμόζεται κυρίως για τη συντήρηση των μήλων (Βασιλακάκης, 2014). Μείωση της συγκέντρωσης του  $O_2$  σε 10% ή χαμηλότερο μειώνει το ρυθμό αναπνοής τόσο παρουσία όσο και απουσία  $CO_2$ . Για την ίδια συγκέντρωση  $O_2$  ο ρυθμός αναπνοής μειώνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του  $CO_2$ . Αύξηση της συγκέντρωσης του  $CO_2$  σε 10% επίσης μειώνει το ρυθμό αναπνοής ακόμη και εάν η παρουσία οξυγόνου βρίσκεται σε σχετικά υψηλά επίπεδα.

Εάν η συγκέντρωση του  $O_2$  μειωθεί πάρα πολύ η αερόβια αναπνοή καταστέλλεται και υποκαθίσταται τουλάχιστο μερικά από την αναερόβια αναπνοή.



Το αποτέλεσμα είναι η συγκέντρωση αλκοόλης και άλλων τοξικών προϊόντων της αναερόβιας αναπνοής, η εμφάνιση φυσιολογικών ανωμαλιών και η μείωση του χρόνου ζωής. Η κρίσιμη συγκέντρωση  $O_2$  για την έναρξη αναερόβιας αναπνοής εξαρτάται από τη θερμοκρασία (η απαίτηση σε  $O_2$  είναι μεγαλύτερη σε ψηλότερη θερμοκρασία), το βαθμό ωρίμανσης και το είδος του προϊόντος. Παραδείγματα κρίσιμης συγκέντρωσης  $O_2$  για την έναρξη αναερόβιας αναπνοής είναι 1.8% για μήλα στους 3.5°C, 2.3% και 1.2% για σπαράγγια στους 20° και 10°C, αντίστοιχα και 4% για καρότα και μπιζέλια στους 20°C ([www.chemeng.ntua.gr/courses/sbt/files/ΨΥΞΗ.pdf](http://www.chemeng.ntua.gr/courses/sbt/files/ΨΥΞΗ.pdf)).

Η συγκέντρωση του οξυγόνου συνήθως κυμαίνεται ανάμεσα στο 3 και 5%. Όταν η συγκέντρωση του οξυγόνου περιορίζεται σημαντικά σε πολύ χαμηλά επίπεδα (1-1,5%) τότε ονομάζεται ULO (Ultra Lower Oxygen) (Tahir and Nybom, 2013). Σε αυτή την περίπτωση η συντήρηση των μήλων παρατείνεται ακόμη περισσότερο, οι καρποί διατηρούν την φρεσκάδα τους (είναι σχεδόν όπως την ημέρα της συγκομιδής), το επιφανειακό έγκλωμα δεν εμφανίζεται ή περιορίζεται σημαντικά και δεν εμφανίζεται το αλεύρωμα (Βασιλακάκης, 2014). Ωστόσο η μέθοδος αυτή θεωρείται δαπανηρή από πλευράς κατασκευής και συντήρησης και επίσης σύμφωνα με πειράματα έχει παρατηρηθεί ότι οι καρποί που αποθηκεύονται σε τέτοιες συνθήκες δεν αναπτύσσουν ικανοποιητικό άρωμα (Harb et al, 2008).

Πολύ αυξημένη συγκέντρωση  $CO_2$  καταστέλλει και την αερόβια και την αναερόβια αναπνοή, περιορίζει ή καθυστερεί την κλιμακτήριο, και συνήθως επιταχύνει την υποβάθμιση της ποιότητας. Οι πρώτες μεταβολές στην ποιότητα είναι η ανάπτυξη δυσάρεστων οσμών που ακολουθείται από μεταβολή του χρώματος και αλλοίωση της υφής ([www.chemeng.ntua.gr/courses/sbt/files/ΨΥΞΗ.pdf](http://www.chemeng.ntua.gr/courses/sbt/files/ΨΥΞΗ.pdf)).

Η συγκέντρωση  $O_2$  και  $CO_2$  επηρεάζει την ανάπτυξη αερόβιων μικροοργανισμών που βρίσκονται στην επιφάνεια των τροφίμων. Συγκέντρωση  $CO_2$  μεγαλύτερη από 10% επιβραδύνει σημαντικά την ανάπτυξη τέτοιων μικροοργανισμών. Το κατώτερο αποτελεσματικό όριο εξαρτάται από τη θερμοκρασία (ψηλότερες θερμοκρασίες απαιτούν μεγαλύτερες τιμές), τον πληθυσμό των μικροοργανισμών, και τη θρεπτική σύσταση του τροφίμου (Kneon et al, 2013).

Υπερβολικά αυξημένη συγκέντρωση  $CO_2$  και έλλειψη  $O_2$  μπορεί να προκαλέσει την ανάπτυξη αναερόβιων μικροοργανισμών, μεταξύ των οποίων και παθογόνοι. Εκτός της μεταβολής της σύστασης του αέρα σε οξυγόνο και διοξείδιο του άνθρακα ορισμένες φορές χρησιμοποιούνται μικρές συγκεντρώσεις άλλων αερίων, όπως χλώριο, διοξείδιο του θείου, όζον, κ.λ.π. για την επιβράδυνση της ανάπτυξης μικροοργανισμών και εντόμων. Επίσης χρησιμοποιείται αιθυλένιο, όπως ήδη αναφέρθηκε για την επιτάχυνση της ωρίμανσης των φρούτων (Kneon et al, 2013).

Άλλα χημικά που χρησιμοποιούνται για να περιορίσουν φυσιολογικές ανωμαλίες και μεταβολές (π.χ. εμφάνιση κηλίδων, εκβλάστηση), η οξειδώσεις, είτε ψεκάζονται πάνω στα προϊόντα σε μορφή αεροζόλ ή υδατικών διαλυμάτων, είτε

προστίθενται στη συσκευασία προϊόντων που διατηρούνται υπό ψύξη ([www.chemeng.ntua.gr/courses/sbt/files/ΨΥΞΗ.pdf](http://www.chemeng.ntua.gr/courses/sbt/files/ΨΥΞΗ.pdf)).

## 2.5 Εφαρμογή όζοντος στη συντήρηση φρούτων και λαχανικών

Τα τελευταία χρόνια έχει αρχίσει να αξιολογείται ερευνητικά αλλά και να εφαρμόζεται σε εμπορικό επίπεδο η χρήση του όζοντος για την οξείδωση του αιθυλενίου αλλά και ως απολυμαντικό για την αναστολή αύξησης των μυκήτων, που προκαλούν μετασυλλεκτικές σήψεις (Βασιλακάκης et al, 2012). Το όζον είναι αέριο ανοικτού κυανού χρώματος και απαντάται στα χαμηλότερα επίπεδα της στρατόσφαιρας ως 'στοιβάδα του όζοντος'. Η οσμή του είναι χαρακτηριστική, γίνεται εύκολα αντιληπτή όταν η ελάχιστη συγκέντρωσή του κυμαίνεται ανάμεσα σε 0,005 και 0,020 ppm. Σχηματίζεται κυρίως από την αντίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) με το οξυγόνο, σύμφωνα με την αντίδραση:



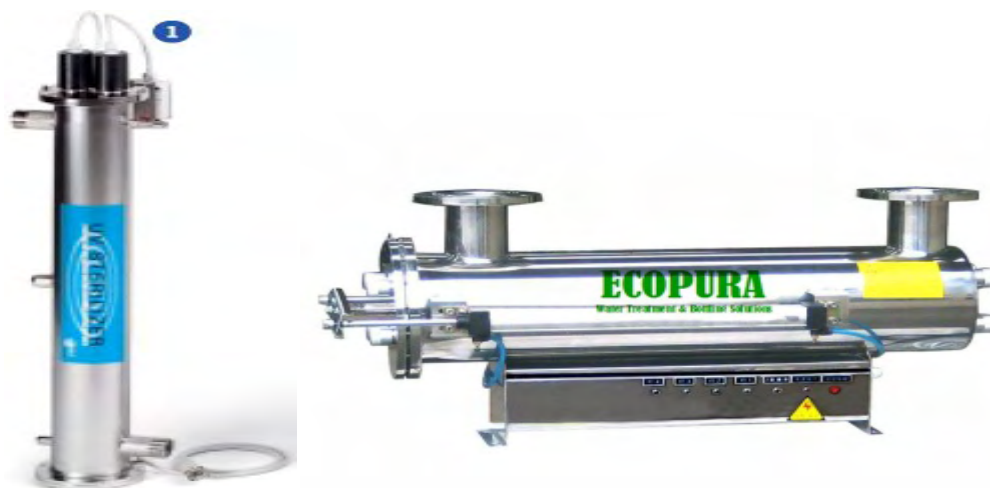
Το  $\text{O}_3$  σχηματίζεται επίσης στην ατμόσφαιρα, από τις ηλεκτρικές εκκενώσεις κατά τη διάρκεια καταιγίδων. Η σύντομη εισπνοή  $\text{O}_3$  σε μεγάλες σχετικά συγκεντρώσεις αφήνει την αίσθηση φρέσκου και καθαρού αέρα για αρκετή ώρα μετά την εισπνοή και στη συνέχεια μπορεί να απευαισθητοποιήσει την όσφρηση (Βαλαβανίδης & Ευσταθίου, 2009).

Το  $\text{O}_3$  έχει μοριακό βάρος 48 (βαρύτερο από τον αέρα), πυκνότητα 2,144 kg/m<sup>3</sup>, ειδικό βάρος 1,612, οξειδοαναγωγικό δυναμικό 2,07 mVolts (πολύ ισχυρό οξειδωτικό) και διαλυτότητα στο νερό 190 mg/L (0° C). Το  $\text{O}_3$  είναι ασταθές και από τη στιγμή που σχηματίζεται αμέσως αρχίζει και διασπάται σε μονήρες  $\text{O}^*$  και  $\text{O}_2$ . Πέρα από το μονήρες οξυγόνο, που είναι πολύ ενεργό, παρουσία νερού ή υψηλής σχετικής υγρασίας σχηματίζεται και η ρίζα του OH η οποία μαζί με το  $\text{O}_3$  και το  $\text{O}^*$  συμπεριλαμβάνεται στις ενεργές μορφές οξυγόνου (reactive oxygen species, ROS), οι οποίες οξειδώνουν οργανικές ενώσεις και είναι υπεύθυνες για την οξειδωτική καταπόνηση ζωικών και φυτικών οργανισμών (Βασιλακάκης κ.ά., 2012). Το  $\text{O}_3$  αντιδρά με οσμές, καπνό, βακτήρια, σπόρια μυκήτων και υδρατμούς που αιωρούνται στην ατμόσφαιρα και η ημι-ζωή του στον αέρα δεν διαρκεί περισσότερο από 30 min, ενώ στο νερό είναι πολύ συντομότερη. Το  $\text{O}_3$  είναι 13 φορές πιο διαλυτό στο νερό από ότι είναι το οξυγόνο και διασπάται ταχύτατα σε όξινα διαλύματα, ενώ είναι σταθερότερο σε αλκαλικά διαλύματα (Βαλαβανίδης & Ευσταθίου, 2009).

Τα παραπάνω φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του  $\text{O}_3$ , από άποψη διαλυτότητας στο νερό και δραστηριότητας, το καθιστούν χρήσιμο εργαλείο στη βιομηχανία τροφίμων, ως εναλλακτικό της χρήσης ενώσεων χλωρίου, για την αποστείρωση του εξοπλισμού και την απολύμανση των τροφίμων (απολυμαντικό και αποστειρωτικό) (Μηνάς, 2014).

Το όζον όμως δεν είναι τοξικό μόνο για τους μικροοργανισμούς αλλά και για τον άνθρωπο. Οι εργαζόμενοι που έρχονται σε επαφή με το  $O_3$  πρέπει να λαμβάνουν μέτρα ατομικής προστασίας, καθώς το αέριο επιδρά άμεσα στο αναπνευστικό σύστημα, προκαλώντας ζαλάδα και ερεθισμό στα μάτια και το λάρυγγα. Ωστόσο, σε χαμηλές συγκεντρώσεις το  $O_3$  δεν είναι τοξικό για τον άνθρωπο (Artés et al., 2009). Με τα δεδομένα αυτά, ο οργανισμός ασφαλείας και υγείας των εργαζομένων των ΗΠΑ (Occupational Safety & Health Administration, OSHA) έχει προτείνει ως ανώτατο όριο έκθεσης για τους εργαζομένους τα 15 min σε συγκέντρωση 0,3 ppm (Mahapatra κ.ά., 2005) και 8 h σε συγκέντρωση 0,1 ppm (Smilanick, 2003). Σε υψηλότερη από 0,2 ppm συγκέντρωση  $O_3$  μπορεί να προκληθεί ζημιά στο αναπνευστικό σύστημα του ανθρώπου (Artés et al., 2009), ενώ τα 5 ppm θεωρούνται ως συγκέντρωση άμεσα επικίνδυνη για τη ζωή του ανθρώπου. Αυτή είναι και η μέγιστη συγκέντρωση για την οποία υπάρχουν εγκεκριμένες αναπνευστικές μάσκες, ενώ για υψηλότερα επίπεδα  $O_3$  από αυτή τη συγκέντρωση απαιτείται ειδικός ατομικός αναπνευστικός εξοπλισμός (Smilanick, 2003).

Σε εμπορική κλίμακα υπάρχουν δύο τρόποι παραγωγής  $O_3$  με βάση τη UV ακτινοβολία και με ηλεκτρικές εκκενώσεις. Ο δεύτερος τρόπος αφορά τη διοχέτευση αέρα εμπλουτισμένου με  $O_2$  ή  $O_2$  υψηλής καθαρότητας σε υψηλή ηλεκτρική τάση η οποία είναι συνήθως γνωστή ως γεννήτρια εκκένωσης τύπου στεφάνης (corona discharge) (Martinez-Romero et al., 2007). Οι γεννήτριες τύπου στεφάνης είναι ακριβότερες από τις UV, όμως έχουν το πλεονέκτημα της παραγωγής υψηλότερων συγκεντρώσεων  $O_3$  (Suslow, 2004).



Εικ. 1: Συσκευές αποστείρωσης UV



Εικ. 2: Γεννήτριες όζοντος τύπου corona

Το  $O_3$  είχε χαρακτηριστεί από το 1997 ως **GRAS** (generally recognized as safe) από τον Οργανισμό Τροφίμων και Φαρμάκων των ΗΠΑ (Food & Drug Administration, 1997) και το 2001 εγκρίθηκε για χρήση κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των τροφίμων (νωπά και επεξεργασμένα φρούτα και λαχανικά) και για εφαρμογή στους χώρους αποθήκευσης ως αέριο ή διαλυμένο στο νερό (Suslow, 2004). Το  $O_3$  εφαρμόζεται ως αέριο α) για την απολύμανση θαλάμων συντήρησης τροφίμων και εξοπλισμού στη βιομηχανία τροφίμων και β) για τη συντήρηση φρούτων και λαχανικών σε θαλάμους ψυχρής συντήρησης με στόχο τον περιορισμό των σήψεων συγχρόνως με την απομάκρυνση του αιθυλενίου (Βασιλακάκης et al., 2010). Επίσης, το  $O_3$  εφαρμόζεται στο νερό για το πλύσιμο ή την εμβάπτιση φρούτων και λαχανικών σε οζονισμένο νερό. Επιπρόσθετα, το  $O_3$  μπορεί να εφαρμοστεί κατά την υδρόψυξη, όπου αυτή εφαρμόζεται, για την απολύμανση του νερού. Πέραν της ευεργετικής δράσης του  $O_3$  εναντίον των φυτοπαθογόνων μυκήτων και βακτηρίων, εξίσου ευεργετική είναι και χρήση του  $O_3$  για τη διάσπαση του αιθυλενίου η οποία έχει τεκμηριωθεί επαρκώς (Dickson et al, 1992).

Μια πρώτη έρευνα από τον Spalding (1968) και κατόπιν από τους Palou et al (2002) έδειξαν ότι ατμόσφαιρες εμπλουτισμένες με 0,3 ως 0,5 ppm  $O_3$  επιβράδυναν σημαντικά την ανάπτυξη των μυκήτων *Monilinia fructicola*, *Rhizopus stolonifer*, *Botrytis cinerea* σε τεχνητά προσβεβλημένους καρπούς ροδακινιάς, ενώ δεν παρατηρήθηκε καμία επίδραση στην μυκηλιακή ανάπτυξη του μύκητα *Mucor pyriformis*. Οι Barth et al (1995) ανέφεραν ότι ο εμπλουτισμός της ατμόσφαιρας με  $O_3$  (0,3 ppm στους 2° C) αναστέλλει την ανάπτυξη των μυκήτων *B. cinerea* και *R. stolonifer* κατά τη συντήρηση βατόμουρων.

Το  $O_3$  δεν εισέρχεται σε βάθος στους προσβεβλημένους ιστούς και ως εκ τούτου δεν επηρεάζει την ανάπτυξη των μυκήτων εφόσον εισέλθουν στο εσωτερικό του καρπού. Ωστόσο, η παραγωγή σπορίων σε πληγές εσπεριδοειδών που είχαν μολυνθεί με τους μύκητες *Penicillium digitatum* (πράσινη σήψη) και *P. italicum* (μπλε σήψη) μειώθηκε ύστερα από έκθεση σε  $O_3$  (Palou et al, 2002). Οι Tzortzakis et al (2007) ανέφεραν ότι το  $O_3$  (0,1 ppm, 13° C) επέδρασε σημαντικά στην αναστολή της σποριοποίησης και της μυκηλιακής ανάπτυξης του μύκητα *B. cinerea* σε *in vitro* και ιδιαίτερα *in vivo* συνθήκες σε καρπούς τομάτας, φράουλας, δαμασκηνιάς και σε σταφύλια.

Σε *in vitro* πειράματα που εκπονήθηκαν στο Εργαστήριο Δενδροκομίας, σε συνεργασία με το εργαστήριο Φυτοπαθολογίας, της Γεωπονικής του Α.Π.Θ. παρατηρήθηκε σημαντική μείωση κατά 75% στη βλάστηση και τελικά νέκρωση των κονιδίων του μύκητα *B. cinerea* μετά από 8 h έκθεση στο θάλαμο ψυχρής συντήρησης (0° C, Σ.Υ. 95%) με O<sub>3</sub> (0,3 ppm) σε σχέση με αυτά που εκτέθηκαν σε θάλαμο που εφαρμοζόταν το σύστημα της καταλυτικής οξειδωσης του αιθυλενίου (μάρτυρας). Επίσης, καταγράφηκε σημαντική αναστολή της μυκηλιακής ανάπτυξης του μύκητα *B. cinerea* παρουσία O<sub>3</sub>, όμως ο μύκητας επαναδραστηριοποιήθηκε μετά από την έξοδο των καλλιεργειών από τον θάλαμο ψυχρής συντήρησης, υποδεικνύοντας τη δράση του όζοντος ως καθαρά μυκοστατική και όχι μυκοτοξική (Μηνάς, 2010).

Σε *in vivo* πειράματα σε τεχνητά μολυσμένους καρπούς ακτινιδιάς καταγράφηκε μείωση κατά 56% του ποσοστού των καρπών που προσβλήθηκαν από την ασθένεια της τεφράς σήψης, με τον μύκητα *B. cinerea*, μετά από 4 μήνες ψυχρή συντήρηση σε θάλαμο με O<sub>3</sub> (0,3 ppm). Επιπλέον, στους καρπούς που συντηρήθηκαν με O<sub>3</sub> και εμφάνισαν συμπτώματα της ασθένειας παρεμποδίστηκε η σποριοποίηση του μύκητα και παρατηρήθηκε σχηματισμός σκληρωτίων, γεγονός που συνδέεται με την αδυναμία του μύκητα να αναπτυχθεί στην εμπλουτισμένη με O<sub>3</sub> ατμόσφαιρα. Αυτή η επίδραση του O<sub>3</sub> στην παρεμπόδιση ανάπτυξης του μύκητα είναι ιδιαίτερης σημασίας, καθώς συμβάλλει στην αποτροπή της μετάδοσης της ασθένειας από καρπό σε καρπό με επαφή κατά τη διάρκεια της συντήρησης (αποφυγή δημιουργίας ‘φωλιών’) περιορίζοντας με αυτό τον τρόπο τις ποσοτικές απώλειες (Minas, 2014).

Η προ-έκθεση καρπών τομάτας και ακτινιδίων σε O<sub>3</sub> για διάφορα χρονικά διαστήματα ενίσχυσε την αντοχή των καρπών στην προσβολή από τον μύκητα *B. cinerea* (Tzortzakis et al, 2008). Αυτό πιθανά να συνδέεται με το γεγονός ότι το O<sub>3</sub> επάγει τη βιοσύνθεση φαινολικών ουσιών που είναι υπεύθυνες για την αύξηση της ανθεκτικότητας των σταφυλιών σε σήψεις κατά τη συντήρηση, όπως η φυτοαλεξίνη ρεσβερατρόλη (González-Barrío et al, 2006). Τα φρούτα ή λαχανικά που εκτίθενται σε χαμηλές συγκεντρώσεις O<sub>3</sub> επάγουν τον μηχανισμό αυτοπροστασίας, δηλαδή σχηματίζουν αντιοξειδωτικές ουσίες (κυρίως φαινόλες) (Βασιλακάκης, 2014).

Η αποτελεσματικότητα του O<sub>3</sub> στην αντιμετώπιση των σήψεων επηρεάζεται από το είδος του παθογόνου και του συντηρούμενου προϊόντος, τη θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία συντήρησης (Minas, 2014).

Με τα έως τώρα ερευνητικά δεδομένα το O<sub>3</sub> βρέθηκε ότι δεν επηρεάζει καθόλου ή επηρεάζει θετικά την ποιότητα των μήλων, των αχλαδιών, της τομάτας, του ακτινιδίου, του μπρόκολου και του μαρουλιού (Βασιλακάκης et al, 2012). Αντίθετα, υπάρχουν αναφορές για υποβάθμιση της ποιότητας της φράουλας, του αγγουριού και των μανιταριών (Martinez-Romero et al, 2007). Γι’ αυτό είναι απαραίτητο να ερευνηθούν και να προσδιοριστούν οι άριστες συνθήκες εφαρμογής του O<sub>3</sub> (διάρκεια εφαρμογής και συγκέντρωση) για κάθε οπωροκηπευτικό είδος ώστε να είναι αποτελεσματικό και ταυτόχρονα να μην υποβαθμίζεται η ποιότητα των προϊόντων.

Το όζον έχει βρεθεί ότι αναστέλλει την αύληση των μυκήτων, όπως *Aspergillus*, *Penicillium* και *Fusarium*, που παράγουν μυκοτοξίνες (αφλατοξίνη, ωχρατοξίνη Α και πατουλίνη). Οι προσβολές από το μύκητα *Penicillium expansum* μπορεί να αποδειχθούν ιδιαίτερα επιζήμιες λόγω των άμεσων απωλειών που προκαλούν στα προϊόντα αλλά και εξαιτίας της παραγωγής των ιδιαίτερα επιβλαβών για την ανθρώπινη υγεία τοξινών πατουλίνης και κιτρινίνης.

Πέραν της αναστολής αύξησης των μυκοτοξινών στη παραγωγή χυμών, το όζον έχει δοκιμαστεί και για τη διάσπαση ή απενεργοποίηση των μυκοτοξινών στα τρόφιμα διότι οι υπάρχουσες μέθοδοι δεν είναι ικανοποιητικές. Οι αφλατοξίνες B1 και G1 διασπάστηκαν με 2% O<sub>3</sub>, η πατουλίνη σε 15sec. Στο καλαμπόκι και στο αράπικο φιστίκι σημαντικές ποσότητες τοξινών διασπάστηκαν με το όζον.

Τα τελευταία χρόνια καταβάλλονται ερευνητικές προσπάθειες στην κατεύθυνση αξιοποίησης του όζοντος για τη μείωση υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων που υπάρχουν σε γεωργικά προϊόντα, όπως φρούτα και λαχανικά. Πρόσφατες δημοσιεύσεις αναφέρουν ότι το όζον διαλυμένο σε νερό προκαλεί ταχεία διάσπαση εντομοκτόνων ουσιών όπως το carbofuran, phorate, malathion και diazinon αλλά και ζιζανιοκτόνων όπως η ατραζίνη. Είναι επίσης γνωστό πως το O<sub>3</sub> μπορεί να μειώσει τη συγκέντρωση των παρακάτω φυτοφαρμάκων από την επιφάνεια των μήλων :

-azinfos methyl κατά 75% (0,25 ppm O<sub>3</sub>)

-captan κατά 72% (0,25 ppm O<sub>3</sub>)

-mancozeb κατά 56-97% (1-10 ppm O<sub>3</sub>)

ethylenethiourea 100%

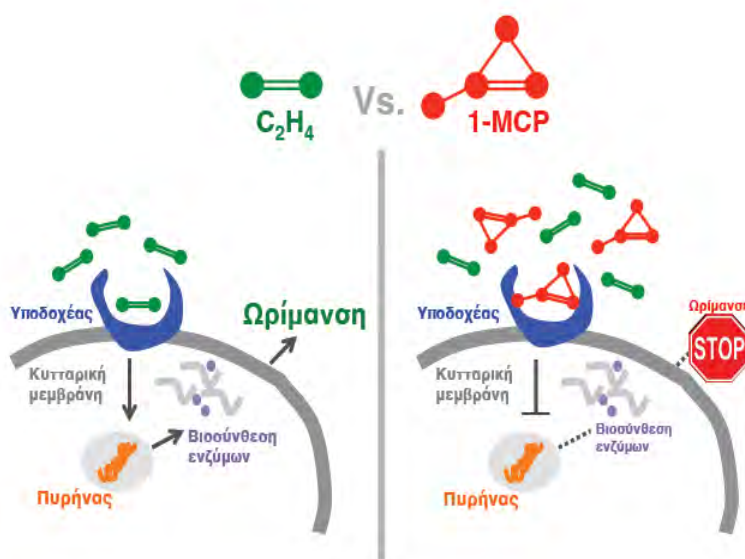
Οι Gabler et al (2009) ανέφεραν ότι ο υποκαπνισμός επιτραπέζιων σταφυλιών με υψηλές συγκεντρώσεις O<sub>3</sub> (5000 μL<sup>-1</sup> για 60' σε 0,5° C) αναστέλλει την ανάπτυξη του *B. cinerea*. Σε συγκέντρωση όζοντος 10000 μL<sup>-1</sup> για 60' η μείωση των υπολειμμάτων των fenhexamid, cyprodinil, pyrimethanil και pyraclostrobin ήταν 68,5, 75,4, 83,7 και 100% αντίστοιχα. Στα υπολείμματα των iprodione και boscalid δεν υπήρξε σημαντική μείωση.

Σε άλλη εργασία πραγματοποιήθηκαν πειράματα για την παρακολούθηση της πορείας των υπολειμμάτων τεσσάρων οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων (methyl-parathion, parathion, diazinon, cypermethrin) μετά από εφαρμογή – εμβάπτιση λαχανικών σε οζονούχο υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 1,4 mg/L για 30 min (Wu et al., 2007). Τα αποτελέσματα κατέγραψαν μείωση των υπολειμμάτων των methyl-parathion, diazinon, parathion και cypermethrin κατά περίπου 60%, 99%, 88% και 90%, αντίστοιχα μετά τις πλύσεις με νερό με όζον. Η μείωση της συγκέντρωσης των φυτοφαρμάκων στα λαχανικά ήταν εμφανής ήδη από τα πρώτα 5 min εμβάπτισης στο οζονούχο νερό.

## 2.6 Εφαρμογή 1-MCP στη συντήρηση φρούτων και λαχανικών

Τα τελευταία χρόνια έχει πραγματοποιηθεί εκτενής έρευνα σχετικά με τους ανταγωνιστές της δράσης και της βιοσύνθεσης του αιθυλενίου και ιδιαίτερα με το 1-μεθυλκυκλοπροπένιο (1-MCP). Το 1-MCP είναι ένα μόριο μιμητικό του αιθυλενίου που παρεμποδίζει την δέσμευση του αιθυλενίου στους υποδοχείς του λόγω της μεγάλης του συνάφειας με αυτούς (10 φορές μεγαλύτερη από το αιθυλένιο), περιορίζοντας με τον τρόπο αυτό τις δυσμενείς επιδράσεις αιθυλενίου στους καρπούς (Σχήμα 1) (Sisler & Serek, 1997). Στην ενεργή του συγκέντρωση δεν έχει έντονη μυρωδιά και δεν έχει αναφερθεί να έχει τοξικές ιδιότητες. Όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος έκθεσης τόσο χαμηλότερη είναι η απαιτούμενη συγκέντρωση (Καργάκη, 2013).

Το 1-MCP έχει εγκριθεί με την εμπορική ονομασία SmartFresh™ (AgroFresh®, Rohm and Haas, SpringHouse, PA, USA) για μετασυλλεκτικούς υποκαπνισμούς σε αεροστεγείς θάλαμους ή αεροστεγείς τέντες για αρκετά φρούτα και λαχανικά όπως το μήλο, το αβοκάντο, η μπανάνα, το μπρόκολο, το ακτινίδιο, το πεπόνι, ο λωτός, η τομάτα, το αχλάδι, το ροδάκινο, το νεκταρίνι, το Ιαπωνικό δαμάσκηνο, το βερίκοκο, το δαμασκηνοβερίκοκο (plumcot, Pluot®) (Watkins, 2006).



Σχ. 1. Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου δράσης του 1-MCP. Αριστερά το αιθυλένιο δεσμεύεται στον υποδοχέα και επάγει την ωρίμανση του καρπού. Δεξιά τα δυο μόρια αιθυλένιο ( $C_2H_4$ ) και 1-MCP, που έχουν παρόμοια δομή, ανταγωνίζονται για την ίδια θέση πρόσληψης στον υποδοχέα και τελικά το 1-MCP (που έχει μεγαλύτερη συνάφεια με τον υποδοχέα) δεσμεύεται σε αυτόν και μπλοκάρει τη διαδικασία της ωρίμανσης (Μηνάς κ.ά., 2013).

Ο συνιστώμενος από την ετικέτα του SmartFresh™ τρόπος εμπορικής εφαρμογής για τους καρπούς είναι 0,5-1 ppm για 12-24 h σε αεροστεγή θάλαμο ή τέντα στους  $0^{\circ}C$  (η συγκέντρωση και η διάρκεια της εφαρμογής του διαφοροποιούνται ανάλογα με το είδος). Η έως τώρα εμπειρία με την τεχνολογία του



1-MCP δείχνει ότι η αποτελεσματικότητά της εξαρτάται από το είδος στο οποίο εφαρμόζεται και από τη φυσιολογική κατάσταση των καρπών κατά την επέμβαση, καθώς η εφαρμογή του πρέπει να γίνεται αμέσως ή σε χρονικό διάστημα λίγων ημερών μετά τη συγκομιδή. Το γεγονός αυτό καθιστά δύσκολη την εμπορική υιοθέτηση της σε πολλά είδη οπωροκηπευτικών (Μηνάς κ.ά., 2013).

Η μείωση της κατανάλωσης ενέργειας ή μια πιο αποδοτική χρήση της είναι από τις πλέον κρίσιμες προκλήσεις στην προσπάθεια μείωσης των εκπομπών CO<sub>2</sub> και της μείωσης του κόστους συντήρησης των καρπών. Η χρήση του 1-MCP, του οποίου η δράση στην παρεμπόδιση της ωρίμανσης των δαμάσκηνων έχει εκτενώς μελετηθεί (Martinez-Romero et al, 2003), θα μπορούσε να αποτελέσει μια νέα προσέγγιση για την αύξηση της θερμοκρασίας συντήρησης των δαμάσκηνων χωρίς αρνητικές επιπτώσεις για τη μετασυλλεκτική τους ζωή. Η συντήρηση των καρπών σε μη επικίνδυνες θερμοκρασίες (10 °C) για την εμφάνιση φυσιολογικών ανωμαλιών ψυχρής συντήρησης (chilling injury, CI), μετά από τη μεταχείριση με το 1-MCP θα μπορούσε να μειώσει σημαντικά την ενεργειακή δαπάνη μειώνοντας έτσι το κόστος συντήρησης, ενώ συγχρόνως θα διατηρούσε την μετασυλλεκτική ποιότητα των καρπών μέσω της αποφυγής εμφάνισης φυσιολογικών ανωμαλιών (CI).

Η μεταχείριση των ακτινιδίων και των δαμασκήνων με 1-MCP πριν ή μετά τη ψυχρή συντήρηση έχει αποδειχτεί αποτελεσματική στην καθυστέρηση της ωρίμανσης και του μαλακόματος της σάρκας (Koukounaras & Sfakiotakis, 2007, Πίνα κ.ά., 2010, Martinez-Romero et al, 2003).

Ωστόσο, ένα πιθανό εμπόδιο για την υιοθέτηση της χρήσης του 1-MCP από τη βιομηχανία των νωπών καρπών είναι το χρονικό διάστημα παραμονής των καρπών σε αεροστεγή θάλαμο που προτείνεται από τον προμηθευτή (SmartFresh™, AgroFresh®, Rohm and Haas, Spring House, PA, ΗΠΑ), το οποίο για τα πυρηνόκαρπα και ακτινίδια είναι 24 h γεγονός που πιθανά δημιουργεί καθυστερήσεις στη πρόψυξη, συντήρηση και συσκευασία, διακόπτοντας έτσι την υφιστάμενη ροή μετασυλλεκτικών χειρισμών (Crisosto & Minas, 2012).

Στα μήλα το 1-MCP μειώνει δραστικά την εσωτερική συγκέντρωση και την παραγωγή αιθυλενίου (Tsantili et al., 2007 ; Argenta et al., 2007). Επιβραδύνει τις μεταβολικές διεργασίες και το ρυθμό αναπνοής. Καθυστερεί ή αναστέλλει το μαλάκωμα των καρπών, καθώς και την απώλεια του βασικού (πράσινου) χρώματος του φλοιού. Η ογκομετρούμενη οξύτητα των καρπών (O.O.) μειώνεται με μικρότερο ρυθμό κατά την συντήρηση. Τα διαλυτά στερεά συστατικά (ΔΣΣ) του χυμού μπορεί να διατηρηθούν σε υψηλότερα, τα ίδια ή χαμηλότερα επίπεδα κατά τη συντήρηση, ανάλογα με το στάδιο ωρίμανσης του καρπού, το χρόνο εφαρμογής του 1-MCP και την ποικιλία (Γιαννούσης, 2012). Οι πτητικές ουσίες οι οποίες είναι υπεύθυνες για το άρωμα στα μήλα μειώνονται σημαντικά, εξαιτίας της επίδρασης του 1-MCP στη μεταγραφή και στη δραστηριότητα του ενζύμου της αλκοολικής ακυλοτρανσφεράσης(AAT;alcohol acyl transferase) και όχι στη δράση της αλκοολικής αφυδρογονάσης (ADH; alcohol dehydrogenase) (Defilippi et al., 2005).



Επίσης, το 1-MCP μειώνει ή καθυστερεί τη εμφάνιση των συμπτωμάτων διαφόρων φυσιολογικών ανωμαλιών στα μήλα όπως, η εσωτερική κατάρρευση (senescence breakdown), η μαύρη καρδιά (brown core ή core flush), το καφέτιασμα του εσωτερικού (core & coreline browning), την κατάρρευση εξαιτίας υάλωσης (water core), το "μαλακό" έγκαυμα (soft scald) και το επιφανειακό έγκαυμα (superficial scald). Επίσης, το 1-MCP αναστέλλει την ανάπτυξη λιπαρότητας (greasiness) στο εξωτερικό του καρπού σε ευαίσθητες ποικιλίες (Watkins, 2006; Fan et al., 1999). Τελευταίες έρευνες (Gago et al., 2015; Körcke, 2015) έδειξαν ότι η εφαρμογή του 1-MCP αυξάνει την συχνότητα εμφάνισης της πικρής κηλίδωσης (Bitter pit) ενώ πολύ καλλίτερα αποτελέσματα έχει ο συνδυασμός εφαρμογής 1-MCP και Δυναμικής Ελεγχόμενης Ατμόσφαιρας (DCA).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΚΑΤΑΠΟΝΗΣΕΙΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ

### 3.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την ποιότητα

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά των οπωροκηπευτικών προϊόντων και επομένως την ποιότητα είναι :

- Γενετικοί παράγοντες, όπως η γενετική σύσταση της ποικιλίας και η ύπαρξη ή μη υποκειμένου, καθώς και η γενετική σύσταση αυτού,
- Παράγοντες προσυλλεκτικοί, όπως :
  - το περιβάλλον, με το κλίμα (θερμοκρασία και εναλλαγές αυτής στη διάρκεια του εικοσιτετραώρου και του έτους, ακτινοβολία, ύψος ένταση και κατανομή βροχόπτωσης στη διάρκεια του έτους, σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας και άνεμοι) και τους εχθρούς ή ασθένειες που ενδημούν στην περιοχή και
  - οι καλλιεργητικές φροντίδες (λίπανση, άρδευση, κλάδεμα, αραίωμα, φυτοπροστασία, χειρισμοί του εδάφους και ζιζανίων, καθώς και, επέμβαση με ορμονικές ή άλλου είδους χημικές ουσίες)
- Παράγοντες που υπεισέρχονται στη διαδικασία της συγκομιδής όπως :
  - το στάδιο συγκομιδής, του οποίου ο καθορισμός είναι καταλυτικός για τη μετασυλλεκτική ζωή των νωπών οπωροκηπευτικών προϊόντων. Αυτό, συνήθως καθορίζεται με βάση την εμπορική ή συλλεκτική ωριμότητα, η οποία ουσιαστικά συμβιβάζει την ποιότητα με την ικανότητα συντήρησης και διακίνησης του προϊόντος. Η εξεύρεση του κατάλληλου σταδίου συγκομιδής εξασφαλίζει το μεγαλύτερο οικονομικό όφελος και την όσο το δυνατόν καλύτερη κάλυψη των απαιτήσεων του καταναλωτή, καθώς το προϊόν συγκομίζεται σε στάδιο που καλύπτει τις ανάγκες της απαιτούμενης συντήρησης, αλλά επίσης κατά τη διάθεσή του στην αγορά η ποιότητά του βρίσκεται σε αρκετά υψηλό επίπεδο.
- Παράγοντες μετασυλλεκτικοί όπως :
  - οι συνθήκες κατά τη συντήρηση και μεταφορά των προϊόντων (θερμοκρασία, σχετική υγρασία, σύσταση της ατμόσφαιρας σε O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και η παρουσία ή μη αιθυλενίου) και
  - η διαλογή (τραυματισμοί, μωλωπισμοί) και η συσκευασία (ακατάλληλα υλικά, αναερόβια αναπνοή, υλικά ελκυστικά προς τον καταναλωτή) (Γιαννούσης, 2012).

### 3.2 Ο ρόλος του αιθυλενίου και της αναπνοής

Οι καρποί με διαφορετικούς μηχανισμούς ωρίμανσης μπορούν να διαχωριστούν σε κλημακτηρικούς και σε μη κλημακτηρικούς. Στους κλημακτηρικούς η ωρίμανση αποτελεί μια σύνθετη, γενετικά προγραμματισμένη διαδικασία, η οποία

οδηγεί σε αλλαγές στο χρώμα, την υφή, τη γεύση και το άρωμα και συνοδεύεται από μια απότομη αύξηση του ρυθμού αναπνοής και της παραγωγής αιθυλενίου (Salveit, 1999). Για αυτό το λόγο η συγκομιδή των καρπών μπορεί να γίνει πριν την πλήρη ωρίμανση. Αντίθετα, στους μη κλημακτηρικούς, η φυσιολογική δραστηριότητα είναι πολύ περιορισμένη για αυτό πρέπει να συλλέγονται στο στάδιο της πλήρους ωριμότητας.

Το αιθυλένιο είναι αέριος υδρογονάνθρακας, με έναν διπλό δεσμό και μοριακό βάρος 32, άχρωμο, άοσμο και ελαφρύτερο από τον αέρα. Αποτελεί μια φυτοορμόνη σε αέρια μορφή η οποία είναι φυσιολογικώς ενεργή σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (<0,1μL/L) και έχει πολλές διαφορετικές δράσεις στα φυτά. Αυξάνει την αναπνοή των κυττάρων, προάγει την αποκοπή των φύλλων και καρπών, προάγει την ωρίμανση και το μαλάκωμα των καρπών, τη διάσπαση της χλωροφύλλης, το γηρασμό, την ανάπτυξη ερυθρού χρώματος σε καρπούς, την καθυστέρηση της άνθησης σε οπωροφόρα, ευνοεί το σχηματισμό θηλυκών ανθέων, επηρεάζει τον τροπισμό των ριζών, τη ριζοβολία των μοσχευμάτων, επισπεύδει την απομάκρυνση της τανίνης από τον λωτό και τα κράνα, ενώ η συσσώρευσή της στους χώρους αποθήκευσης είναι υπεύθυνη σε μεγάλο βαθμό για τη φθαρτότητα των νωπών οπωροκηπευτικών προϊόντων. Η παραγωγή αιθυλενίου επηρεάζεται από το στάδιο ωρίμανσης, τις συνθήκες συντήρησης (θερμοκρασία, σύσταση της ατμόσφαιρας), τις προσβολές από παθογόνα και τις μηχανικές ζημιές (μωλωπισμοί, τραυματισμοί) (Γιαννούσης, 2012).

### **3.3 Το αιθυλένιο και η αναπνοή στα μήλα**

Το μήλο είναι τυπικός κλιμακτηρικός καρπός με χαμηλό βαθμό αναπνοής και υψηλή παραγωγή αιθυλενίου κατά την ωρίμανση. Λόγω της χαμηλής μεταβολικής του δραστηριότητας καθίσταται λιγότερο φθαρτός από άλλα και μπορεί να συντηρηθεί για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Εξαιτίας, όμως, της παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων αιθυλενίου δεν μπορεί εύκολα να συνδυαστεί με άλλα φρούτα και λαχανικά κατά την αποθήκευση και μεταφορά τους.

Ο ρυθμός αναπνοής των μήλων μπορεί να κυμαίνεται από 2-4 (0°C) έως 15-25 (20-21°C) mg/CO<sub>2</sub>/Kg/h, ανάλογα με την ποικιλία και το στάδιο ωρίμανσης του καρπού. Η κλιμακτηρική αύξηση της αναπνοής, κατά την ωρίμανση, στα μήλα είναι χαμηλή και αυτό πολλές φορές την καθιστά δύσκολο να διακριθεί (Γιαννούσης, 2012).

Η παραγωγή αιθυλενίου από τους καρπούς μήλων είναι υψηλή και μπορεί να αυξηθεί από τα 0,1 μL/Kg/h, στους άγουρους καρπούς σε τιμές υψηλότερες από 100μL/Kg/h, στους ώριμους καρπούς, ανάλογα με τη θερμοκρασία και την ποικιλία. Επίσης, επειδή το αέριο διαχέεται δύσκολα από το εσωτερικό του καρπού προς την ατμόσφαιρα, η εσωτερική συγκέντρωσή του μπορεί να φτάσει ή να ξεπεράσει τα 500μL/L (Γιαννούσης, 2012).

### 3.4 Προσυλλεκτικές Φυσιολογικές Ανωμαλίες

#### Ηλιοκαυμα

Το “ηλιοκαυμα” είναι μια φυσιολογική ανωμαλία η οποία προκαλείται από έκθεση των καρπών σε υψηλές θερμοκρασίες και παράλληλα σε έντονη και άμεση ηλιακή ακτινοβολία (όλου ή μέρους του καρπού) πριν τη συγκομιδή. Διακρίνεται από αποχρωματισμό της περιοχής του φλοιού που ήταν άμεσα εκτεθειμένη στην ηλιακή ακτινοβολία και μεταχρωματισμό σε κίτρινο – ανοιχτό καφέ. Πολλές φορές στην ίδια περιοχή μπορεί να υπάρχουν και νεκρωτικές κηλίδες. Καρποί των ποικιλιών μηλιάς Golden Delicious και Granny Smith είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι.

#### Σκουριά ή δερμάτωση

Η “σκουριά ή δερμάτωση” (russeting) είναι ένα από τα σοβαρότερα προβλήματα που παρουσιάζει η ποικιλία Golden Delicious, εξαιτίας του λεπτού φλοιού της και της μεγάλης ευαισθησίας της επιδερμίδας της. Η λεπτή εφυμενίδα του φλοιού της μπορεί εύκολα να καταστραφεί από διάφορους εξωτερικούς παράγοντες και οι ακανόνιστες κυτταροδιαιρέσεις που ακολουθούν έχουν σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση αυτού του δερματώδους ιστού που έχει την όψη “σκουριάς”. Το φαινόμενο είναι έντονο όταν πριν τη συγκομιδή επικρατούν συνθήκες αυξημένης σχετικής υγρασίας στον οπωρώνα και, κυρίως, όταν είναι συχνό το φαινόμενο της πρωινής δροσιάς. Επίσης, ο ψεκασμός με κάποια χημικά σκευάσματα (μυκητοκτόνα) μπορεί να προκαλέσει ή να επιδεινώσει το πρόβλημα, καθώς και η υψηλή αζωτούχος λίπανση.



Εικ.3 Σκουριά ή δερμάτωση σε μήλα (<http://www.fotosearch.gr>)

## Υάλωση

Η “υάλωση” (water core) εμφανίζεται σε καρπούς ποικιλιών μηλιάς που είναι ευαίσθητες, κυρίως, κατά την περίοδο της ωρίμανσης και λίγο πριν τη συγκομιδή. Διακρίνεται από υδαρείς περιοχές στο εσωτερικό της σάρκας του μήλου οι οποίες φαίνονται “βρεγμένες” - “γεμάτες” νερό και προσδίδουν μια όψη γυαλιού, γι’ αυτό και το όνομα “υάλωση”. Οι περιοχές αυτές εντοπίζονται γύρω από τις ηθμαγγειώδεις δεσμίδες, όπου κυκλοφορούν οι χυμοί, και είναι ορατές συνήθως μόνο μετά το κόψιμο του καρπού. Σε πολύ σοβαρές περιπτώσεις, μόνο, είναι ορατά τα συμπτώματα εξωτερικά.

Η ανωμαλία φαίνεται να οφείλεται σε διαταραχή του μεταβολισμού της σορβιτόλης, η οποία μεταφέρεται από τα φύλλα ως προϊόν της φωτοσύνθεσης, και αδυναμία μετατροπής της σε φρουκτόζη μέσα στον καρπό. Το φαινόμενο προκαλείται από έκθεση των καρπών σε υψηλές θερμοκρασίες και έντονο ηλιακό φως. Οι ακανόνιστες αρδεύσεις ή βροχοπτώσεις, ιδίως μετά από περίοδο υψηλών θερμοκρασιών και ξηρασίας, εντείνουν το πρόβλημα, όπως και η συγκομιδή σε προχωρημένο στάδιο ωρίμανσης. Άλλοι παράγοντες που συμβάλλουν είναι η υψηλή αζωτούχος λίπανση, το μειωμένο ασβέστιο των καρπών και η υψηλή αναλογία φύλλων/ καρπό. Η σημασία της ανωμαλίας είναι μεγάλη γιατί υποβαθμίζει την ποιότητα και οι καρποί καταρρέουν γρήγορα στη συντήρηση. Προτείνεται η έγκαιρη συγκομιδή των καρπών, πριν εκδηλωθούν τα συμπτώματα της ασθένειας και η άμεση κατανάλωσή τους (Βασιλακάκης 2013; Γιαννούσης, 2012).

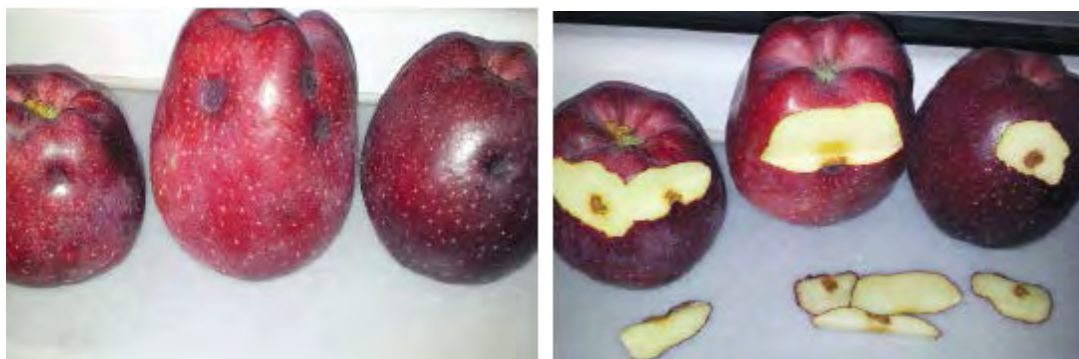


Εικ.4 Υάλωση σε μήλα (www.farmacon.gr)

## Φέλλωση

Η “φέλλωση” (cork) είναι μια φυσιολογική ανωμαλία των μήλων που οφείλεται σε έλλειψη βορίου. Διακρίνεται σε εσωτερική και εξωτερική φέλλωση. Στην εσωτερική φέλλωση παρατηρούνται αρκετές μικρές διάσπαρτες κηλίδες στο εσωτερικό του καρπού, οι οποίες είναι πιο σκούρου χρώματος και ελαφρώς καθιζάνουσες. Στην εξωτερική φέλλωση παρατηρούνται μεγάλου μεγέθους, καθιζάνουσες κηλίδες πιο σκούρου χρώματος, οι οποίες πολλές φορές παρουσιάζουν

ακανόνιστες σχισμές που είναι ορατές μέχρι την επιφάνεια του καρπού (Γιαννούσης, 2012).



Εικ.5 Φέλλωση σε μήλα (www.farmacon.gr)

### 3.5 Μετασυλλεκτικές ασθένειες

Οι μετασυλλεκτικές ασθένειες των νωπών φρούτων και λαχανικών, που εκδηλώνονται κατά τη διάρκεια της συντήρησης στα ψυγεία ή και στα ράφια των καταστημάτων, αποτελούν τον κύριο παράγοντα πρόκλησης ποσοτικών απωλειών αλλά και ποιοτικής υποβάθμισης και οφείλονται σε μη παρασιτικά και παρασιτικά αίτια (μύκητες, βακτήρια). Οι μη παρασιτικές μετασυλλεκτικές ασθένειες ή φυσιολογικές ανωμαλίες συνήθως οφείλονται σε ανισορροπία ή έλλειψη ανόργανων στοιχείων (Ca, K, Mg, B, Zn), ακατάλληλο στάδιο ωρίμανσης για συγκομιδή (πρώιμη ή πολύ όψιμη συγκομιδή), σε ακατάλληλες συνθήκες συντήρησης (θερμοκρασία, υγρασία) και σε παρατεταμένη διάρκεια συντήρησης. Οι μετασυλλεκτικές παρασιτικές ασθένειες ή μετασυλλεκτικές σήψεις προκαλούνται κυρίως από μυκητολογικής αιτιολογίας παθογόνα, ενώ σπανιότερα από τη δράση φυτοπαθογόνων βακτηρίων. Οι μετασυλλεκτικές σήψεις οφείλονται σε προ- και μετασυλλεκτικούς παράγοντες και μπορεί να είναι το αποτέλεσμα προσυλλεκτικών λανθανουσών μολύνσεων ή επιμολύνσεων και προσβολών από μύκητες και βακτήρια κατά τη συγκομιδή. Τα συμπτώματα των προσβολών εμφανίζονται κατά την αποθήκευση, τη μεταφορά ή και μετά την αγορά των νωπών προϊόντων από τον καταναλωτή (Βασιλακάκης κ.ά., 2012).

#### Πικρή στιγμάτωση (Πικρή κηλίδωση)

Η “πικρή στιγμάτωση” (bitter pit) εμφανίζεται κυρίως κατά τη συντήρηση, ενώ σε εξαιρετικές περιπτώσεις μπορεί να εμφανιστεί και στο χωράφι. Τα συμπτώματα της φυσιολογικής αυτής ανωμαλίας είναι καθιζάνουσες, φελλώδεις κηλίδες περιμετρικά του καρπού που ξεκινούν από την μεριά του κάλυκα και εξελίσσονται προς τον ποδίσκο. Οι κηλίδες αποκτούν πιο έντονο χρώμα από εκείνο του υπόλοιπου καρπού και τελικά παίρνουν χρώμα καστανό μέχρι μαύρο. Καθώς τα προσβεβλημένα κύτταρα νεκρώνονται, χάνουν υγρασία και συρρικνώνονται, η επιδερμίδα βυθίζεται στις αντίστοιχες θέσεις και έτσι στην επιφάνεια του καρπού σχηματίζονται κυκλικές ή ελαφρά γωνιώδεις κηλίδες. Με μια μικρή τομή διαπιστώνεται ότι κάτω από τον φλοιό υπάρχει φελλώδης ιστός μερικών, μόλις,



χιλιοστών (2-3mm), ο οποίος δεν εκτείνεται πιο βαθιά στη σάρκα, είναι υδαρής και σχετικά μαλακός, ενώ έχει πικρή γεύση. Η πικρή κηλίδωση είναι μια μη παρασιτική ασθένεια που οφείλεται σε ανισορροπία των στοιχείων  $Ca^{+2}$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{+2}$  και συνήθως αναφέρεται ως έλλειψη  $Ca^{+2}$ . Σημαντικό λόγο έχουν οι συνθήκες που επικρατούν στους οπωρώνες πριν από τη συγκομιδή. Η ασθένεια είναι σοβαρότερη σε καρπούς από νεαρά δένδρα, ιδιαίτερα με μικρά καρποφορία, παρά σε καρπούς από ενήλικα δένδρα.

Η τιμή του λόγου  $K^+ + Mg^{+2} / Ca^{+2}$  στους καρπούς είναι συνήθως 20-25. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του λόγου αυτού, τόσο πιθανότερη είναι η εμφάνιση της ανωμαλίας. Επίσης, όταν η αναλογία αζώτου/ ασβεστίου ( $N / Ca^{+2}$ ) στον καρπό είναι ίση με 10, τότε η ποιότητα των μήλων είναι υψηλή, ενώ αν είναι περίπου 30, τότε εμφανίζονται φυσιολογικές ασθένειες (Βασιλακάκης 2013; Γιαννούσης, 2012).



Εικ.6 Πικρή στιγματώση σε μήλο (<http://www.omafra.gov.on.ca/english/crops/facts/05-047.htm>)

### **Αλεύρωμα ή πατάτιασμα (mealiness)**

Οι καρποί όταν συντηρηθούν επί μακρότερο από ότι αντέχουν τότε η σάρκα χάνει την τραγανότητά της και τους χυμούς της και γίνεται σαν αλεύρι. Καρποί μεγάλου μεγέθους είναι περισσότερο ευαίσθητοι από ότι μικρού μεγέθους.

Οι καρποί μερικών ποικιλιών (G. Smith) παρουσιάζουν ροζ δακτύλιο στην περιοχή των σπερμάτων. Τα συμπτώματα της ασθένειας εντείνονται όταν οι καρποί συγκομιστούν καθυστερημένα, όταν η θερμοκρασία συντήρησης είναι υψηλότερη από την επιθυμητή και η συντήρηση παραταθεί περισσότερο από ότι πρέπει (Βασιλακάκης, 2014).

### **Εσωτερική αλλοίωση ή κατάρρευση**

Η “εσωτερική αλλοίωση ή κατάρρευση” (internal breakdown ή senescence breakdown) παρατηρείται στις περισσότερες ποικιλίες μηλιάς και αχλαδιάς και η ένταση των συμπτωμάτων ποικίλει ανάλογα με τις κλιματολογικές και καλλιεργητικές συνθήκες που επικράτησαν στον οπωρώνα. Χαρακτηρίζεται από εσωτερικό καφέτιασμα της σάρκας το οποίο εμφανίζεται πιο έντονα στην ώριμη πλευρά του καρπού και προς την περιοχή του κάλυκα, ενώ σε έντονες καταστάσεις η σάρκα μαλακώνει, γίνεται αλευρώδης (“πατάτιασμα”), χάνει τους χυμούς της και ο καρπός καταρρέει. Θεωρείται ανωμαλία γηρασμού και σηματοδοτεί το τέλος της φυσιολογικής ζωής των καρπών. Τα συμπτώματα εντείνονται όταν οι καρποί:

- συγκομιστούν αργά (προχωρημένη ωρίμανση)

- έχουν μεγάλο μέγεθος
- συντηρηθούν για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα και
- σε θερμοκρασία υψηλότερη της ενδεικνυόμενης για κάθε ποικιλία

Γενικότερα δηλαδή, ότι συντελεί σε αυξημένη αναπνευστική δραστηριότητα και προωθεί την ωρίμανση, αυξάνει την ένταση των συμπτωμάτων και μειώνει την μετασυλλεκτική διάρκεια ζωής των καρπών. Επίσης, καρποί με μειωμένη περιεκτικότητα ασβεστίου είναι πιο ευαίσθητοι (Γιαννούσης, 2012).



Εικ.7 Εσωτερική αλλοίωση σε μήλο (<http://ipm.illinois.edu/ifvn/volume13/frveg1312.html>)

### **Σχίσσιμο των καρπών**

Ορισμένοι καρποί, κάτω από ειδικές συνθήκες, μπορεί να “σχίσουν” κατά τη συντήρηση. Είναι ένα ωσμωτικό φαινόμενο το οποίο σπάνια εμφανίζεται σε καρπούς μήλων. Οι καρποί που εμφανίζουν κυρίως το πρόβλημα είναι αυτοί με λεπτή επιδερμίδα η οποία δεν μπορεί να υπερνικήσει την εσωτερική πίεση που ασκείται από την προσρόφηση νερού από τον καρπό, η οποία συμβαίνει εξαιτίας υψηλού οσμωτικού δυναμικού. Η ποικ. Golden Delicious είναι πιθανόν να εμφανίσει το πρόβλημα αυτό όταν έχει συγκομιστεί σε προχωρημένο στάδιο ωρίμανσης και η αποθήκευση πραγματοποιείται σε σακούλες πολυαιθυλενίου, όπου συσσωρεύονται πολύ υψηλά ποσοστά υγρασίας και πολλές φορές η ατμόσφαιρα μέσα στη σακούλα καθίσταται κορεσμένη σε υδρατμούς. Εκτός από την υγρασία, μέσα στην σακούλα πιθανόν να αναπτύσσονται υψηλές συγκεντρώσεις αιθυλενίου που προωθούν περαιτέρω την ωρίμανση και επιδεινώνουν το πρόβλημα (Γιαννούσης, 2012).

### **Επιφανειακό έγκαυμα (Superficial scald)**

Η πιο γνωστή και περισσότερο μελετημένη φυσιολογική ανωμαλία των μήλων είναι το «επιφανειακό έγκαυμα» γιατί προκαλεί σημαντική υποβάθμιση της ποιότητας κατά τη συντήρηση και επιφέρει μεγάλη οικονομική απώλεια. Ευαίσθητες ποικιλίες θεωρούνται οι ‘Grany Smith’, ‘Law Rome’, ‘Fugi’ και η ομάδα ‘Red Delicious’, ενώ ανθεκτικές οι ‘Empire’, ‘Gala’, ‘Braeburn’, ‘Pink Lady’ και ‘Golden Delicious’.

Τα συμπτώματα εμφανίζονται ως περιοχές του φλοιού οι οποίες μεταχρωματίζονται και αποκτούν από ανοιχτό έως πολύ σκούρο καφέ χρώμα (καφετί στις κόκκινες ποικιλίες, καφέ-μαύρο στις πράσινες ποικιλίες), χωρίς να επηρεάζεται η σάρκα. Αυτά γίνονται πιο έντονα καθώς παρατείνεται η συντήρηση, με αποτέλεσμα



το καφέ χρώμα να γίνεται πιο σκούρο και η επιφάνεια που καλύπτουν μεγαλύτερη. Η κύρια αιτία εμφάνισης της φυσιολογικής αυτής ανωμαλίας είναι οι χαμηλές θερμοκρασίες συντήρησης και γι' αυτό θεωρείται ως μια μορφή ζημιάς από χαμηλές θερμοκρασίες ('chilling injury') στα μήλα. Το καφέτιασμα λαμβάνει χώρα μόνο στα κύτταρα εκείνα που περιέχουν χλωροπλάστες. Η επικρατέστερη θεωρία, μέχρι και σήμερα, για την εμφάνιση των συμπτωμάτων της φυσιολογικής αυτής ανωμαλίας εμπλέκει μια ουσία η οποία ονομάζεται α-φαρνεζίνη (α-farnesene).

Παράγοντες που σχετίζονται με την εμφάνιση της φυσιολογικής αυτής ανωμαλίας είναι το στάδιο ωρίμανσης των καρπών κατά τη συγκομιδή, οι ώρες χαμηλών θερμοκρασιών (<10° C) που έχουν δεχθεί οι καρποί πριν τη συγκομιδή, οι καλλιεργητικές και κλιματικές συνθήκες, η μετασυλλεκτική συντήρηση (ελεγχόμενη ή τροποποιημένη ατμόσφαιρα) και η διάρκεια συντήρησης. Στις ποικιλίες αυτές συνιστάται η συγκομιδή να πραγματοποιείται αφού οι καρποί συμπληρώσουν τουλάχιστον 120 ώρες χαμηλών θερμοκρασιών (Γιαννούσης, 2012). Έτσι εξηγείται πως οι καρποί που παράγονται σε ημι- ή ορεινές περιοχές δεν παρουσιάζουν καθόλου ή περιορισμένο επιφανειακό έγκαυμα, σε αντίθεση με τα πεδινά μήλα. Επίσης, αποθήκευση των καρπών αρχικά στους 4 °C επί 20-60 ημέρες και κατόπιν αποθήκευση στους 0°C περιορίζει την εμφάνιση του επιφανειακού εγκαύματος (Βασιλακάκης, 2014). Οι Bramlage και Watkins (1994) βρήκαν ότι η ένταση των συμπτωμάτων και ο αριθμός των ωρών χαμηλών θερμοκρασιών πριν τη συγκομιδή τους (μικρότερες των 10 °C) σχετίζονταν αρνητικά μεταξύ τους (Γιαννούσης, 2012).

Οι περισσότερο ώριμοι καρποί είναι λιγότερο ευπαθείς στο επιφανειακό έγκαυμα από ότι οι λιγότερο ώριμοι για δύο λόγους : α) είναι περισσότερο ανθεκτικοί στις χαμηλές θερμοκρασίες συντήρησης, διότι περιέχουν υψηλότερο ποσοστό διαλυτών στερεών συστατικών και β) περιέχουν υψηλότερη συγκέντρωση φυσικών αντιοξειδωτικών ουσιών.

Για τον περιορισμό του επιφανειακού εγκαύματος συνήθως εφαρμόζονται αντιοξειδωτικές ουσίες όπως διφαινυλαμίνη (DPA). Τα μήλα, όμως, απαγορεύεται να καταναλωθούν πριν περάσουν 2 μήνες μετά την εφαρμογή της διφαινυλαμίνης, διότι τα ανιχνεύσιμα υπολείμματα στους καρπούς, που είναι βλαβερά για την ανθρώπινη υγεία, ξεπερνούν τα ανεκτά όρια και τα οποία ποικίλουν από χώρα σε χώρα (3-10 ppm διφαινυλαμίνης) (Βασιλακάκης, 2014).



Εικ.8 Επιφανειακό έγκαυμα σε μήλο (<http://apples.ahdb.org.uk/disorders-skin.asp>)

### **Μαλακό έγκαυμα (Soft scald)**

Τα συμπτώματα είναι παρόμοια μ' αυτά του "επιφανειακού εγκαύματος" αλλά, στην περίπτωση αυτή η ζημιά εκτείνεται και στη σάρκα προκαλώντας έτσι το μαλάκωμα της εξωτερικής επιφάνειας του μήλου. Ευαίσθητες ποικιλίες θεωρούνται οι: 'Honeycrisp', 'Golden Delicious', 'Fuji', 'Jonathan', 'McIntosh' και 'Delicious'. Ο ακριβής μηχανισμός ανάπτυξης του "μαλακού εγκαύματος" δεν είναι ακόμα γνωστός αλλά, έχει σχετιστεί με την οξείδωση των ακόρεστων λιπαρών οξέων στα επιφανειακά λιπίδια και με αυξημένες συγκεντρώσεις εξανόλης και μπορεί να οφείλεται σε μη φυσιολογική αναπνευστική δραστηριότητα εξαιτίας των χαμηλών θερμοκρασιών κατά την αποθήκευση. Οι κυριότεροι παράγοντες οι οποίοι συμβάλλουν στην εμφάνιση αυτής της φυσιολογικής ανωμαλίας είναι: η υπερωρίμανση των καρπών κατά τη συγκομιδή, κλιματικοί παράγοντες (ήπια, δροσερά και υγρά καλοκαίρια), μικρή καρπόδεση, μεγάλο μέγεθος καρπών και "δυνατά" εδάφη (Watkins *et al.*, 2004; Moran *et al.*, 2009). Επίσης, το 'soft scald' μπορεί να περιοριστεί εάν καθυστερήσει η ψύξη μετά τη συγκομιδή, αν και η αντίδραση μπορεί να διαφέρει ανάλογα με την ποικιλία και το χρόνο που μεσολαβεί (Watkins *et al.*, 2004). Μείωση του 'soft scald' επιτυγχάνεται και με εφαρμογή της διφαινυλαμίνης (DPA) ή του 1-μεθυλοκυκλοπροπενίου (1-MCP) μετασυλλεκτικά (Fan *et al.*, 1999) ή προσυλλεκτικά (DeEll & Ehsani-Moghaddam, 2010).



Εικ.9 Μαλακό έγκαυμα σε μήλο (<http://www.omafra.gov.on.ca/english/crops/facts/05-047.htm>)

### **Φαιά σήψη**

Προσβάλλει κυρίως τους καρπούς και τα άνθη. Αρκετά συνήθεις είναι και οι μετασυλλεκτικές σήψεις των καρπών, που μπορούν να προκαλέσουν σημαντικές απώλειες κατά τη διακίνηση, αποθήκευση και εμπορία τους. Η ευπάθεια των καρπών αυξάνει όσο πλησιάζουν στην ωριμότητα και για αυτό προβλήματα μόλυνσης των καρπών δημιουργούνται, εφόσον υπάρχουν κατάλληλες συνθήκες για μόλυνση (μολύσματα, υγρός καιρός, παράγοντες τραυματισμού), λίγο πριν τη συγκομιδή ή και μετασυλλεκτικά.

Η πρώτη ένδειξη μόλυνσης στον καρπό είναι η ανάπτυξη μια μικρής, επιφανειακής, κυκλικής, καστανής κηλίδας που στη συνέχεια διευρύνεται. Καθώς η προσβολή μεγαλώνει, στην επιφάνεια του καρπού σχηματίζονται κατά θέσεις τα σποριοδοχεία του μύκητα, τα οποία μάλιστα συχνά παίρνουν μία διάταξη σε

ομόκεντρους κύκλους γύρω από το σημείο ου άρχισε η προσβολή. Με υγρές συνθήκες και σε σαρκώδεις ώριμους καρπούς η προσβολή εξελίσσεται σε υγρή σήψη, αλλά με χαμηλή σχετική υγρασία και άωρους καρπούς η προσβολή είναι ξηρή και οι καρποφορίες του μύκητα ελάχιστες ή καθόλου. Τελικά οι προσβεβλημένοι καρποί γίνονται καστανοί, αφυδατώνονται, συρρικνώνονται και ξεραίνονται. Η ξηρή αυτή μορφή της σήψης που αναπτύσσεται στους, προσβεβλημένους από τις μονίλιες, καρπούς, χαρακτηρίζεται σαν μουμιοποίηση. Οι μουμιοποιημένοι καρποί, είτε παραμένουν πάνω στο δέντρο μέχρι την επόμενη βλαστική περίοδο, είτε πέφτουν στο έδαφος όπου και εκεί διατηρούνται επί μεγάλο χρονικό διάστημα (Παναγόπουλος, 2007). Στην περίπτωση όψιμης προσβολής που δεν έχει προλάβει να εκδηλωθεί πριν τη συγκομιδή, εμφανίζονται στους ψυκτικούς χώρους όπου και διατηρούνται οι καρποί.

Η ασθένεια στη χώρα μας προκαλείται από το μύκητα : *Monilia laxa f. mali*, με τέλεια μορφή *Monilinia (Sclerotinia) laxa*.

Η αντιμετώπιση της ασθένειας στη μηλιά εστιάζεται κυρίως στην εξαφάνιση των αρχικών εστιών μόλυνσης με καταστροφή όλων των μουμιοποιημένων καρπών από τα δέντρα ή το έδαφος με ένα καλό όργανο και παράχωμα στα βαθύτερα στρώματα. Πρέπει να κλαδεύονται και να καταστρέφονται με φωτιά όλοι οι προσβεβλημένοι κλαδίσκοι και κλάδοι του δένδρου. Η εργασία αυτή πρέπει να γίνεται πριν πέσουν τα φύλλα (καλύτερα το καλοκαίρι με ξηρό καιρό), οπότε τα ξηρά κλαδιά διακρίνονται πιο εύκολα. Για την προστασία των καρπών από προ- και μετασυλλεκτικές σήψεις, εφόσον υφίστανται ιδιαίτερα ευνοϊκές συνθήκες, συνίσταται ένας ψεκάσμος προ της συγκομιδής ή και εμβάπτιση των καρπών αμέσως μετά τη συγκομιδή σε διάλυμα benomyl. Ακόμη, επιβάλλεται αποφυγή τραυματισμών των καρπών κατά τη συλλογή και τη συσκευασία και η προστασία των καρπών από πληγές (π.χ. καταπολέμηση εντόμων κ.τ.λ.). Διατήρηση των καρπών στο ψυγείο σε ενδεδειγμένη για το είδος τους θερμοκρασία (Παναγόπουλος, 2007).



Εικ.10 Προσβολή μήλου από *Monilia laxa* (www.farmacon.gr)

### **Φουζικλάδιο**

Η ασθένεια οφείλεται στο μύκητα *Venturia inaequalis* του οποίου η ατελής μορφή, που είναι και η παρασιτική φάση του παθογόνου, ονομάζεται *Spilocaea pomi* συν. *Fusicladium dendriticum*. Προκαλεί σοβαρές ζημιές σε περιοχές με ψυχρό και υγρό καιρό την άνοιξη και το καλοκαίρι. Η προσβολή των δένδρων (κυρίως καρπών και φύλλων) επιφέρει μείωση της ποσότητας, ποιότητας και

διατηρησιμότητας των παραγόμενων καρπών και εξασθένηση των δένδρων λόγω μείωσης της φωτοσυνθετικής τους επιφάνειας. Η ασθένεια είναι γνωστή και με τα ονόματα εσχάρωσις (scab), βούλα, μουντζούρα.

Ενώ τα φύλλα είναι συνήθως ευπαθή μόνο κατά τη νεαρή τους ηλικία, οι καρποί είναι ευπαθείς καθ' όλα τα στάδια της ανάπτυξής τους μέχρι τη συγκομιδή. Πάνω στους καρπούς το παθογόνο σχηματίζει αρχικά μικρές υπερυψωμένες καστανές ή μαύρες κυκλικές επιφανειακές κηλίδες, οι οποίες στη συνέχεια αποκτούν καπνώδες επίχρισμα (βελούδινη υφή) και αργότερα γίνονται φελλώδεις, ενώ μερικές φορές συνοδεύονται από βαθιές ρωγμές. Οι πρώιμες προσβολές των καρπών προκαλούν σημαντικές ζημιές, γιατί λόγω της νέκρωσης των προσβεβλημένων ιστών οι καρποί μεγαλώνοντας παραμορφώνονται, σχίζονται και συχνά πέφτουν πρόωρα. Αν ο καρπός προσβληθεί αργότερα, αφού έχει αποκτήσει το οριστικό του μέγεθος, οι κηλίδες προκαλούν μικρές επιφανειακές εσχάρωσις που μειώνουν ελάχιστα την εμπορική αξία του προϊόντος.



Εικ.11 Προβολή μήλων από Φουζικλάδιο ([http://books.eudoxus.gr/publishers/CID\\_821/cid\\_00821-0433-ABS.pdf](http://books.eudoxus.gr/publishers/CID_821/cid_00821-0433-ABS.pdf))

Τέλος, το παθογόνο μπορεί να προκαλέσει ζημιές και κατά τη διατήρηση των μήλων στην αποθήκη ή το ψυγείο. Σε πολύ όψιμες προσβολές οι μολύνσεις γίνονται λίγο πριν ή κατά τη διάρκεια της συγκομιδής και τα συμπτώματα εμφανίζονται συνήθως κατά την αποθήκευση. Οι κηλίδες στις περιπτώσεις αυτές είναι συνήθως κυκλικές με σαφή όρια, πολύ μικρές, έχουν διάμετρο μέχρι 0,6 cm, χρώμα καστανό ή μαύρο και συχνά γυαλιστερή επιφάνεια, γιατί η εφυμενίδα τους δεν σχίζεται (Παναγόπουλος, 2007).

### **Κυανή σήψη (Blue mold rot)**

Παθογόνο : *Penicillium expansum*

Πολύ σοβαρή και συνήθης μετασυλλεκτική ασθένεια των μήλων, απιδιών και κυδωνιών. Άριστη θερμοκρασία για την ανάπτυξη του μύκητα είναι η των 18 °C. Η αύξησή του σταματάει σχεδόν εντελώς στους 0 °C.

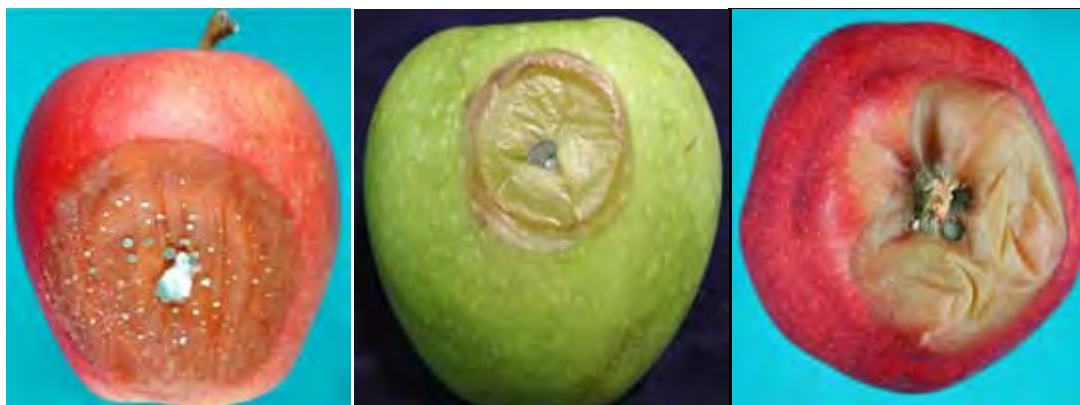


Η κυανή σήψη συνήθως εμφανίζεται σε πληγωμένα ή υπερώριμα φρούτα ή φρούτα που έχουν συντηρηθεί επί μακρόν σε χαμηλές θερμοκρασίες. Συνήθως δεν εμφανίζεται σε φρούτα που μόλις συγκομίστηκαν (Βασιλακάκης, 2014).

Οι καρποί εμφανίζουν αρχικά κυκλικές, διαφόρου μεγέθους, υδατώδεις, ανοιχτού καστανού χρώματος κηλίδες. Στην αρχή είναι επιφανειακές, αλλά γρήγορα μεγαλώνουν σε έκταση και βάθος. Οι προσβεβλημένοι ιστοί αποκτούν μία μαλακή υδαρή υφή και εύκολα αποχωρίζονται από τους υγιείς ιστούς με την πίεση του δακτύλου. Στην επιφάνεια των κηλίδων, σε προχωρημένο στάδιο της προσβολής και με υψηλή υγρασία, εμφανίζονται κατά θέσεις οι κονιδιοφόροι και τα κονίδια του παθογόνου με τη μορφή μικρών στρογγυλών πυκνών εξανθήσεων (μικρά μαξιλαράκια). Τα μαξιλαράκια στην αρχή είναι λευκά ή χρώματος ανοιχτού μπλέ και αργότερα μπλε-πράσινα κονιώδη. Οι προσβεβλημένοι καρποί έχουν χαρακτηριστική οσμή και γεύση μούχλας (Παναγόπουλος, 2007).

Ο μύκητας διεισδύει μέσα στον καρπό από πληγές και ακόμη σε υπερώριμους καρπούς από τα φακίδια. Η ένταση της ασθένειας εξαρτάται από το ύψος του πληθυσμού των σπορίων στους χώρους αποθήκευσης, από τη φυσιολογική κατάσταση των καρπών, από τις συνθήκες του περιβάλλοντος (Βασιλακάκης, 2014).

Διαπιστώθηκε ότι (προ- και μετασυλλεκτικές) επεμβάσεις με χαρπίνη (harpin) αυξάνουν την αντοχή των μήλων στο παθογόνο (Παναγόπουλος, 2007). Καθώς ο μύκητας περιορίζεται σημαντικά στις χαμηλές θερμοκρασίες οι καρποί πρέπει να προψύχονται όσο πιο γρήγορα γίνεται και κατόπιν να μεταφέρονται στους 0° C (Βασιλακάκης, 2014).



Εικ.12 Προσβολή μήλων από *Penicillium expansum*

(<http://decay.tfrec.wsu.edu/displayPage.php?id=pathlab&pn=20>)

### **Τεφρά σήψη (Γκρίζα μούχλα) (blossom-end rot, gray mold rot, botrytis fruit rot)**

Παθογόνο : *Botrytis cinerea*

Σοβαρή μετασυλλεκτική ασθένεια. Οι καρποί τις περισσότερες φορές μολύνονται κατά τη διάρκεια της ανάπτυξής τους πάνω στο δένδρο. Το παθογόνο μπαίνει από την κορυφή του καρπού (περιοχή του κάλυκα) ή από τον ποδίσκο, εγκαθίσταται εκεί δημιουργώντας μια μικρή ξηρή καστανή κηλίδα ή δεν προκαλεί

εμφανές σύμπτωμα και παραμένει σε λανθάνουσα κατάσταση μέχρι την συγκομιδή (Παναγόπουλος, 2007). Ευνοϊκές συνθήκες για την ανάπτυξη του μύκητα είναι : βροχερός ή απλά υγρός καιρός και θερμοκρασίες από 15-25° C (Βασιλακάκης, 2014).

Η μόλυνση δραστηριοποιείται συνήθως στην αποθήκη και αναλόγως των συνθηκών διατήρησης και το βαθμό ωρίμανσης των καρπών εκδηλώνεται με τη μορφή σχετικά μαλακής καστανής σήψης. Οι προσβεβλημένοι καρποί έχουν ευχάριστη οσμή ζύμωσης. Σε περιβάλλον υψηλής σχετικής υγρασίας η χαρακτηριστική γκρίζα μούχλα εμφανίζεται στις προσβεβλημένες επιφάνειες. Οι μολύνσεις μπορούν να γίνουν και από πληγές που δημιουργούνται κατά τη συγκομιδή και συσκευασία των καρπών ή ακόμη από τα φακίδια. Μέσα στην αποθήκη η ασθένεια μεταδίδεται από τους προσβεβλημένους στους υγιείς γειτονικούς τους καρπούς και μπορεί να προκαλέσει την καθολική καταστροφή των αποθηκευμένων καρπών γιατί ο μύκητας αναπτύσσεται σε θερμοκρασίες από 1-30° C (Παναγόπουλος, 2007).



Εικ.13 Προσβολή μήλων από *Botrytis cinerea*

(<http://decay.tfrec.wsu.edu/displayPage.php?&id=pathlab&pn=10>)

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΕ ΦΥΤΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ

### 4.1 Γενικά

Ως υπολείμματα (residues) γεωργικών φαρμάκων θεωρούνται ουσίες ή μίγματα ουσιών που βρίσκονται στην τροφή των ανθρώπων ή των ζώων που προέρχονται από τη χρησιμοποίηση γεωργικών φαρμάκων. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται και οι ουσίες που είναι προϊόντα διάσπασης, μεταβολισμού (σχετικοί μεταβολίτες) ή χημικής αντίδρασης εφόσον είναι τεχνολογικά σημαντικές (FAO, 1981). Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η αποικοδόμηση των γεωργικών φαρμάκων που μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό συνήθως λιγότερο, αλλά και μερικές φορές περισσότερο τοξικών για τους οργανισμούς ουσιών (Αμβράζη, 2007)

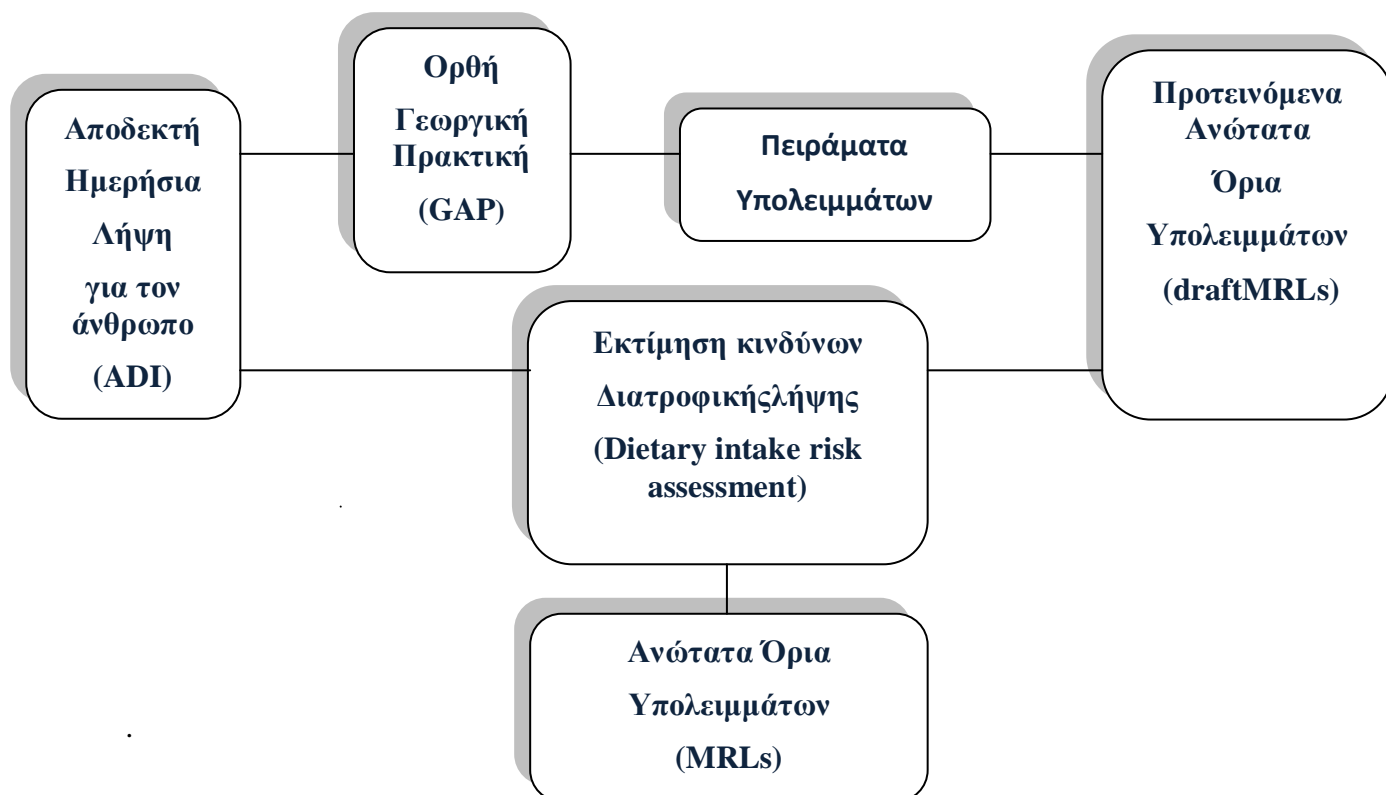
Ανάλογα με την ποσότητα υπολειμμάτων που απαντάται στις καταναλωθείσες ποσότητες γεωργικών προϊόντων και όχι μόνο, η τοξικότητα των ουσιών διακρίνεται σε οξεία, υποξεία, υποχρόνια και χρόνια. Η τοξικότητα μιας ουσίας είναι η ενδογενής ιδιότητα μιας χημικής ένωσης να προκαλεί βλάβες στον άνθρωπο και στους άλλους οργανισμούς μη στόχους, αλλά και τη λειτουργία οικοσυστημάτων σε συγκεκριμένες συνθήκες (Ζιώγας & Μάρκογλου, 2010).

Για πρακτικούς λόγους έχει καθιερωθεί από τους διεθνείς οργανισμούς ένας όρος που μας δίνει μια εκτίμηση της τοξικότητας για κάθε ουσία. Ο όρος αυτός είναι η Ημερήσια Αποδεκτή Δόση (Acceptable Daily Intake - ADI) που ορίζεται ως η ποσότητα της ουσίας σε mg/kg σωματικού βάρους/ημέρα που μπορεί να καταναλώσει ένας άνθρωπος ή άλλο ζώο για όλη του τη ζωή χωρίς βλάβη της υγείας του. Ο καθορισμός της ADI είναι σχετικά δύσκολος και γίνεται αφού εκτιμηθεί η ποσότητα NOAEL (No Observable Adverse Effect Level) και με τη βοήθεια ενός συντελεστή ασφάλειας. Έτσι η ADI μπορεί να είναι από NOAEL/100 μέχρι NOAEL/1000, όταν υπάρχουν ιδιαίτεροι λόγοι προβληματισμού για την τιμή NOAEL (Ζιώγας & Μάρκογλου, 2010).

Για να προστατεύεται η υγεία των καταναλωτών και να διευκολύνεται το διεθνές εμπόριο, καθιερώθηκε ο όρος Ανώτατο Επιτρεπτό Όριο Υπολειμμάτων (Maximum Residue Limit, MRL), που εκφράζεται σε mg δραστικής ουσίας / kg προϊόντος για κάθε συνδυασμό καλλιέργειας - φυτοφαρμάκου. Για τον καθορισμό του MRL ενός γεωργικού φαρμάκου σε ένα γεωργικό προϊόν λαμβάνεται υπόψη η τιμή ADI, το βάρος του ανθρώπου και το ποσοστό συμμετοχής του προϊόντος στην καθημερινή δίαιτα ενός λαού, θεωρώντας ότι ο μέσος όρος ισχύει και για κάθε άτομο. Να σημειωθεί ότι κάθε τιμή MRL που θεσπίζεται αφορά ένα συνδυασμό γεωργικού φαρμάκου και γεωργικού προϊόντος και μερικές φορές στην τιμή λαμβάνεται υπόψη όχι μόνο η μητρική δραστική ουσία, αλλά και ο/οι μεταβολίτης/τες της (όταν αυτός/οί έχουν τοξικοί δράση). Για να είναι η συγκέντρωση υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων ίση ή μικρότερη από τα καθορισμένα MRLs καθορίζεται και ο

χρόνος της τελευταίας επέμβασης από τη συγκομιδή (ΤΕΠΣ), δηλαδή το διάστημα μεταξύ της τελευταίας επέμβασης και της συγκομιδής του προϊόντος, που είναι γνωστό ως PHI (Pre Harvest Index). Έτσι, λαμβάνοντας υπόψη τις συνθήκες της Ορθής Γεωργικής Πρακτικής ένα προϊόν που συγκομίζεται μετά το απαραίτητο χρονικό διάστημα ΤΕΠΣ μετά την τελευταία επέμβαση θα έχει φορτίο υπολειμμάτων κατώτερο από το Ανώτατο Επιτρεπτό Όριο Υπολειμμάτων.

Η όλη διαδικασία καθορισμού των MRLs δίνεται σχηματικά στο Σχήμα 1.



Σχήμα 2. Σχηματική παράσταση του καθορισμού Κοινοτικών MRLs

Ακόμα πρέπει να επισημανθεί ότι τα επίπεδα των προς προσδιορισμό υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων σε δείγματα φυτικής προέλευσης είναι χαμηλά, της τάξεως  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Πρόκειται δηλαδή για ιχνοανάλυση, εφόσον πρέπει να προσδιοριστούν πολύ μικρές ποσότητες του γεωργικού φαρμάκου. Επομένως η ανάλυση υπολειμμάτων είναι εξαιρετικά δύσκολη σε σχέση με τις άλλες κατηγορίες ανάλυσης και απαιτεί εξειδικευμένο προσωπικό που να κατανοεί σε βάθος τη σημασία κάθε σταδίου της εργασίας.

Σταθμό στην επιστήμη της ανάλυσης των υπολειμμάτων αποτέλεσε η ανάπτυξη των χρωματογραφικών τεχνικών, δηλαδή της αέριας χρωματογραφίας και της υγρής χρωματογραφίας καθώς και η χρήση εξειδικευμένων ανιχνευτών. Τα τελευταία χρόνια η ραγδαία εξέλιξη των αναλυτικών τεχνικών και ιδιαίτερα της συζευγμένης χρωματογραφίας με τη φασματομετρία μαζών πρόσφερε ιδιαίτερα



ισχυρά εργαλεία στην ανάλυση, προσδιορισμό και ταυτοποίηση, των υπολειμμάτων των γεωργικών φαρμάκων.

## 4.2 Η τύχη των υπολειμμάτων

Η ποσότητα των υπολειμμάτων που παραμένει σε ένα γεωργικό προϊόν εξαρτάται από το είδος του προϊόντος, τις μετεωρολογικές συνθήκες, το φυτοπροστατευτικό προϊόν που χρησιμοποιήθηκε και το χρόνο που μεσολάβησε από την εφαρμογή του. Οι παράγοντες, οι οποίοι, σε συνδυασμό με το χρόνο, καθορίζουν την υποβάθμιση των υπολειμμάτων μιας δραστικής ουσίας στους φυτικούς ιστούς, διακρίνονται σε διεργασίες αποικοδόμησης (βιολογική, χημική και φωτοχημική αποικοδόμηση), διεργασίες μετακίνησης (εξάτμιση, πρόσληψη από τα φυτά κ.ά.). Ακόμη, επίδραση στην υποβάθμιση των υπολειμμάτων έχει και ο ρυθμός ανάπτυξης ενός καρπού ή ενός γεωργικού προϊόντος καθώς παρατηρείται το φαινόμενο της αραίωσης των υπολειμμάτων, λόγω της ανάπτυξης του φυτικού ιστού.

## 4.3 Προσδιορισμός των υπολειμμάτων

Οι μέθοδοι προσδιορισμού των υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων διακρίνονται σε πολυδύναμες (multi-residue methods) και εξειδικευμένες (specific methods). Οι πολυδύναμες ή πολυυπολειμματικές μέθοδοι επιτρέπουν τον ταυτόχρονο προσδιορισμό πολλών φυτοφαρμάκων (μέχρι και 500 περίπου). Είναι ιδιαίτερα χρήσιμες για προκαταρκτικό έλεγχο (screening) των γεωργικών προϊόντων και για την γρήγορη παροχή ποσοτικών και ποιοτικών πληροφοριών για το περιεχόμενο φορτίο ως προς ένα συγκεκριμένο αριθμό δραστικών ουσιών, όμως μόνες οι πολυδύναμες μέθοδοι δεν αρκούν για την επισημάνση και τον προσδιορισμό του συνολικού ρυπαντικού φορτίου ενός δείγματος. Οι εξειδικευμένες ή μονουπολειμματικές μέθοδοι είναι αυτές με τις οποίες προσδιορίζεται ένα μόνο φυτοφάρμακο ή και ορισμένες μόνο συγγενείς ουσίες. Οι έλεγχοι και τα πιστοποιητικά ελέγχου υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων έχουν ισχύ μόνον και μόνον όσον αφορά στα υπολείμματα των δραστικών ουσιών και μεταβολιτών που η χρησιμοποιούμενη μέθοδος αναφέρει ότι είναι δυνατόν να προσδιοριστούν με την εφαρμογή της. (Λύκας, 2009)

Τα στάδια για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων των φυτοπροστατευτικών προϊόντων, είναι τα εξής :

Δειγματοληψία

Επεξεργασία και αποθήκευση

Προετοιμασία αναλυτικού δείγματος

Επιλογή αναλυτικής μεθόδου

Εφαρμογή αναλυτικής μεθόδου

Διασφάλιση ποιότητας αναλυτικών μετρήσεων

## 4.4 Δειγματοληψία

Η δειγματοληψία έχει σαν στόχο την απόκτηση μιας κατάλληλης αλλά και αντιπροσωπευτικής ποσότητας προϊόντος από το σύνολο, για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων των γεωργικών φαρμάκων, λαμβάνοντας υπόψη τον ιδιαίτερο σκοπό της ανάλυσης. Οι FAO/WHO έχουν εκδώσει δύο σχετικές οδηγίες. Η μια αφορά στις πειραματικές εφαρμογές φυτοφαρμάκων (supervised trials) και τις δειγματοληψίες που γίνονται για μελέτες αποδόμησης και τον καθορισμό της ημερομηνίας της τελευταίας εφαρμογής πριν την συγκομιδή. Η δεύτερη αφορά το συνιστώμενο τρόπο δειγματοληψίας σε φορτία του εμπορίου.

Σε πειράματα αγρού ο "μάρτυρας", δηλαδή δείγμα από τεμάχια που έγινε επέμβαση με φυτοπροστατευτικό προϊόν αλλά διατηρήθηκε σε συνθήκες απλής ψυχροσυντήρησης, πρέπει να λαμβάνεται σε επαρκή ποσότητα κάθε φορά που γίνεται δειγματοληψία και να μη γίνεται δειγματοληψία από τα περιθώρια του πειραματικού τεμαχίου του μάρτυρα, έτσι ώστε να αποφευχθούν επιμολύνσεις από γειτονικά τεμάχια. Οι γενικοί κανόνες που ισχύουν για τη λήψη όλων των δειγμάτων είναι :

- Επιλογή απόλυτα υγιών φυτών ή μέρη αυτών (καρπών στην προκειμένη περίπτωση) με κανονική ανάπτυξη, όπως ακριβώς θα συγκομιζόταν για κατανάλωση
- Αποφυγή απομάκρυνσης των επιφανειακών υπολειμμάτων (σκούπισμα, πλύσιμο κ.τ.λ.) κατά τη λήψη ή συσκευασία των δειγμάτων
- Λήψη επαρκούς ποσότητας για όλες τις πιθανές επαναλήψεις των αναλύσεων στο εργαστήριο
- Αποφυγή επιμόλυνσης των δειγμάτων κατά τη λήψη και μεταφορά

Για το σκοπό αυτό θα πρέπει να χρησιμοποιούνται απολύτως καθαρά εργαλεία, να αποφεύγεται η επαφή των δειγμάτων με χέρια ή ρούχα που ήρθαν σε επαφή με φυτοπροστατευτικά προϊόντα, τα δείγματα να μην εκτίθενται σε ακραίες καιρικές συνθήκες και να μην μεταφέρονται μαζί με σκευάσματα φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Ειδική προσοχή πρέπει να δίνεται στη συλλογή των δειγμάτων του μάρτυρα που πρέπει να λαμβάνονται πριν από τα άλλα δείγματα, ώστε να αποφεύγεται η επιμόλυνσή τους από τα εργαλεία ή τα χέρια.

## 4.5 Επεξεργασία δειγμάτων και αποθήκευση

Αντιπροσωπευτικό μέρος του δείγματος, που προκύπτει από το αρχικό δείγμα με την τεχνική της συνεχούς μείωσης με τεταρτημόρια, στο εργαστήριο ομογενοποιείται και μέρος του μεταφέρεται σε ειδικά σακουλάκια (αναλυτικό δείγμα), τα οποία αποθηκεύονται σε καταψύκτες σε θερμοκρασία  $-22^{\circ}$  C. Στην αποθήκευση η αποικοδόμηση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων πραγματοποιείται με εξαιρετική ταχύτητα. Πρέπει να επισημανθεί ότι τα δείγματα πρέπει να αναλύονται το ταχύτερο δυνατό μετά τη συλλογή τους, ώστε να αποφευχθούν φυσικές και χημικές μεταβολές.

## 4.6 Επιλογή αναλυτικής μεθόδου

Για την επιλογή μιας αναλυτικής μεθόδου προσδιορισμού υπολειμμάτων λαμβάνονται υπόψη τα παρακάτω :

- Η διεθνής βιβλιογραφία, δηλαδή οι μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί στο συγκεκριμένο αντικείμενο
- Η αξιολόγηση μιας μεθόδου από πολλά συνεργαζόμενα εργαστήρια συγχρόνως (collaborative study)
- Η δυνατότητα που παρέχει η μέθοδος για ταυτόχρονο προσδιορισμό περισσότερων της μιας ουσιών
- Η ικανότητα της μεθόδου για προσδιορισμό ουσιών σε συγκεντρώσεις αρκετά μικρότερες από το ανώτερο επιτρεπτό όριο (MRL)
- Η ικανότητα προσαρμογής της μεθόδου σε ένα μέσο εργαστήριο ανάλυσης υπολειμμάτων εφοδιασμένο με όργανα ρουτίνας
- Ο σκοπός της ανάλυσης, αν δηλαδή η ανάλυση γίνεται για έλεγχο, έρευνα, επιβολή κυρώσεων κ.α., καθώς και οι απαιτήσεις για ταχύτητα και ακρίβεια

## 4.7 Αναλυτική μεθοδολογία

Από τη στιγμή που θα παραληφθεί ένα δείγμα στο εργαστήριο και μέχρι τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων, ακολουθείται μια διαδικασία η οποία περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια :

Προετοιμασία αναλυτικού δείγματος

Εκχύλιση

Καθαρισμός

Συμπύκνωση

Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός

### 1) Προετοιμασία αναλυτικού δείγματος

Το δείγμα που φτάνει στο εργαστήριο και πρέπει να είναι αντιπροσωπευτικό του αρχικού φορτίου, υφίσταται μείωση και ομογενοποιείται με εργαστηριακούς ομογενοποιητές. Από το ομογενοποιημένο δείγμα λαμβάνεται εις διπλούν μια μικρή ποσότητα που προορίζεται για ανάλυση (αναλυτικό δείγμα) και μια αναλόγου βάρους ποσότητα αποθηκεύεται στην κατάψυξη ως αντίδειγμα.

### 2) Εκχύλιση

Η εκχύλιση είναι η διαδικασία κατά την οποία οι δραστικές ουσίες διαχωρίζονται από τους φυτικούς ιστούς με κατάλληλα εκχυλιστικά διαλύματα. Η επιλογή των εκχυλιστικών μέσων είναι καθοριστικής σημασίας για την επιτυχία μιας ανάλυσης. Επιδίωξη είναι το μέσο να διαθέτει μεγάλη εκχυλιστική ικανότητα, ώστε να μπορεί να αποδεσμεύσει τα μόρια των φ.ο. από τους ιστούς, παράλληλα όμως να είναι αρκετά εκλεκτικό ώστε να αποφεύγεται η εκχύλιση ανεπιθύμητων ουσιών από

το υπό μελέτη υπόστρωμα ώστε το εκχύλισμα να είναι όσο το δυνατόν πιο καθαρό. Οι περισσότερες φυτικές ουσίες είναι πολικές, με εξαίρεση τους κηρούς και τα έλαια. Οι παλαιότερες πολυδύναμες μέθοδοι χρησιμοποιούσαν μίγματα διαλυτών διαφορετικής πολικότητας, ώστε πολικές και μη πολικές ουσίες να εκχυλίζονται ταυτόχρονα. Συνέπεια της χρήσης τέτοιων μιγμάτων ήταν η ταυτόχρονη συνεκχύλιση φυτικών ιστών και η δημιουργία γαλακτωμάτων.

Ιδιαίτερη σημασία έχει η επιλογή του κατάλληλου εκχυλιστικού μέσου στις πολυϋπολειμματικές μεθόδους. Από τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα που μπορεί να έχουν χρησιμοποιηθεί στην παραγωγική διαδικασία ή μετασυλλεκτικά ή να περιέχονται στο δείγμα σαν συνέπεια προγενέστερων χρήσεων και ρύπανσης του περιβάλλοντος, άλλα είναι πολικά, άλλα μη πολικά και άλλα μέσης πολικότητας. Επομένως, το εκχυλιστικό μέσο πρέπει να έχει την κατάλληλη σύνθεση ώστε να μπορεί να εκχυλίσει ουσίες με διαφορετική πολικότητα. Για να πετύχουμε ικανοποιητική εκχύλιση χρησιμοποιούμε ομογενοποιητή μεγάλων ταχυτήτων (4000-5000 στροφές/λεπτό). Η εκχύλιση των φυτικών ιστών πραγματοποιείται είτε σε κλειστά δοχεία τύπου (omni mixer) είτε σε ανοιχτά τύπου (ultra turrax).

Η επιλογή του ή των διαλυτών είναι από τα κρισιμότερα σημεία στην ανάπτυξη μιας μεθόδου εκχύλισης. Αρκετοί παράγοντες επηρεάζουν την επιλογή, όπως η ικανότητα να καλύπτει ένα ευρύ φάσμα ανάλυσης, η εκλεκτικότητα η οποία μπορεί να επιτευχθεί κατά τη διάρκεια των σταδίων της εκχύλισης (κατανομή και καθαρισμό), η ικανότητα διαχωρισμού από το νερό, η ευκολία εξάτμισης, η τεχνική χρωματογραφικού διαχωρισμού που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί, το κόστος, η ασφάλεια, οι επιπτώσεις στο περιβάλλον και οι φυσικοχημικές ιδιότητες των προς ανίχνευση ουσιών. Οι πλέον χρησιμοποιούμενοι διαλύτες είναι η ακετόνη, ο οξικός αιθυλεστέρας, το διχλωρομεθάνιο, η μεθανόλη και το ακετονιτρίλιο. (Λύκας, 2009).

### 3) Καθαρισμός του εκχυλίσματος

Το εκχύλισμα που λαμβάνεται από τη φάση της εκχύλισης περιέχει τον/τους διαλύτη/διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την εκχύλιση, το νερό που περιέχεται στους ιστούς, φυτικές ουσίες που έχουν συνεκχυλιστεί (χρωστικές, κηροί, αιθέρια έλαιο κ.α.). Για να επιτευχθεί ο προσδιορισμός των υπολειμμάτων των φυτοπροστατευτικών προϊόντων, θα πρέπει να απομακρυνθούν οι ανεπιθύμητες ουσίες. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι καθαρισμού του εκχυλίσματος ανάλογα με τις φυσικοχημικές ιδιότητες του φυτοπροστατευτικού προϊόντος και των συνεκχυλισμάτων. Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι ο διαχωρισμός με κατανομή μεταξύ δύο υγρών (εκχύλιση υγρού-υγρού), η χρωματογραφία προσρόφησης (adsorption), η εκχύλιση στερεάς φάσης (Solid Phase Extraction, SPE) καθώς και άλλες πιο εξειδικευμένες τεχνικές.

### 4) Συμπύκνωση

Ο τελικός όγκος του διαλύματος που παραλαμβάνουμε από το στάδιο του καθαρισμού απαιτείται συνήθως να συμπυκνωθεί σε μικρό όγκο 1-2 ml. Η

συμπύκνωση γίνεται είτε σε περιστροφικό εξατμιστήρα υπό κενό σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, συνήθως μέχρι 40°C, για να μη διασπάται η ουσία, είτε με ρεύμα καθαρού αζώτου όταν πρόκειται για μικρούς όγκους πτητικών διαλυτών. Στην περίπτωση που μετά τη συμπύκνωση ακολουθεί αλλαγή διαλύτη, η συμπύκνωση γίνεται μέχρι ξηρού κι έπειτα προστίθεται ο νέος διαλύτης.

#### 5) Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός

Από τη δεκαετία του 1970 και μετά η μεθοδολογία προσδιορισμού υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων γνώρισε αλματώδη πρόοδο που βασίζεται κυρίως στη χρήση χρωματογραφικών τεχνικών με εξειδικευμένους ανιχνευτές. Οι τεχνικές αυτές είναι κυρίως η αέρια χρωματογραφία (GC) σε συνδυασμό με εκλεκτικούς ανιχνευτές (GC-ECD, GC-NPD, GC-FPD), η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) σε συστήματα με ανιχνευτές UV, UV-DAD, FL καθώς και στις σύγχρονες τεχνικές σύζευξης των χρωματογραφικών τεχνικών με τη φασματογραφία μάζας (GC-MS και LC-MS).

### 4.8 Αξιολόγηση μεθόδων προσδιορισμού υπολειμμάτων

Η αξιολόγηση των χαρακτηριστικών ποιότητας της μεθόδου μέσω πειραματικής τεκμηρίωσης και η εξέταση της ανταπόκρισής της προς προδιαγραφές (specifications) είναι απαραίτητη ώστε να αποδειχθεί ότι είναι κατάλληλη για το σκοπό για τον οποίο προορίζεται (fitness for purpose). Η αξιολόγηση μιας αναλυτικής μεθόδου βασίζεται στην ιδιαιτερότητα που απαιτείται για το συγκεκριμένο προϊόν ανάλυσης (διαφορετικά υποστρώματα μπορεί να απαιτούν διαφορετικές μεθόδους ανάλυσης, π.χ τα υδαρή υποστρώματα, τα πράσινα φυλλώδη υποστρώματα, τα ελαιούχα υποστρώματα, ...) και αφορά στον προσδιορισμό συγκεκριμένων ουσιών (δραστικών και μεταβολίτες) σε συγκεκριμένο είδος ή κατηγορία υποστρώματος.

Τα κυριότερα χαρακτηριστικά που συνοδεύουν μία μέθοδο είναι τα παρακάτω:

#### Ακρίβεια (precision)

Σύμφωνα με τον ΕΛΟΤ, ο όρος ακρίβεια της μεθόδου είναι η δυνατότητα να επιτυγχάνονται επαναλήψιμα αποτελέσματα από τον ίδιο αναλυτή, κάτω από τις ίδιες συνθήκες. Η επαναληψιμότητα εκτιμάται με την % σχετική τυπική απόκλιση (RSD), όπως προκύπτει από πειράματα ανάκτησης. Η ακρίβεια εκτιμάται επίσης και με την αναπαραγωγιμότητα που είναι η ικανότητα της αναπαραγωγής των αποτελεσμάτων από διαφορετικούς αναλυτές, σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα, σε διαφορετικές συνθήκες ή και σε άλλα εργαστήρια.

#### Ορθότητα (accuracy)

Σύμφωνα με τον ΕΛΟΤ, η ορθότητα μιας μεθόδου είναι το ποσοστό προσέγγισης των αποτελεσμάτων που επιτυγχάνονται με αυτή τη μέθοδο σε διαφορετικά δείγματα σε σχέση με την πραγματική τιμή. Η διαφορά μεταξύ πειραματικής και πραγματικής

τιμής που αντιστοιχεί στην απόλυτη ακρίβεια (ή απόλυτο σφάλμα), μπορεί να οφείλεται σε τυχαίο ή καθορισμένο σφάλμα. Η ορθότητα εκτιμάται με την % ανάκτηση, όπως προκύπτει από πειράματα ανάκτησης. Ποσοστό ανάκτησης 100% είναι η ιδανική περίπτωση, ενώ τα αποδεκτά εύρη επανάκτησης κυμαίνονται από 70-110%.

#### Εξειδίκευση (specificity)

Είναι η ικανότητα της μεθόδου να επιτρέπει με αξιοπιστία τον προσδιορισμό του μητρικού μορίου και των μεταβολιτών που πρέπει να προσδιοριστούν. Η εξειδίκευση δηλώνει ακόμα τον αριθμό των ουσιών που μπορούν να ανιχνευτούν με τη μέθοδο.

#### Ευαισθησία (sensitivity)

Η ευαισθησία δείχνει τη μικρότερη ποσότητα μιας ουσίας που μπορεί να ανιχνευτεί. Όσο μεγαλύτερη είναι η ευαισθησία τόσο μικρότερο είναι το όριο ανίχνευσης. Η ευαισθησία δίνεται συνήθως ως η κλίση της καμπύλης αναφοράς της κάθε ουσίας.

#### Εκλεκτικότητα (selectivity)

Είναι η ικανότητα μιας αναλυτικής μεθόδου να προσδιορίζει μια ουσία (αναλυτής) παρουσία άλλων ουσιών.

#### Γραμμικότητα του ανιχνευτή (Linearity)

Είναι απαραίτητο να προσδιοριστούν τα εύρη των συγκεντρώσεων, στα οποία η απόκριση των ανιχνευτών είναι ανάλογη της πραγματικής συγκέντρωσης στο δείγμα. Αυτά τα εύρη είναι η γραμμικότητα της μεθόδου υπό τις δεδομένες συνθήκες. Παράγεται μέσω της χρωματογραφικής απόκρισης σειράς προτύπων διαλυμάτων των ουσιών στόχων της μεθόδου.

#### Όριο Ανίχνευσης (Limit of Detection, LOD) και Όριο Ποσοτικού Προσδιορισμού (Limit of quantification, LOQ)

Ως Όριο ανίχνευσης (LOD) θεωρείται είναι η ελάχιστη συγκέντρωση στο δείγμα που μπορεί αξιόπιστα να ανιχνευθεί ποιοτικά με την εν χρήση μέθοδο. Πρακτικά θεωρείται ως όριο ανίχνευσης η ποσότητα του συστατικού που δίνει σήμα τριπλάσιο από το θόρυβο του σήματος.

Όριο ποσοτικού προσδιορισμού (LOQ) είναι η ελάχιστη συγκέντρωση που μπορεί να προσδιοριστεί ποσοτικά με αξιοπιστία (ακρίβεια και ορθότητα). Ως όριο ποσοτικού προσδιορισμού μπορεί να θεωρηθεί η συγκέντρωση εκείνη του αναλύτη (δραστικής ουσίας) στο υπόστρωμα που δίνει χρωματογραφικό σήμα δεκαπλάσιο από τον θόρυβο και καλύπτει τις απαιτήσεις αξιοπιστίας. Στην περίπτωση αυτή θεωρούμε ότι το όριο προσδιορισμού ισούται με 3,3 φορές το όριο ανίχνευσης ( $LOQ = 3.3 * LOD$ ). Σε κάθε άλλη περίπτωση ως όριο ποσοτικού προσδιορισμού (LOQ) λαμβάνεται το χαμηλότερο επίπεδο συγκέντρωσης για το οποίο από τα πειράματα ανάκτησης προκύπτει ικανοποιητική ακρίβεια και ορθότητα.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

### 5.1 Σκοπός

Ο σκοπός του πειράματος ήταν η παρακολούθηση της πορείας των υπολειμμάτων ορισμένων μυκητοκτόνων φυτοπροστατευτικών ουσιών σε αποθηκευμένα μήλα για το χρονικό διάστημα ψυχοσυντήρησης τους (θερμοκρασία  $0\pm 1^{\circ}\text{C}$  και σχετική υγρασία 90-95%) και για διαφορετικές συνθήκες ψυχοσυντήρησης. Οι διαφορετικές συνθήκες αφορούσαν στην παρουσία όζοντος (ατμόσφαιρα όζοντος με παροχή συγκέντρωσης 160 ppb μόνο κατά τη διάρκεια της νύχτας) ή στην απουσία όζοντος στην ατμόσφαιρα των θαλάμων ψυχοσυντήρησης. Παράλληλα πραγματοποιήθηκε και η καταγραφή των ποιοτικών χαρακτηριστικών των μήλων στις διαφορετικές συνθήκες μετασυλλεκτικής μεταχείρισής τους και ψυχοσυντήρησής τους (ψυχοσυντήρηση σε ατμόσφαιρα όζοντος ή σε απλή ψυχοσυντήρηση χωρίς ή μετά από μετασυλλεκτική επέμβαση με 1-MCP).

Το πείραμα έγινε σε κόκκινα μήλα Red Chief από την περιοχή της Ζαγοράς Πηλίου και σε πράσινα μήλα Granny Smith από την περιοχή της Αγιάς και η ψυχοσυντήρηση τους έγινε στις εγκαταστάσεις της Ομάδας Παραγωγών Venus στη Βέροια.

Ως μυκητοκτόνα για τη μελέτη της πορείας των υπολειμμάτων τους στα μήλα επιλέχθηκαν τα fludioxonil, και cyprodinil στα πράσινα μήλα και το boscalid στα κόκκινα μήλα, τα οποία εφαρμόστηκαν προσυλλεκτικά στους αντίστοιχους μηλεώνες σε Αγιά και Ζαγορά πριν τη συγκομιδή τους. Σημειώνεται πως το μυκητοκτόνο boscalid, αναφέρεται στη βιβλιογραφία πως χρησιμοποιείται και για προσυλλεκτικές εφαρμογές λίγες ημέρες πριν τη συγκομιδή ως προστατευτικό για τις μετασυλλεκτικές σήψεις καρπών κατά το διάστημα της αποθήκευσής τους.

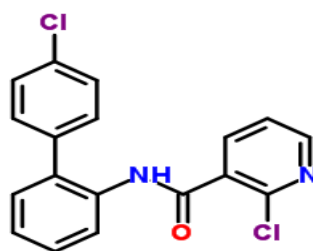
Η παρακολούθηση της πορείας των υπολειμμάτων των μυκητοκτόνων στα μήλα διήρκεσε έξι μήνες με δειγματοληψίες σε τακτά χρονικά διαστήματα. Για την ανάλυση των δειγμάτων των μήλων εφαρμόστηκαν αναλυτικές μέθοδοι που επικυρώθηκαν στο εργαστήριο ως προς την ορθότητα και την ακρίβειά τους. Ο προσδιορισμός των υπολειμμάτων στα δείγματα μήλων έγινε με την τεχνική της αέριας χρωματογραφίας για το boscalid και με την τεχνική της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης για τα fludioxonil, και cyprodinil. Συνολικά αναλύθηκαν περί τα 180 δείγματα μήλων.

## 5.2 Φυτοπροστατευτικά προϊόντα και οι εφαρμογές τους στα μήλα

Τα εμπορικά σκευάσματα που εφαρμόστηκαν προσυλλεκτικά στους οπωρώνες (μηλεώνες) ήταν τα ακόλουθα:

- ✓ Bellis WG, το οποίο περιέχει 25,2% δραστική ουσία boscalid, υπό μορφή εναιωρηματοποιήσεων κόκκων. Η εφαρμογή έγινε με υδατικό διάλυμα του παραπάνω σκευάσματος με δόση 80g σκόνης/100 L νερού.
- ✓ Switch 25/37.5WG, που περιέχει τις δραστικές ουσίες fludioxonil σε συγκέντρωση 25% και cyprodinil σε συγκέντρωση 37,5 %. Η εφαρμογή έγινε με υδατικό διάλυμα του παραπάνω σκευάσματος με δόση 150g σκ /100L νερού.

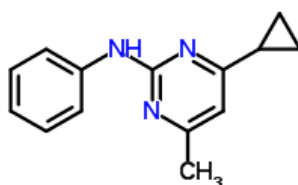
- Το boscalid ανήκει στην ομάδα των καρβοξαμιδικών, είναι μυκητοκτόνο με διασυστηματικές ιδιότητες και είναι αποτελεσματικό για την καταπολέμηση ασθενειών προκαλούμενων από φυτοπαθογόνα των γενών: *Botrytis*, *Alternaria*, *Sclerotinia*, *Monilia* καθώς και οιδίων σε πολλές καλλιέργειες οπωροφόρων, κηπευτικών και καλλωπιστικών. Παρεμποδίζει την αύξηση του μυκηλίου καθώς και την παραγωγή και βλάστηση των κονιδίων, παρεμποδίζει την κυτταρική αναπνοή αλλά στο επίπεδο του συμπλόκου II ([www.minagric.gr](http://www.minagric.gr)).



Χημικός τύπος :  $C_{18}H_{12}Cl_2N_2O$

Σχήμα 3. Συντακτικός τύπος boscalid

- Το cyprodinil ανήκει στην ομάδα των ανιλινοπυριμιδινών, είναι διασυστηματικό μυκητοκτόνο (αποπλασματική κίνηση, διελασματική δράση) με προστατευτική και θεραπευτική δράση. Η εφαρμογή του γίνεται με ψεκάσμο καλύψεως φυλλώματος εναντίων του φουζικλαδίου (Γιαννοπολίτης, 2005).

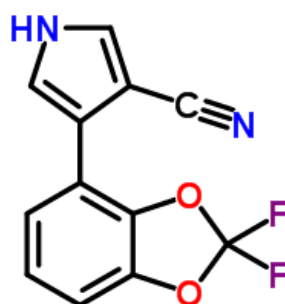


Χημικός τύπος :  $C_{14}H_{15}N_3$

Σχήμα 4. Συντακτικός τύπος cyprodinil



- Το fludioxonil ανήκει στη χημική ομάδα των φαινυλοπυρρολών και προκαλεί βλάβες στις κυτταρικές μεμβράνες των μυκήτων. Έχει ευρύ φάσμα δράσης καθώς ελέγχει έναν πολύ μεγάλο αριθμό από παθογόνα που αναπτύσσονται κατά την διάρκεια της αποθήκευσης αλλά και σε μεγάλης οικονομικής σημασίας ασθένειες που αναπτύσσονται στο φυτό (*Gloeosporium sp.*, *Penicillium sp.*, *Alternaria sp.*, *Botrytis cinerea*, *Cladosporium sp.*, *Fusarium sp.*, *Stemphylium sp.*, *Colletotrichum sp.*, *Cylindrocladium sp.*). Δρα στα σπόρια και στο μυκήλιο, για αυτό και αποτελεί πλεονέκτημα κατά την διάρκεια της αποθήκευσης καθώς δεν επιτρέπει την εξάπλωση του παθογόνου. Με αυτόν τον τρόπο δράσης δεν υπάρχουν προβλήματα ανθεκτικότητας (Γιαννοπολίτης, 2005).



Χημικός τύπος :  $C_{12}H_6F_2N_2O_2$

Σχήμα 5. Συντακτικός τύπος fludioxonil

### 5.3 Εφαρμογές στον αγρό

Το πείραμα έγινε σε δύο μηλεώνες, έναν με μήλα της ποικιλίας Red Chief, σχετικά μικρομεσαίου μεγέθους, στην περιοχή της Ζαγοράς Πηλίου και έναν με μήλα της ποικιλίας Granny Smith στην περιοχή Αγιάς.

Επειδή ο σκοπός του πειράματος ήταν η πορεία των υπολειμμάτων στα μήλα για το χρονικό διάστημα και τις συνθήκες της ψυχοσυντήρησης των μήλων η εφαρμογή των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στα δένδρα έγινε 48 ώρες πριν τη συγκομιδή τους και όχι στο προτεινόμενο χρονικό διάστημα της Τελευταίας Επέμβασης Πριν τη Συγκομιδή (ΤΕΠΣ), ώστε να αποφευχθεί η πιθανή σημαντική απομείωση των υπολειμμάτων στους καρπούς μέχρι τη συγκομιδή τους και την εισαγωγή τους στη ψυχοσυντήρηση.

Η εφαρμογή στο μηλεώνα της Ζαγοράς έγινε την τελευταία εβδομάδα του Σεπτεμβρίου 2012, ενώ στο μηλεώνα της Αγιάς έγινε στα μέσα Οκτωβρίου. Τα δένδρα ήταν χαμηλής κόμης και ψεκάστηκαν με ψεκαστήρα πλάτης μέχρι απορροής. Κατά τη διάρκεια των ψεκασμών επικρατούσε άπνοια και σχετική ηλιοφάνεια.

## 5.4 Μεταχειρίσεις ψυχοσυντήρησης και δειγματοληψία

Μετά τη συγκομιδή τους οι καρποί εισήχθησαν σε θαλάμους συντήρησης, όπου πραγματοποιήθηκε η επέμβαση με MCP ή όχι (ανάλογα με την πειραματική μεταχείριση) και μία εβδομάδα μετά μεταφέρθηκαν σε θαλάμους συντήρησης στο συγκρότημα ψυγείων της Ομάδας Παραγωγών Venus στη Βέροια. Η μισή ποσότητα μήλων τοποθετήθηκε σε θάλαμο που σε ημερήσια βάση υπήρχε παροχή όζοντος 160 ppb μόνο κατά τη διάρκεια της νύχτας, (για τους καρπούς της μεταχείρισης σε ατμόσφαιρα όζοντος), ενώ οι καρποί των άλλων μεταχειρίσεων αποθηκεύτηκαν σε κοινούς θαλάμους ψυχοσυντήρησης. Σε κάθε περίπτωση οι συνθήκες ψυχοσυντήρησης ήταν θερμοκρασία  $0\pm 1$  °C και σχετική υγρασία 90-95 %. Το σύστημα παραγωγής όζοντος δεν λειτούργησε λόγω βλάβης για περίπου 20 ημέρες, από την 90<sup>η</sup> έως τη 112<sup>η</sup> ημέρα μετά την εισαγωγή των κόκκινων μήλων στα ψυγεία.

Το πείραμα έχει τέσσερις πειραματικές μεταχειρίσεις συντήρησης, που είναι :

- ✓ τα μήλα που συντηρήθηκαν σε απλή ψυχοσυντήρηση (μάρτυρας των μεταχειρίσεων),
- ✓ τα μήλα, τα οποία δέχθηκαν μετασυλλεκτική επέμβαση με MCP και τα οποία που συντηρήθηκαν σε απλή ψυχοσυντήρηση (MCP),
- ✓ τα μήλα που συντηρήθηκαν σε απλή ψυχοσυντήρηση σε ατμόσφαιρα με ημερήσια παροχή όζοντος (OZON ή O<sub>3</sub>) και
- ✓ τα μήλα, τα οποία δέχθηκαν μετασυλλεκτική επέμβαση με MCP και τα οποία συντηρήθηκαν σε απλή ψυχοσυντήρηση σε ατμόσφαιρα με ημερήσια παροχή όζοντος (MCP+O<sub>3</sub>).

Σε όλες τις μεταχειρίσεις δεν υπήρξε καμία άλλη μετασυλλεκτική επεξεργασία στα μήλα του πειράματος στους θαλάμους ψυχοσυντήρησης τους.

Η παρακολούθηση της πορείας των υπολειμμάτων στα μήλα όλων των μεταχειρίσεων έγινε με ανάλυση δειγμάτων καρπών μήλων, που λαμβάνονταν σε τακτά χρονικά διαστήματα μετά την εισαγωγή τους στη ψυχοσυντήρηση και για ένα χρονικό διάστημα περίπου έξι μηνών. Συγκεκριμένα οι δειγματοληψίες στα συντηρούμενα μήλα πραγματοποιήθηκαν σε διάφορα χρονικά διαστήματα μέχρις επτά μήνες ψυχοσυντήρησης. Δείγματα επίσης ελήφθησαν και κατά την ημέρα της συγκομιδής στους μηλεώνες πριν την εισαγωγή τους στους θαλάμους συντήρησης (ημέρα 0).

Σε κάθε δειγματοληψία και για κάθε μεταχείριση λαμβάνονταν από τη ψυχοσυντήρηση 15 μήλα συνολικού βάρους ~4 kg τα οποία ακολούθως χωρίζονταν σε 3 υποδιαιρούμενα σύνολα (3 επαναλήψεις), ώστε να ελεγχθεί η παραλλακτικότητα για κάθε δειγματοληψία. Όλα τα δείγματα μήλων επεξεργάστηκαν εντός των 24 ωρών από την έξοδό τους από τη ψυχοσυντήρηση και τα αναλυτικά δείγματα τοποθετούνταν στον καταψύκτη μέχρι την ανάλυσή τους.

Για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων στο φυτικό ιστό των καρπών ελέγχθηκε αναλυτική μέθοδος προσδιορισμού των υπολειμμάτων boscalid στα υπό μελέτη υποστρώματα μήλων με αέρια χρωματογραφία με ανιχνευτή δέσμησης ηλεκτρονίων (Gas Chromatography – electron capture detector, GC-ECD) μετά από εκχύλισή τους με κατανομή στην ακετόνη και αναλυτική μέθοδος προσδιορισμού των υπολειμμάτων fludioxonil και cyprodinil στα υπό μελέτη υποστρώματα μήλων με γρήγη χρωματογραφία με ανιχνευτή υπεριώδους (High Performance Liquid Chromatography – Ultra-violet detector, HPLC-UV) μετά από εκχύλισή τους με διάλυμα εξανίου – οξικού αιθυλεστέρα.

Η στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων έγινε με Microsoft Office Excel 2007.

## **5.5 Προετοιμασία των δειγμάτων για ανάλυση**

Τα συλλεχθέντα δείγματα (αρχικό δείγμα) των μήλων μεταφέρονταν στο εργαστήριο, όπου ακολουθούσε ζύγιση, καταγραφή των μεγεθών (αριθμός και βάρος), μείωση του αρχικού δείγματος σε εργαστηριακό δείγμα με τη μέθοδο των τεταρτημορίων, τεμαχισμός κι ομογενοποίηση με κοινό οικιακό blender. Στη συνέχεια, μέρος από το ομογενοποιημένο εργαστηριακό δείγμα (περίπου 50-70g) μεταφέρονταν σε αποστειρωμένα σακουλάκια (αναλυτικό δείγμα), αναγράφονταν τα στοιχεία του δείγματος και φυλάσσονταν στην κατάψυξη στους  $-22^{\circ}\text{C}$  μέχρι την ανάλυσή τους (αναλυτικό δείγμα). Πρέπει να σημειωθεί ότι από όλους τους καρπούς πριν από την ομογενοποίησή τους γινόταν αφαίρεση των ποδίσκων συγκράτησης τους στο δέντρο.

## **5.6 Διαλύτες και διαλύματα**

- Διαλύτες (κατηγορίας pesticide residues analysis): Ακετόνη, Διχλωρομεθάνιο, Πετρελαϊκός αιθέρας, Τολουόλιο, Ισοοκτάνιο (Τριμεθυλο-πεντάνιο), Εξάνιο, Οξικός αιθυλεστέρας.
- Διαλύτες (κατηγορίας HPLC analysis), Νερό, Μεθανόλη, Ακετονιτρίλιο.
- Πρότυπες ουσίες: boscalid (καθαρότητας 97,5%) της εταιρείας Riedel-de Haën, (Seezle, Germany), fludioxonil (καθαρότητας 99,8%) της εταιρείας Sygenta.

## **5.7 Πρότυπα διαλύματα**

Παρασκευάστηκαν μητρικά πρότυπα διαλύματα 1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$  σε μεθανόλη και από αυτά παρασκευάστηκαν τα διαλύματα εργασίας 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  σε μεθανόλη τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων μικρότερης συγκέντρωσης (0,001–5,0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) για τη βαθμονόμηση του χρωματογραφικού

σήματος. Επίσης, από τα μητρικά πρότυπα διαλύματα παρασκευάστηκαν και πρότυπα διαλύματα εργασίας 10 µg/mL σε μεθανόλη για τα πειράματα ανάκτησης.

Παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα του boscalid σε εκχύλισμα υποστρώματος μήλου για να ελεγχθεί το φαινόμενο της επίδρασης του υποστρώματος (matrix effect) στη χρωματογραφική ανάλυση (αέρια χρωματογραφία). Τα διαλύματα ήταν συγκέντρωσης 0,001 µg / mL, 0,005 µg/mL, 0,01 µg/mL, 0,02 µg/mL, 0,05 µg/mL και 0,10 µg/mL.

Για τον προσδιορισμό των fludioxonil και cyprodinil με την υγρή χρωματογραφία παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα σε διάλυμα μεθανόλης - νερού (7:3) συγκέντρωσης 0,2 µg/mL, 0,5 µg/mL, 1,0 µg/mL, 2,0 µg/mL, και 5,0 µg/mL .

Για τα πειράματα των ανακτήσεων χρησιμοποιήθηκαν δείγματα μάρτυρα (μήλα που δεν είχαν δεχτεί ψεκασμούς με τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα της μελέτης), τα οποία φορτίστηκαν με την κατάλληλη ποσότητα πρότυπου διαλύματος εργασίας. Κάθε φόρτιση πραγματοποιήθηκε εις τριπλούν (τρεις επαναλήψεις).

## 5.8 Εργαστηριακός εξοπλισμός για την ανάλυση υπολειμμάτων

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για τις αναλύσεις υπολειμμάτων ήταν:

- Ηλεκτρική συσκευή blender για την κοπή και πολτοποίηση των μήλων.
- Ομογενοποιητής Ultra Turrax, στην εκχύλιση των φυτικών ιστών.
- Φυγόκεντρος, στη φυγοκέντρωση των εκχυλισμάτων.
- Συσκευή συμπύκνωσης με ρεύμα αζώτου στην ξήρανση – συμπύκνωση του εκχυλίσματος.
- Σύστημα αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή ECD.
- Σύστημα υγρής χρωματογραφίας με ανιχνευτή UV.

Για την ανάλυση και τον προσδιορισμό του boscalid χρησιμοποιήθηκε σύστημα αέριου χρωματογράφου της Agilent με ανιχνευτή δέσμευσης ηλεκτρονίων (ECD) και εισαγωγή splitless. Ο διαχωρισμός των ενώσεων πραγματοποιήθηκε σε στήλη τύπου HP-5 (5% phenyl-methylpolysiloxane) 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm. Η καταγραφή και επεξεργασία του χρωματογραφικού σήματος έγινε σε H/Y με το πρόγραμμα Chem Station. Οι συνθήκες λειτουργίας του οργάνου ήταν οι ακόλουθες:

Εγχυτής δείγματος σε λειτουργία «splitless».

Θερμοκρασία εγχυτή 230 °C.

Όγκος έγχυσης δείγματος 1 µL.

Θερμοκρασία ανιχνευτή 320°C.

Αέρια ανιχνευτή: H<sub>2</sub> (6,0 mL/ min), make up N<sub>2</sub> (60 mL/ min).

Φέρον αέριο άζωτο, με ροή 1.7 mL/ min.

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα ανάλυσης: αρχική θερμοκρασία φούρνου στους 50 °C και διατήρησή της για 1,0 min. Αύξηση με ρυθμό 20 °C/ min μέχρι τους 180 °C και παραμονή για 1,0 min, αύξηση με ρυθμό ανόδου 3 °C/ min μέχρι τους 200 °C και διατήρησή της για 6min, αύξηση με ρυθμό ανόδου 6 °C/ min μέχρι τους 250 °C και παραμονή για 8 min. Τέλος, αύξηση της θερμοκρασίας με ρυθμό 10 °C/ min μέχρι τους 275 °C και διατήρησή της για 5 min. Ο συνολικός χρόνος του χρωματογραφικού προγράμματος της ανάλυσης ήταν 45 min.

Για την επιβεβαίωση των χρωματογραφικών ευρημάτων σχετικών με το boscalid χρησιμοποιήθηκε σύστημα αέριου χρωματογράφου της Hewlett Packard με στήλη διαφορετικής πολικότητας, τύπου BPX-35 και ανιχνευτή σύλληψης ηλεκτρονίων.

Για την ανάλυση και τον προσδιορισμό των fludioxonil και cyprodinil χρησιμοποιήθηκε σύστημα Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης (HPLC – High Performance Liquid Chromatography), Hewlett Packard series 1100, με ανιχνευτή UV και βρόγχο έγχυσης 20μL. Ο διαχωρισμός των ενώσεων πραγματοποιήθηκε σε στήλη τύπου C18 (Nova Pak - Waters) διαστάσεων 150x3,9 mm. Η καταγραφή και επεξεργασία του χρωματογραφικού σήματος έγινε σε H/Y με το πρόγραμμα Chem Station. Οι συνθήκες λειτουργίας του οργάνου ήταν οι ακόλουθες:

Κινητή φάση A: μεθανόλη 50%+ ακετονιτρίλιο 50%

Κινητή φάση B: μεθανόλη 45% + νερό 55%

Προγραμματισμός ροής:

0 - 3 min → A/B = 0/100

4 - 7 min → A/B = 20/80

10 - 16 min → A/B = 40/60

18 - 25 min → A/B = 80/20

28 - 31 min → A/B = 0/100

Ροή κινητής φάσης 1 ml/min

Θερμοκρασία στήλης 40°C

Μήκος κύματος: 245 nm

Ο συνολικός χρόνος του χρωματογραφικού προγράμματος ανάλυσης ήταν 31 min.

## 5.9 Διαδικασία εκχύλισης δειγμάτων

α) Για την ανάλυση των δειγμάτων των μήλων και για τον προσδιορισμό του boscalid ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία προετοιμασίας του δείγματος στα πλαίσια της αναλυτικής μεθοδολογίας προσδιορισμού υπολειμμάτων (FAO, 1996).

-Ζύγιση 5 g ιστού ομογενοποιημένου δείγματος μήλων μέσα σε γυάλινο σωλήνα φυγοκέντρωσης.

- Προσθήκη 10mL ακετόνης, 10mL πετρελαϊκού αιθέρα και 10mL διχλωρομεθανίου και ομογενοποίηση σε Ultra Turrax για 60 sec.
- Φυγοκέντρηση των σωλήνων για 5 min.
- Λήψη 200  $\mu$ L εκχυλίσματος εισαγωγή σε φιαλίδια χρωματογραφίας και μεταφορά τους σε συσκευή συμπύκνωσης με ρεύμα αζώτου για συμπύκνωση μέχρι ξηρού.
- Προσθήκη 1mL ισοοκτανίου-τολουολίου (9:1) και ανακίνηση.
- Χρωματογραφική ανάλυση.

**β)** Για την ανάλυση των δειγμάτων των μήλων και για τον προσδιορισμό των fludioxonil και cyprodinil ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία προετοιμασίας του δείγματος

- Ζύγιση 5 g ιστού ομογενοποιημένου δείγματος μήλων μέσα σε γυάλινο σωλήνα φυγοκέντρησης.
- Προσθήκη 15 mL διαλύματος μίγματος εξανίου και οξικού αιθυλεστέρα (1:1) και ομογενοποίηση σε Ultra Turrax για 60 sec.
- Φυγοκέντρηση των σωλήνων για 5 min.
- Λήψη με σιφόνιο 6 mL από το υπερκείμενο εκχύλισμα και μεταφορά του σε σφαιρικές φιάλες.
- Συμπύκνωση μέχρι ξηρού υπό κενό σε συσκευή περιστροφικού εξατμιστήρα σε λουτρό θερμοκρασίας 40°C.
- Επαναδιάλυση του στερεού υπολείμματος με 1mL διαλύματος μεθανόλης – νερού 7:3.
- Ανακίνηση και ομογενοποίηση του επανασυσταθέντος διαλύματος σε λουτρό υπερήχων.
- Φιλτράρισμα σε φίλτρα 0,45 $\mu$ m και ταυτόχρονη μεταφορά του διαλύματος σε φιαλίδια χρωματογραφίας.
- Χρωματογραφική ανάλυση

## 5.10 Οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των μήλων

### 5.10.1. Χρώμα καρπών

Το χρώμα του φλοιού μετρήθηκε με το χρωματόμετρο Minolta (μοντέλο CR-400, Konica Minolta Optics Inc, Japan) Εικόνα 14: .

Έγιναν 2 μετρήσεις γύρω από τον ισημερινό κάθε καρπού και καταγράφηκε ο μέσος όρος αυτών. Από τις παραμέτρους  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , οι  $a^*$  και  $b^*$  χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των χρωματικών παραμέτρων  $C^*$  και  $h^\circ$  (McGuire, 1992).

Το  $L^*$  έχει κλίμακα από το 0-100, όπου  $L^*=0$  είναι το μαύρο και  $L^*=100$  το άσπρο. Όσο πιο μεγάλο είναι το  $L^*$ , τόσο πιο φωτεινό είναι το χρώμα του καρπού.

Τα  $a^*$  και  $b^*$  είναι συνισταμένες που τοποθετούν το χρώμα σε ένα νοητό οριζόντιο άξονα κάθετο στο  $L^*$ . Το άχρωμο ορίζεται από τις συντεταγμένες (0,0) για το  $a^*$  και το  $b^*$ , αντίστοιχα. Αν το  $a^*$  είναι θετικό και όσο πιο μεγάλο είναι, τόσο πιο κόκκινος είναι ο καρπός, αν είναι αρνητικό και όσο πιο μικρό είναι, τόσο πιο πράσινου - μπλε χρώματος είναι ο καρπός.



Εικόνα 14: Χρωματόμετρο Minolta CR-400

Το μετρήσιμο χρώμα  $C^*$  δίνεται συναρτήσει των  $a^*$  και  $b^*$  από τον τύπο  $C^* = (\alpha^* + b^*)^{1/2}$ . Γενικά όσο πιο μεγάλο είναι το  $C^*$  τόσο πιο καθαρό χρώμα (απομακρύνεται από το γκρι) έχει ο καρπός. Το Hue ( $h^\circ$ ) είναι η απόχρωση που δίνεται από μια εξίσωση που περιλαμβάνει το κλάσμα  $b^*/a^*$ . Το  $h^\circ=0^\circ$  εκφράζει το κόκκινο,  $h^\circ=90^\circ$  εκφράζει το κίτρινο,  $h^\circ=180^\circ$  το πράσινο και  $h^\circ=270^\circ$  το μπλε. Σε συνδυασμό τα  $C^*$  και  $h^\circ$  δίνουν το ακριβές, πραγματικό χρώμα ιδιαίτερα για έγχρωμους καρπούς, όπως τα κόκκινα μήλα (McGuire, 1992).

### 5.10.2 Σκληρότητα σάρκας μήλων

Η σκληρότητα της σάρκας μετρήθηκε με πενετρόμετρο.



Εικόνα 15: Πενετρόμετρο

### 5.10.3 Διαλυτά Στερεά Συστατικά

Ένα κομμάτι σάρκας αποκόπηκε από κάθε καρπό και τοποθετήθηκε στον χειροκίνητο αποχυμωτή ώστε να ομογενοποιηθεί. Ο παραγόμενος χυμός χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε διαλυτά στερεά συστατικά. Η μέτρηση τους έγινε με ψηφιακό σακχαροδιαθλασίμετρο.



Εικόνα 16: Χειροκίνητος αποχυμωτής



Εικόνα 17: Σακχαροδιαθλασίμετρο

### 5.10.4. Οξύτητα

Η ογκομετρούμενη οξύτητα προσδιορίστηκε με τιτλοδότηση 2 ml χυμού με χρήση διαλύματος NaOH 0,01N μέχρι pH 8,2 και τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως ποσοστό μηλικού οξέος ανά 100 ml χυμού.

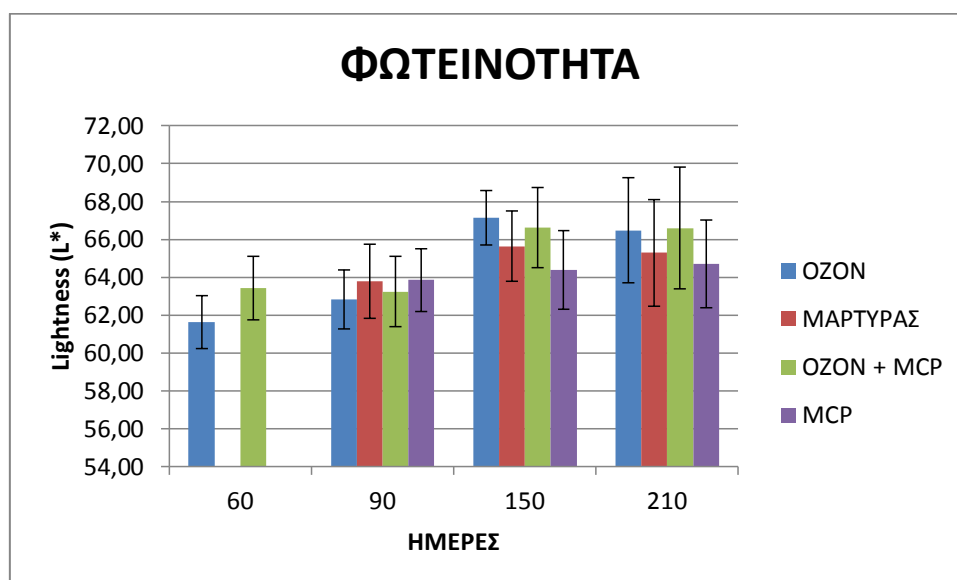


## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 6.1 Ποιοτικά χαρακτηριστικά μήλων

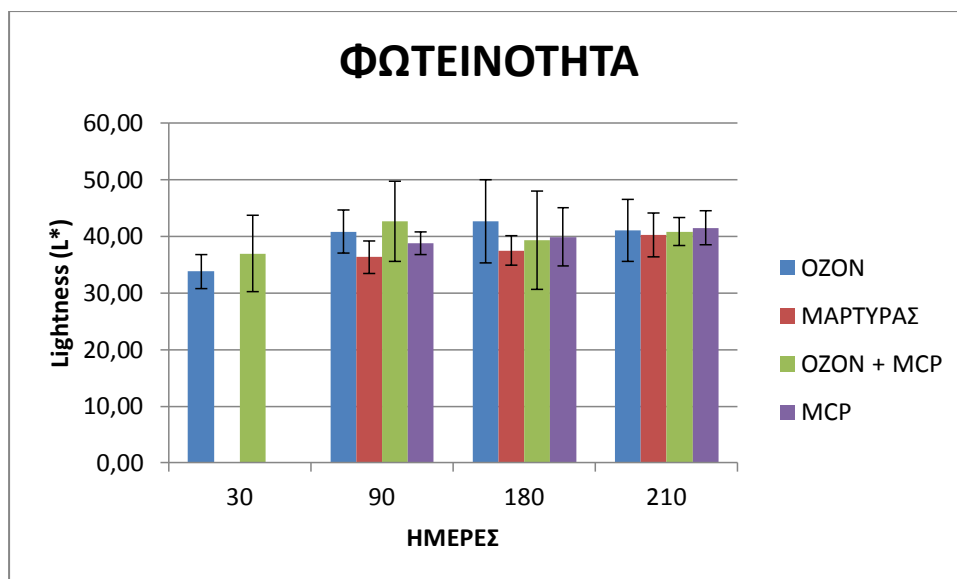
#### 6.1.1 Χρώμα καρπών

**Φωτεινότητα :** Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6, η φωτεινότητα, στα μήλα Granny Smith που συντηρήθηκαν σε απλή ψυχοσυντήρηση σε ατμόσφαιρα με ημερήσια παροχή όζοντος καθώς και στα μήλα τα οποία δέχθηκαν μετασυλλεκτική επέμβαση με MCP και τα οποία συντηρήθηκαν σε απλή ψυχοσυντήρηση σε ατμόσφαιρα με ημερήσια παροχή όζοντος, μεγαλώνει σημαντικά κατά τη διάρκεια της ψυχοσυντήρησης σε σχέση με τις υπόλοιπες μεταχειρίσεις. Στα μήλα τα οποία δέχθηκαν μετασυλλεκτική επέμβαση με MCP και τα οποία συντηρήθηκαν σε απλή ψυχοσυντήρηση η φωτεινότητα είναι σχεδόν σταθερή σε όλη τη διάρκεια της ψυχοσυντήρησης. Στα μήλα που είχαν συντηρηθεί σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης (μάρτυρας) η διακύμανση της φωτεινότητας είναι μικρή.



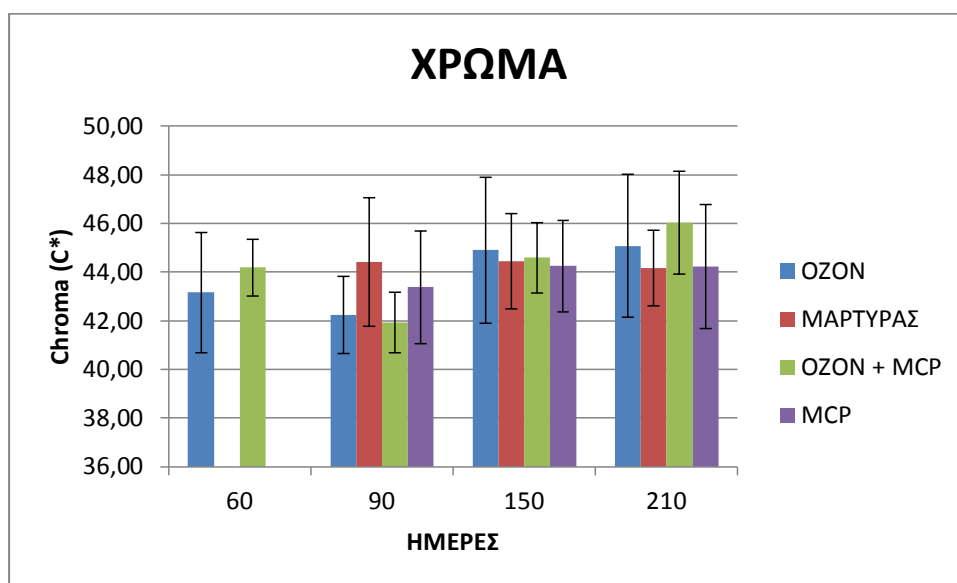
Σχήμα. 6: Μεταβολή του δείκτη L\* κατά τη διάρκεια της ψυχοσυντήρησης των μήλων Granny Smith σε όλες τις μεταχειρίσεις συντήρησης

Στα μήλα της ποικιλίας Red Chief υπήρξε επίσης μια αύξηση στη φωτεινότητα για τις μεταχειρίσεις της ψυχοσυντήρησης σε ατμόσφαιρα με ημερήσια παροχή όζοντος καθώς και κατά την μεταχείριση κατά την οποία δέχθηκαν μετασυλλεκτική επέμβαση με MCP και τα οποία συντηρήθηκαν σε απλή ψυχοσυντήρηση σε ατμόσφαιρα με ημερήσια παροχή όζοντος, η οποία όμως δεν ήταν πολύ σημαντική. Για τις μεταχειρίσεις της απλής ψυχοσυντήρησης και της μετασυλλεκτικής επέμβασης με MCP και εν συνεχεία απλής ψυχοσυντήρησης, η φωτεινότητα έμεινε σχεδόν αμετάβλητη σύμφωνα με το Σχήμα 7.



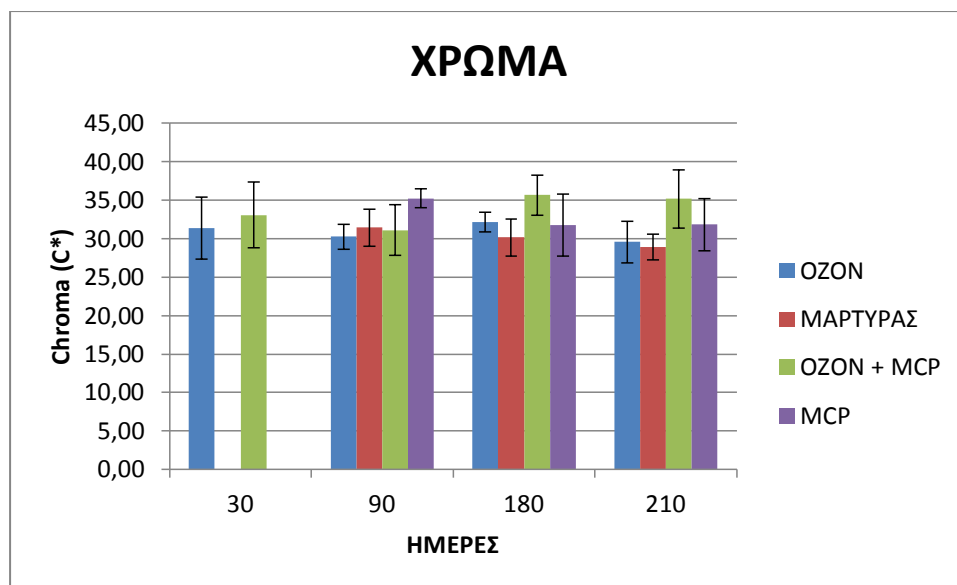
Σχήμα 7: Μεταβολή του δείκτη L\* κατά τη διάρκεια της ψυχοσυντήρησης των μήλων Red Chief σε όλες τις μεταχειρίσεις συντήρησης

**Χρώμα :** Στα μήλα Granny Smith ο δείκτης χρώμα (C\*) ενώ στην αρχή της ψυχοσυντήρησης είναι μεγαλύτερος στον μάρτυρα, στην πορεία γίνεται μεγαλύτερος στη μεταχείριση με Όζον και στη μεταχείριση με Όζον και MCP. Για τις μεταχειρίσεις του μάρτυρα και του MCP το χρώμα παραμένει σχεδόν αναλλοίωτο καθ' όλη τη διάρκεια της ψυχοσυντήρησης (Σχήμα 8).



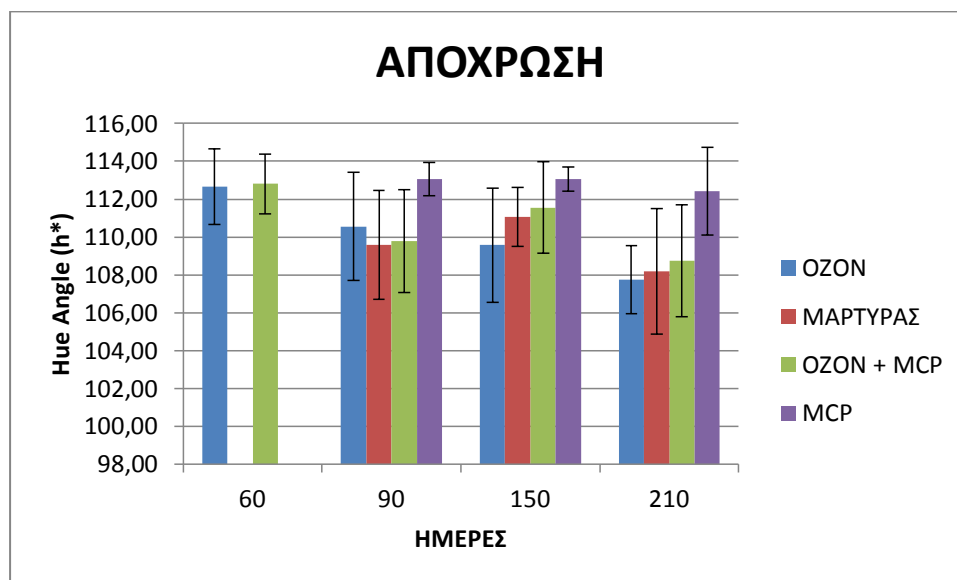
Σχήμα 8: Μεταβολή του δείκτη C\* κατά τη διάρκεια της ψυχοσυντήρησης των μήλων Granny Smith σε όλες τις μεταχειρίσεις συντήρησης

Στα μήλα της ποικιλίας Red Chief δεν υπάρχουν σημαντικές αλλαγές στο δείκτη του χρώματος. Υπάρχει μια μικρή αύξηση στο χρώμα στη μεταχείριση με Όζον και MCP (Σχήμα 9).



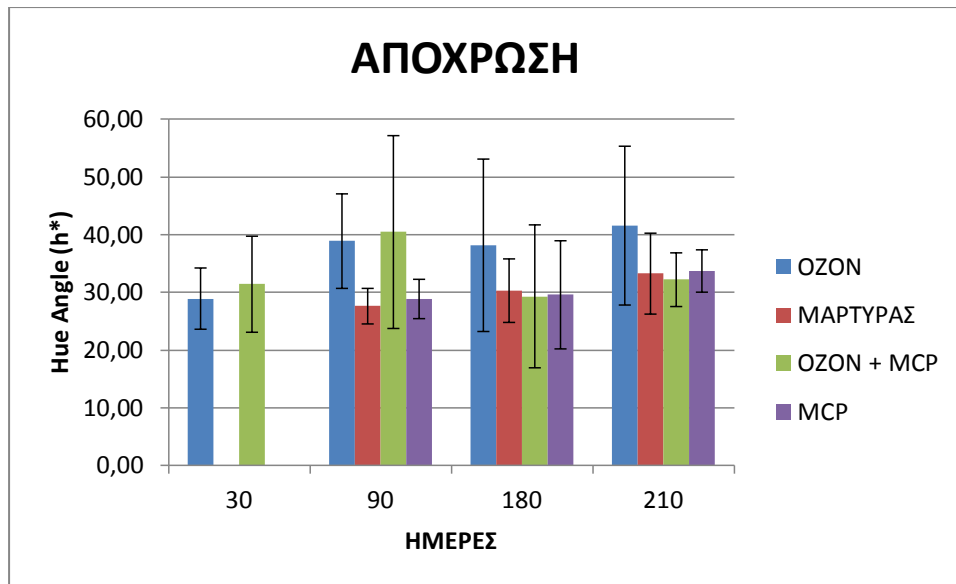
Σχήμα 9: Μεταβολή του δείκτη C\* κατά τη διάρκεια της ψυχορροσυντήρησης των μήλων Red Chief σε όλες τις μεταχειρίσεις συντήρησης

**Απόχρωση :** Στα μήλα Granny Smith ο δείκτης  $h^*$ , στη μεταχείριση με Όζον, μειώνεται σημαντικά όσο περνάει ο καιρός. Κάτι ανάλογο συμβαίνει και στη μεταχείριση με Όζον και MCP αν και σε μικρότερη κλίμακα. Μικρή μεταβολή έχει και στον μάρτυρα. Αντίθετα δεν έχει σχεδόν καμία μεταβολή στην μεταχείριση με MCP (Σχήμα 10).



Σχήμα 10: Μεταβολή του δείκτη  $h^*$  κατά τη διάρκεια της ψυχορροσυντήρησης των μήλων Granny Smith σε όλες τις μεταχειρίσεις συντήρησης

Στα μήλα της ποικιλίας Red Chief ο δείκτης  $h^*$  αυξάνεται σημαντικά στη μεταχείριση με Όζον. Στη μεταχείριση με Όζον και MCP ενώ στην αρχή αυξάνεται, στη συνέχεια μειώνεται και σταθεροποιείται. Στις μεταχειρίσεις του μάρτυρα και του MCP, ο δείκτης  $h^*$  έχει μια αργή σταθερή αύξηση (Σχήμα 11).



Σχήμα 11: Μεταβολή του δείκτη  $h^*$  κατά τη διάρκεια της ψυχορυσντήρησης των μήλων Red Chief σε όλες τις μεταχειρίσεις συντήρησης

Ο συνδυασμός των αποτελεσμάτων του χρώματος των καρπών μας αποδεικνύουν και την αύξηση του επιφανειακού εγκαύματος (scald) κυρίως στα πράσινα μήλα όπως αποδεικνύεται και από τις φωτογραφίες.



Εικόνα 18 : Μήλα Granny Smith κατά την 210η ημέρα της ψυχορυσντήρησης με τη μεταχείριση με Όζον





Εικόνα 19 : Μήλα Granny Smith (210η ημέρα της ψυχοσυντήρησης) με τη μεταχείριση με MCP.



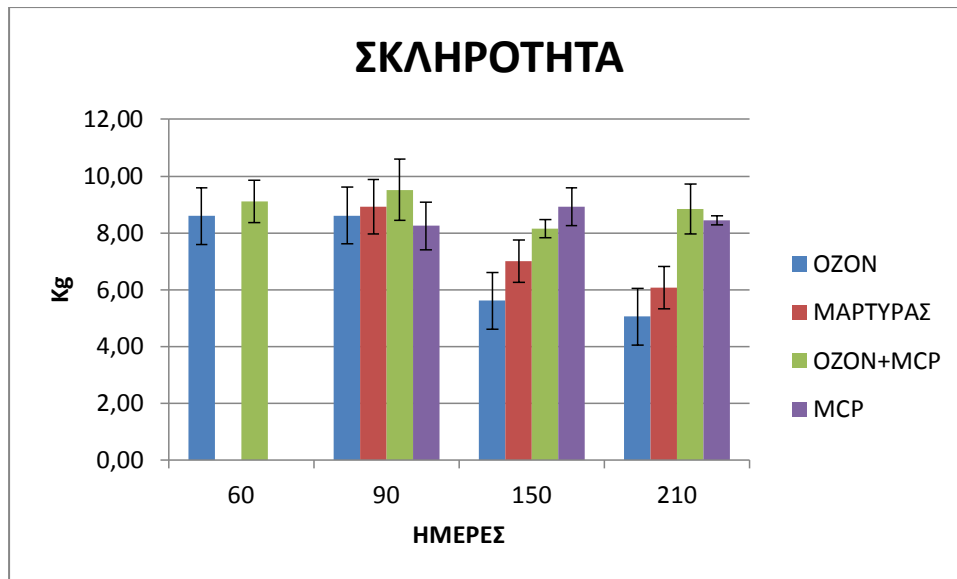
Εικόνα 20 : Μήλα Granny Smith (210η ημέρα της ψυχοσυντήρησης) με τη μεταχείριση με όζον και MCP.



Εικόνα 21 : Μήλα Granny Smith κατά την 210 ημέρα της συντήρησης σε απλή ψυχοσυντήρηση (μάρτυρας).

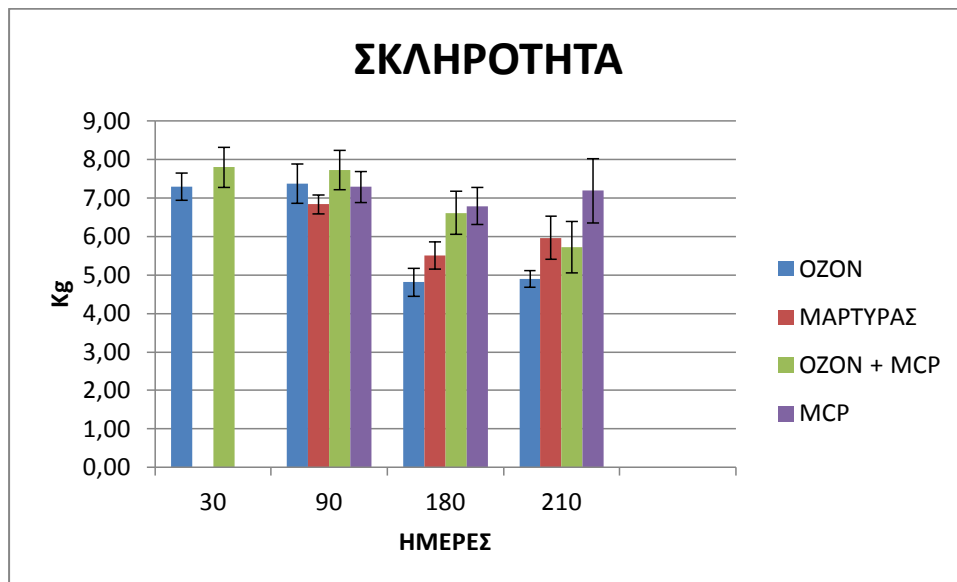
### 6.1.2 Σκληρότητα σάρκας μήλων

Στα μήλα Granny Smith οι μετρήσεις της σκληρότητας εμφάνισαν μεγάλη πτώση της τιμής στη μεταχείριση με Όζον. Πτώση της τιμής της σκληρότητας υπήρξε και στον μάρτυρα, αλλά δεν ήταν τόσο μεγάλη. Αντίθετα οι μεταχειρίσεις με MCP και με Όζον και MCP είχαν σταθερές τιμές καθ' όλη τη διάρκεια της ψυχοσυντήρησης (Σχήμα 12).



Σχήμα 12: Μεταβολή της σκληρότητας κατά τη διάρκεια της ψυχοσυντήρησης των μήλων Granny Smith σε όλες τις μεταχειρίσεις συντήρησης

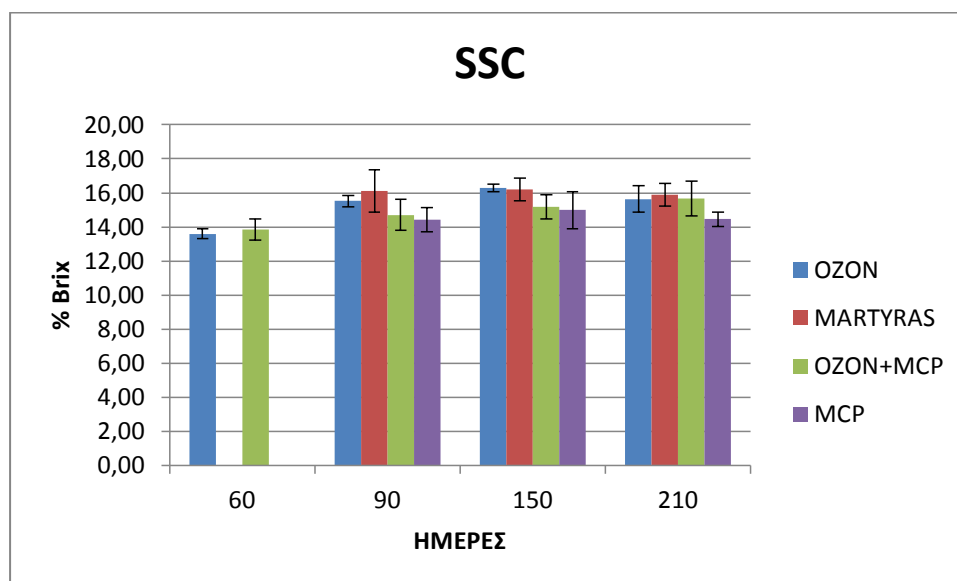
Στα μήλα της ποικιλίας Red Chief επίσης υπήρξε μεγάλη πτώση στη σκληρότητα στη μεταχείριση με Όζον. Πτώση υπήρξε και στον μάρτυρα αλλά μικρότερη, ενώ ακόμη μικρότερη πτώση υπήρξε στη μεταχείριση με Όζον και MCP. Οι τιμές της σκληρότητας στη μεταχείριση με MCP ήταν σχεδόν σταθερές καθ' όλη τη διάρκεια της ψυχοσυντήρησης (Σχήμα 13).



Σχήμα 13: Μεταβολή της σκληρότητας κατά τη διάρκεια της ψυχοσυντήρησης των μήλων Red Chief σε όλες τις μεταχειρίσεις συντήρησης

### 6.1.3 Διαλυτά Στερεά Συστατικά

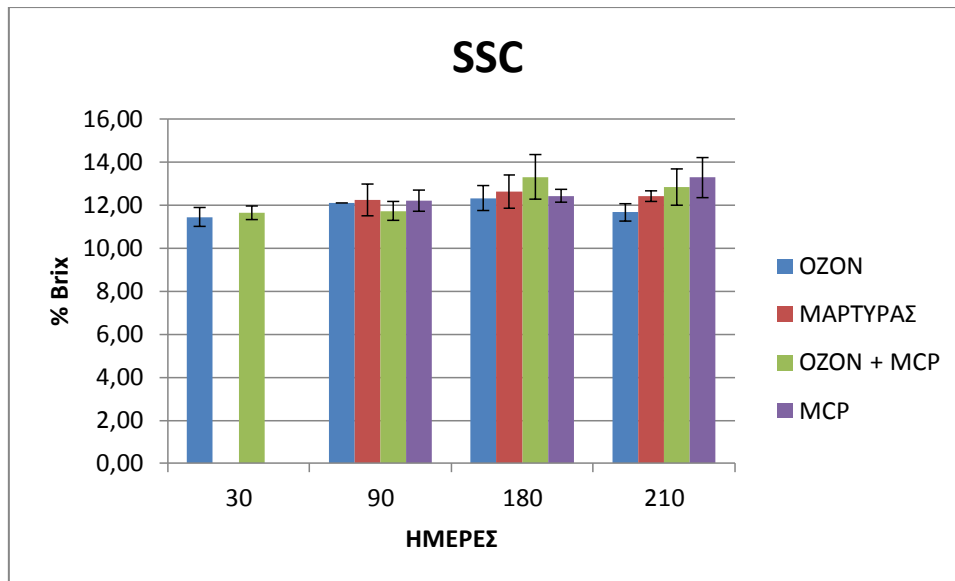
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα παρατηρείται πως στα μήλα Granny Smith σε όλες τις μεταχειρίσεις υπήρξε αύξηση των σακχάρων. Πρέπει να τονιστεί όμως το γεγονός ότι περισσότερα σάκχαρα μετρήθηκαν στον μάρτυρα, ακολούθως στη μεταχείριση με όζον, κατά σειρά στη μεταχείριση με Όζον και MCP και τέλος τα λιγότερα στη μεταχείριση με MCP (Σχήμα 14).



Σχήμα 14: Μεταβολή των ΔΣΣ κατά τη διάρκεια της ψυχοσυντήρησης των μήλων Granny Smith σε όλες τις μεταχειρίσεις συντήρησης

Στα μήλα της ποικιλίας Red Chief επίσης υπήρξε αύξηση των σακχάρων σε όλες τις μεταχειρίσεις. Εδώ όμως περισσότερα σάκχαρα μετρήθηκαν στη μεταχείριση με MCP, ακολούθως στη μεταχείριση με Όζον και MCP, επόμενη μεταχείριση ήταν ο μάρτυρας και τέλος τα λιγότερα σάκχαρα μετρήθηκαν στην μεταχείριση με Όζον (Σχήμα 15).

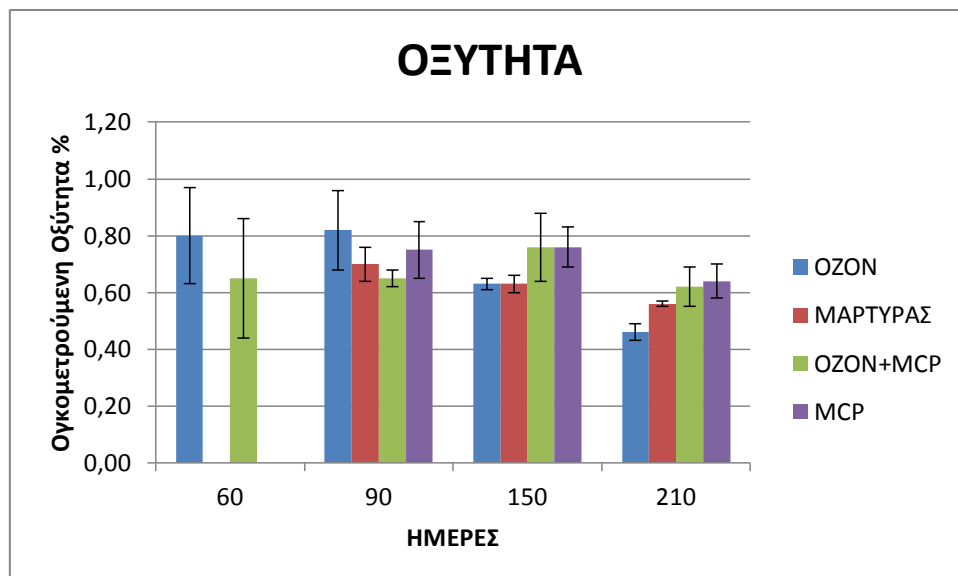




Σχήμα 15: Μεταβολή των ΔΣΣ κατά τη διάρκεια της ψυχοσυντήρησης των μήλων Red Chief σε όλες τις μεταχειρίσεις συντήρησης

### 6.1.4 Οξύτητα

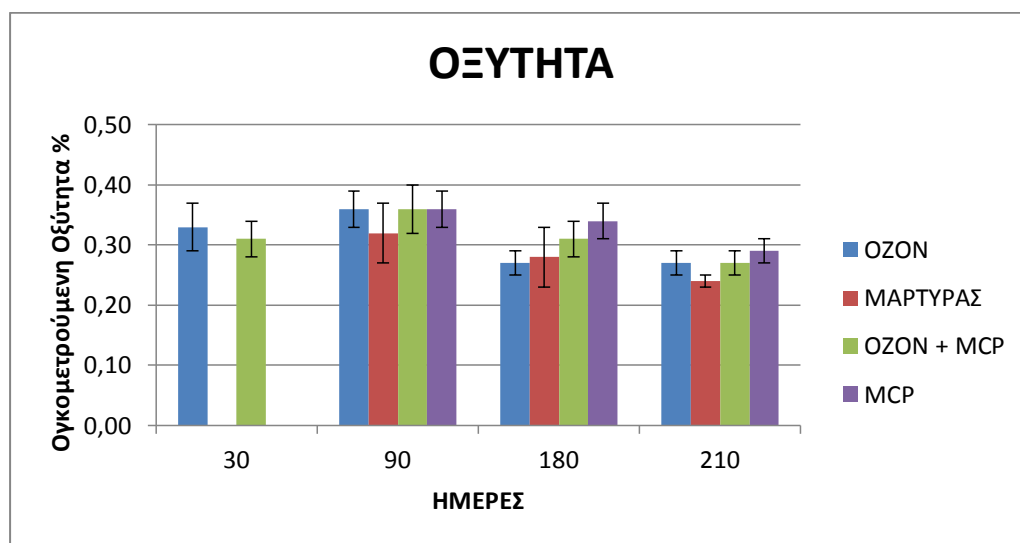
Στα μήλα Granny Smith η ογκομετρούμενη οξύτητα σε όλες τις μεταχειρίσεις μειώθηκε με τη διάρκεια ψυχοσυντήρησης. Η μεταχείριση με την μεγαλύτερη μείωση ήταν αυτή με το Όζον, ακολούθησε ο μάρτυρας, μικρότερη μείωση βρέθηκε στη μεταχείριση με Όζον και MCP, ενώ μικρή μείωση καταγράφηκε στη μεταχείριση με MCP (Σχήμα 16).



Σχήμα 16: Μεταβολή της ογκομετρούμενης οξύτητας κατά τη διάρκεια της ψυχοσυντήρησης των μήλων Granny Smith σε όλες τις μεταχειρίσεις συντήρησης

Στα μήλα της ποικιλίας Red Chief στην αρχή η ογκομετρούμενη οξύτητα είχε μια τάση αύξησης σε όλες τις μεταχειρίσεις, ακολούθησε όμως μια πτωτική πορεία.

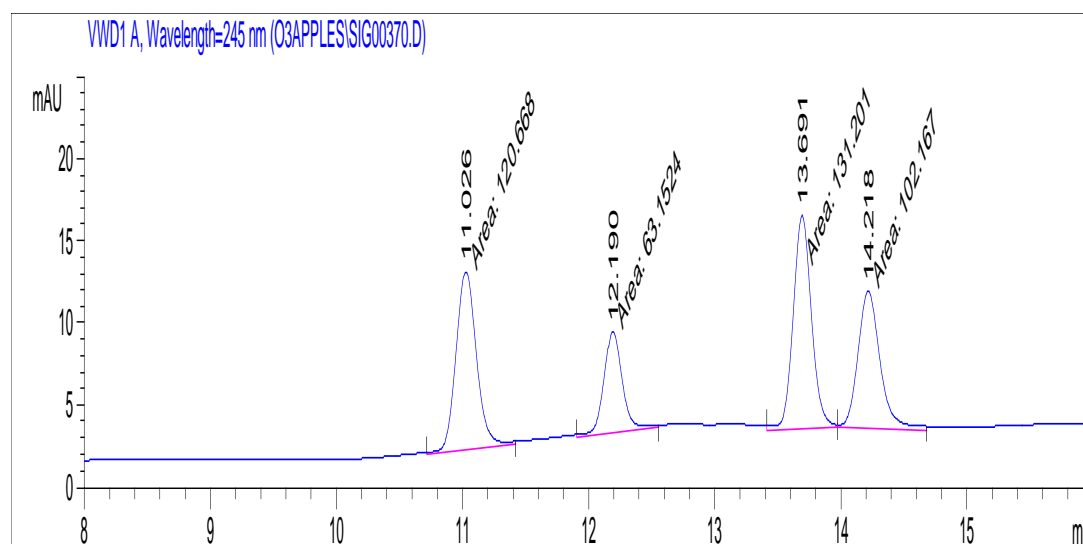
Μεγαλύτερη μείωση στην οξύτητα υπήρξε στο μάρτυρα, ακολούθως στις μεταχειρίσεις με Όζον καθώς και αυτής με Όζον και MCP, ενώ μικρότερη μείωση βρέθηκε στη μεταχείριση με MCP (Σχήμα 17).



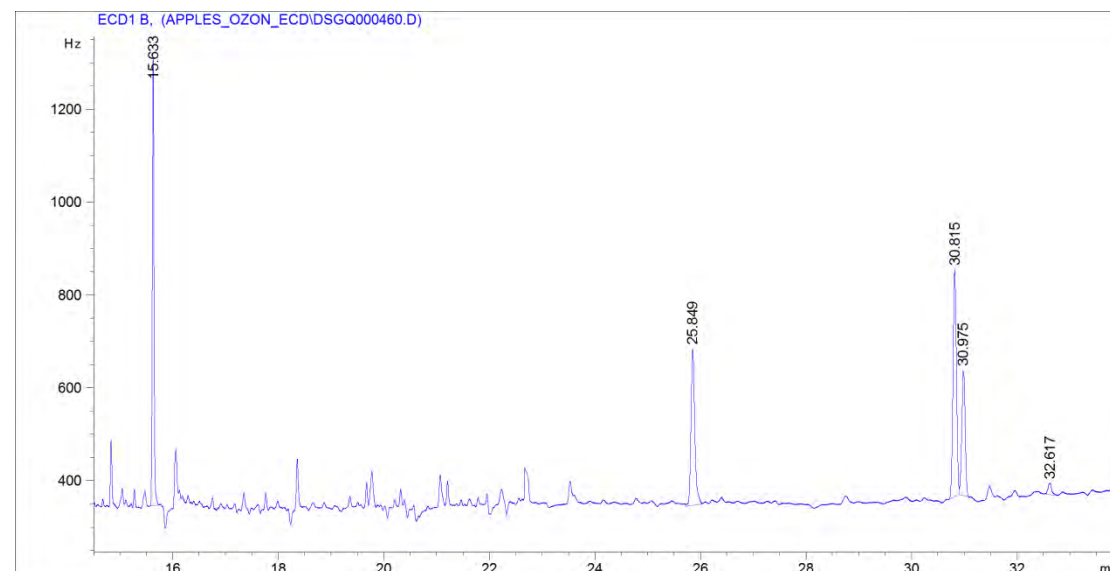
Σχήμα 17: Μεταβολή της ογκομετρούμενης οξύτητας κατά τη διάρκεια της ψυχοσυντήρησης των μήλων Red Chief σε όλες τις μεταχειρίσεις συντήρησης

## 6.2 Ποιοτική ανάλυση υπολειμμάτων

Η ταυτοποίηση των κορυφών των boscalid, fludioxonil και cyprodinil στα χρωματογράφημα έγινε με βάση το χρόνο κατακράτησής τους. Οι χρόνοι κατακράτησης των φυτοπροστατευτικών προϊόντων της μελέτης, με τις εφαρμοζόμενες χρωματογραφικές συνθήκες, είναι 11,0 για το fludioxonil και 14,2 για το cyprodinil στο σύστημα της υγρής χρωματογραφίας (Σχήμα 18) και 25,8 για το boscalid στο σύστημα της αέριας χρωματογραφίας (Σχήμα 19).



Σχήμα 18: Χρωματογράφημα διαλύματος πρότυπων ουσιών συγκέντρωσης 0,002 µg/ml (Σύστημα HPLC-UV) το fludioxonil εμφανίζεται σε χρόνο 11,0 και το cyprodinil σε χρόνο 14,2.



Σχήμα 19 : Χρωματογράφημα διαλύματος πρότυπων ουσιών συγκέντρωσης 0.005 µg/mL (Σύστημα GC-ECD) το boscalid εμφανίζεται σε χρόνο 25,8.

### 6.3 Ποσοτικός προσδιορισμός υπολειμμάτων

Ο ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης των τριών μυκητοκτόνων στα δείγματα μήλου έγινε με την τεχνική του εξωτερικού προτύπου με τη χρήση της καμπύλης αναφοράς. Η καμπύλη αναφοράς για κάθε δραστική παρήχθη με τη χρήση μικτών προτύπων διαλυμάτων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.

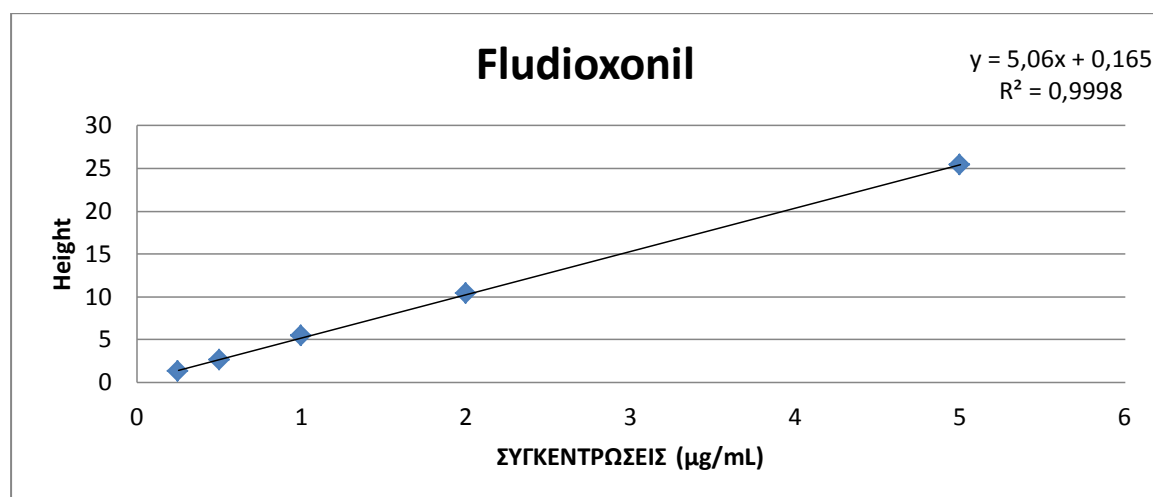
Στα γραφήματα δίνονται οι καμπύλες αναφοράς όλων των δραστικών ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα. Κάθε καμπύλη αναφοράς περιγράφεται από την εξίσωση  $Y = a x + b$ , όπου:

Y: το ύψος της κορυφής της ουσίας στο χρωματογράφημα.

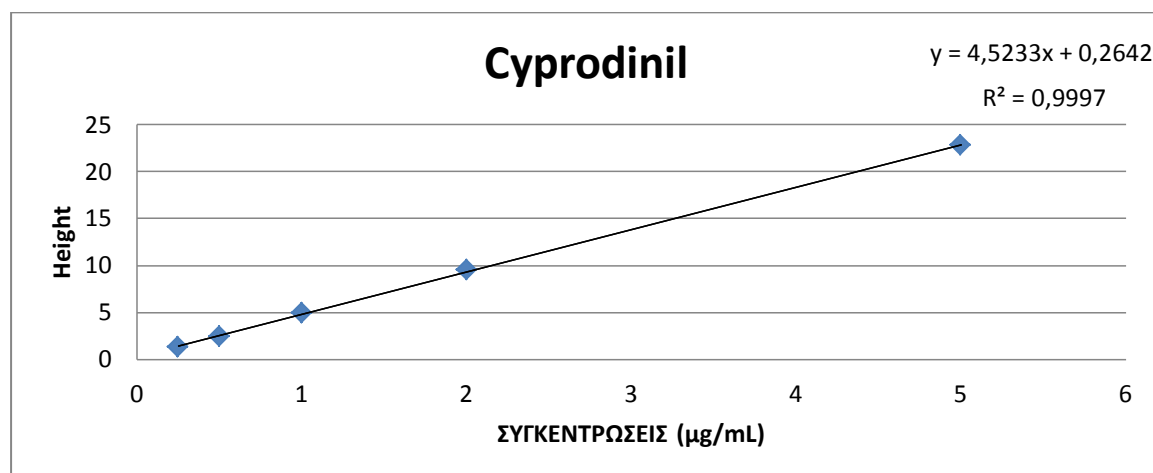
x: η συγκέντρωση της ουσίας στα πρότυπα διαλύματα.

a, b: σταθερές.

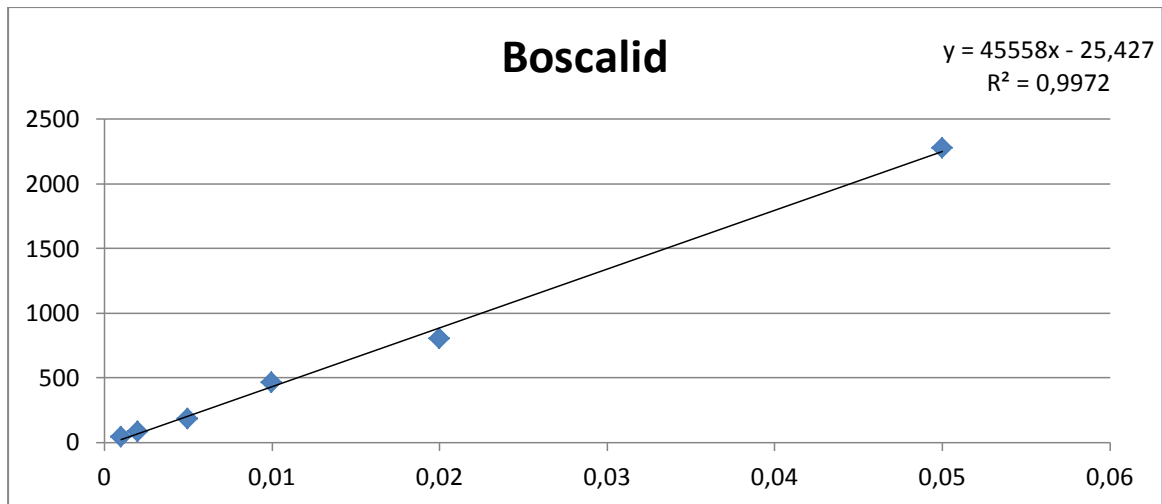
Στα Σχήματα 20, 21 και 22 παρουσιάζονται οι εξισώσεις συσχέτισης του χρωματογραφικού σήματος και ο συντελεστής συσχέτισης  $R^2$  για κάθε εξίσωση, όπως προέκυψαν από την επεξεργασία με τη μέθοδο των ελάχιστων τετραγώνων. Οι τιμές των συντελεστών συσχέτισης είναι μεγαλύτερες του 0,99, που σημαίνει ότι επιβεβαιώνεται η γραμμικότητα του σήματος του ανιχνευτή.



Σχήμα 20: Καμπύλη αναφοράς για πρότυπα διαλύματα fludioxonil (Σύστημα HPLC-UV).



Σχήμα 21: Καμπύλη αναφοράς για πρότυπα διαλύματα cyprodinil (Σύστημα HPLC-UV).



Σχήμα 22: Καμπύλη αναφοράς για πρότυπα διαλύματα boscalid (Σύστημα GC-ECD).

#### 6.4 Αξιολόγηση αναλυτικής μεθόδου

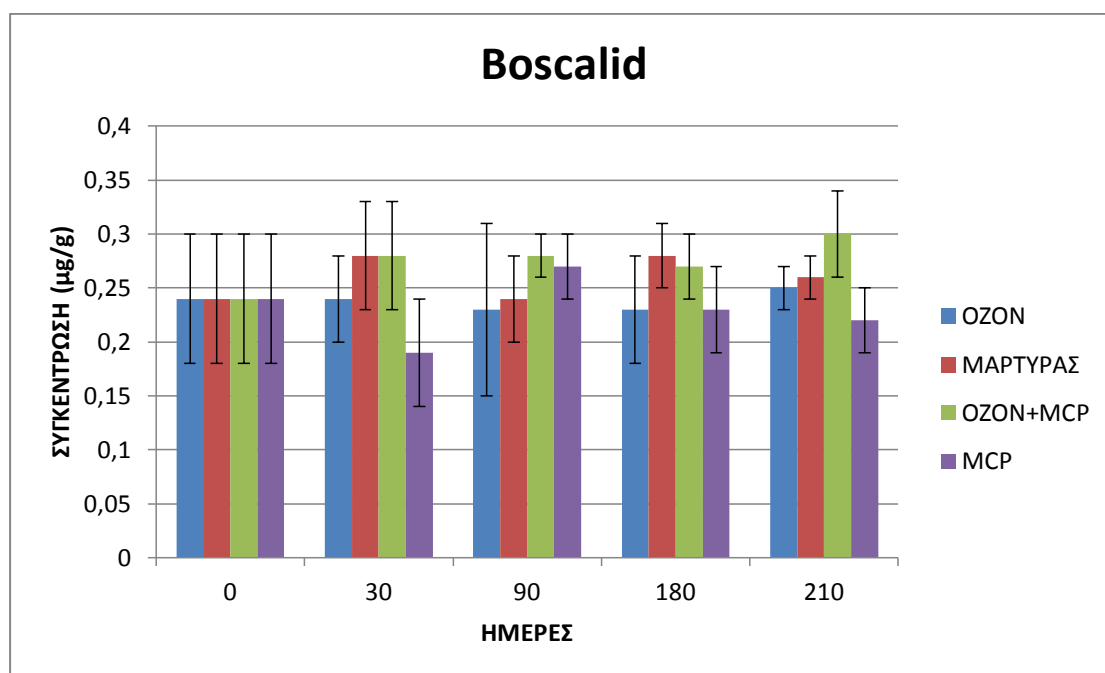
Η μέθοδος εκχύλισης και χρωματογραφικού προσδιορισμού των fludioxonil και cyprodinil ελέγχθηκε ως προς την αξιοπιστία της με την πραγματοποίηση πειραμάτων ανάκτησης. Συγκεκριμένα, δείγματα μήλου (που δεν είχαν δεχτεί ψεκασμούς με τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα της μελέτης) φορτίστηκαν με την κατάλληλη ποσότητα πρότυπου διαλύματος εργασίας των ουσιών αυτών, έτσι ώστε να προκύψουν δείγματα σε διαφορετικά επίπεδα συγκεντρώσεων. Κάθε φόρτιση πραγματοποιήθηκε εις τριπλούν (τρεις επαναλήψεις). Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και την αξιολόγηση της μεθόδου ανάλυσης του boscalid. Τα φορτισμένα δείγματα αναλύθηκαν (εκχύλιση, αλλαγή διαλύτη, χρωματογραφική έκχυση) με τις μεθόδους που αναφέρθηκαν, προσδιορίστηκε η συγκέντρωση των φυτοπροστατευτικών ουσιών και έγινε η σύγκριση της με τη συγκέντρωση της φόρτισης. Από τη σύγκριση αυτή υπολογίστηκε η ανάκτηση και η επαναληψιμότητα της εφαρμοσμένης μεθόδου για την κάθε μία ουσία.

Οι τιμές ανάκτησης που προέκυψαν ήταν είναι ικανοποιητικές, καθώς κυμαίνονταν από 68% μέχρι 96% και οι τιμές της επαναληψιμότητας (εκφραζόμενες δια των τιμών της σχετικής τυπικής απόκλισης) βρέθηκαν <13% για το fludioxonil, <11% για το boscalid, <16% για το cyprodinil και <11% για το boscalid. Με βάση τις προαναφερόμενες τιμές ανάκτησης και επαναληψιμότητας η ορθότητα και η ακρίβεια των μεθόδων που εφαρμόστηκαν στην ανάλυση των δειγμάτων μήλων για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων των fludioxonil και cyprodinil (με υγρή χρωματογραφία) και του boscalid (με αέρια χρωματογραφία) θεωρούνται αποδεκτές και τα αποτελέσματα αξιόπιστα.

## 6.5 Υποβάθμιση των υπολειμμάτων του boscalid

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων των δειγμάτων του πειράματος ως προς το υπολειμματικό φορτίο των καρπών σε boscalid στα μήλα που είχαν συντηρηθεί σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης (αποτελούν και τα δείγματα μάρτυρα), στα μήλα τα οποία δέχθηκαν μετασυλλεκτική επέμβαση με MCP και τα οποία συντηρήθηκαν σε απλή ψυχοσυντήρηση (MCP), στα μήλα που συντηρήθηκαν σε απλή ψυχοσυντήρηση σε ατμόσφαιρα με ημερήσια παροχή όζοντος (OZON) και στα μήλα τα οποία δέχθηκαν μετασυλλεκτική επέμβαση με MCP και τα οποία συντηρήθηκαν σε απλή ψυχοσυντήρηση σε ατμόσφαιρα με ημερήσια παροχή όζοντος (OZON + MCP) παρουσιάζονται στον Πίνακα 1 που ακολουθεί. Στο Σχήμα 23 παρουσιάζεται η εξέλιξη των υπολειμμάτων του boscalid για όλη τη διάρκεια του πειράματος και για τις τέσσερις συνθήκες ψυχοσυντήρησης.

Η αρχική συγκέντρωση του boscalid στα μήλα βρέθηκε να κυμαίνεται από 0,27 έως 0,31 mg a.i./kg, με μέση τιμή τα 0,24 mg a.i./kg. Καθόλη τη διάρκεια της ψυχοσυντήρησης (210 ημέρες) δεν παρατηρήθηκε κάποια σαφής τάση μείωσης της συγκέντρωσης της δραστικής ουσίας στα μήλα και των τεσσάρων μεταχειρίσεων όπως φαίνεται και στον Πίνακα 1.



Σχήμα 23: Εξέλιξη της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του boscalid σε μήλα συντηρούμενα σε διαφορετικές συνθήκες ψυχοσυντήρησης.

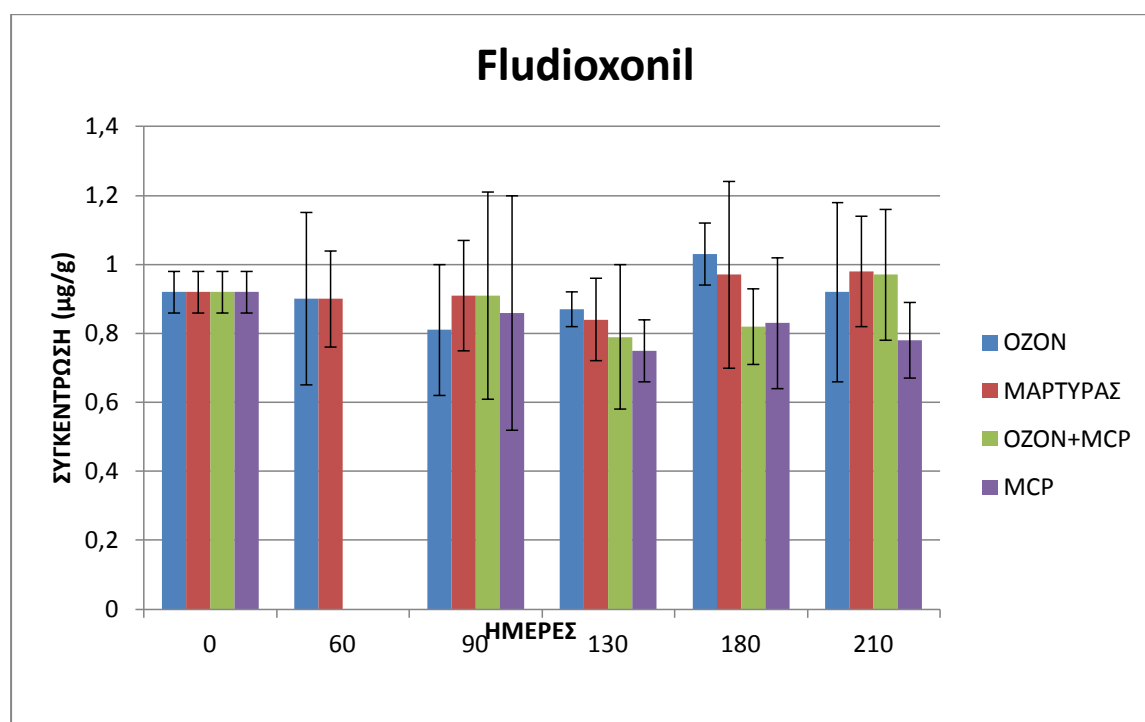
Πίνακας 1 : Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων **boscalid** σε διάφορα χρονικά διαστήματα (ημέρες στη ψυχροσυντήρηση), τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) σε μήλα Red Chief, τα οποία συντηρήθηκαν σε διαφορετικές συνθήκες ψυχοσυντήρησης.

ΗΜΕΡΕΣ	OZON		ΜΑΡΤΥΡΑΣ		OZON+MCP		MCP		
	Συγκέντρωση (mg a.i./kg)	SD	RSD	Συγκέντρωση (mg a.i./kg)	SD	RSD	Συγκέντρωση (mg a.i./kg)	SD	RSD
0	<b>0,24</b>	0,06	25,0	<b>0,24</b>	0,06	25,0	<b>0,24</b>	0,06	25,0
30	<b>0,24</b>	0,04	16,7	<b>0,28</b>	0,05	17,9	<b>0,28</b>	0,05	17,9
90	<b>0,23</b>	0,08	34,8	<b>0,24</b>	0,04	16,7	<b>0,28</b>	0,02	7,1
180	<b>0,23</b>	0,05	21,7	<b>0,28</b>	0,03	10,7	<b>0,27</b>	0,03	11,1
210	<b>0,25</b>	0,02	8,0	<b>0,26</b>	0,02	7,7	<b>0,30</b>	0,04	13,3
							<b>0,22</b>	0,03	13,6

## 6.6 Υποβάθμιση των υπολειμμάτων του fludioxonil

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων των δειγμάτων του πειράματος ως προς το υπολειμματικό φορτίο των καρπών σε fludioxonil στα μήλα που είχαν συντηρηθεί σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης (αποτελούν και τα δείγματα μάρτυρα), στα μήλα τα οποία δέχθηκαν μετασυλλεκτική επέμβαση με MCP και τα οποία συντηρήθηκαν σε απλή ψυχοσυντήρηση (MCP), στα μήλα που συντηρήθηκαν σε απλή ψυχοσυντήρηση σε ατμόσφαιρα με ημερήσια παροχή όζοντος (OZON) και στα μήλα τα οποία δέχθηκαν μετασυλλεκτική επέμβαση με MCP και τα οποία συντηρήθηκαν σε απλή ψυχοσυντήρηση σε ατμόσφαιρα με ημερήσια παροχή όζοντος (OZON + MCP) παρουσιάζονται στον Πίνακα 2 που ακολουθεί. Στο Σχήμα 24 παρουσιάζεται η εξέλιξη των υπολειμμάτων του fludioxonil για όλη τη διάρκεια του πειράματος και για τις τέσσερις συνθήκες ψυχοσυντήρησης.

Η αρχική συγκέντρωση του fludioxonil στα μήλα βρέθηκε να κυμαίνεται από 0,85 έως 0,95 mg a.i./kg , με μέση τιμή τα 0,92 mg a.i./kg. Καθόλη τη διάρκεια της ψυχοσυντήρησης (210 ημέρες) δεν παρατηρήθηκε κάποια σαφής τάση μείωσης της συγκέντρωσης της δραστικής ουσίας στα μήλα και των τεσσάρων μεταχειρίσεων όπως φαίνεται και στον Πίνακα 2.



Σχήμα 24: Εξέλιξη της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του fludioxonil σε πράσινα μήλα συντηρούμενα σε διαφορετικές συνθήκες ψυχοσυντήρησης.

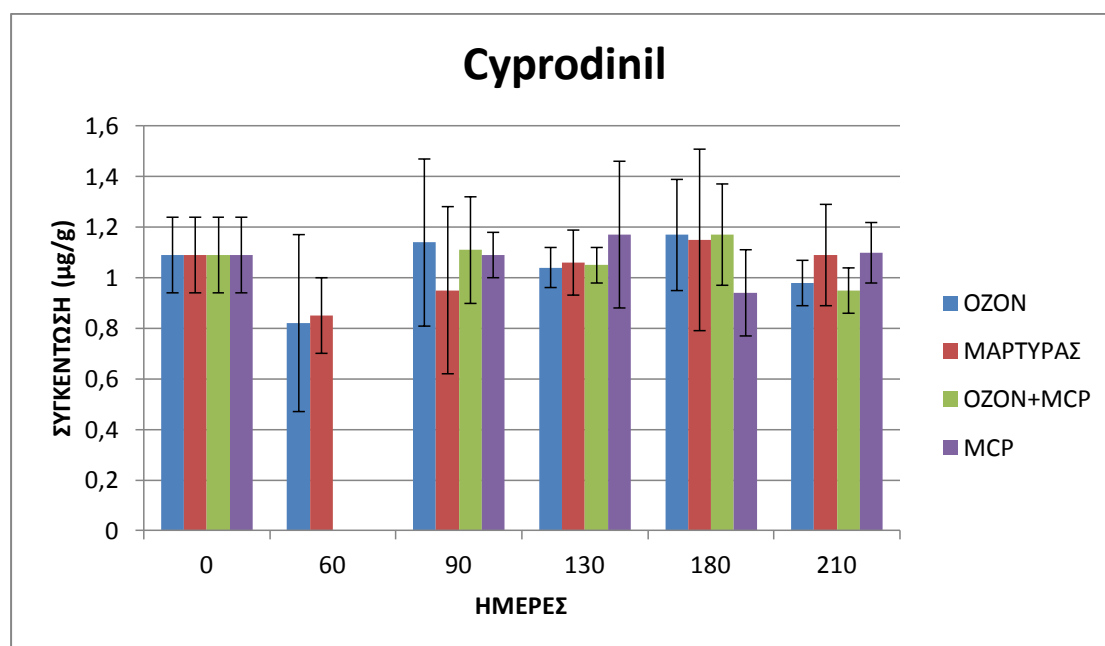




## 6.7 Υποβάθμιση των υπολειμμάτων του cyprodinil

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων των δειγμάτων του πειράματος ως προς το υπολειμματικό φορτίο των καρπών σε cyprodinil στα μήλα που είχαν συντηρηθεί σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης (αποτελούν και τα δείγματα μάρτυρα,), στα μήλα τα οποία δέχθηκαν μετασυλλεκτική επέμβαση με MCP και τα οποία συντηρήθηκαν σε απλή ψυχοσυντήρηση (MCP), στα μήλα που συντηρήθηκαν σε απλή ψυχοσυντήρηση σε ατμόσφαιρα με ημερήσια παροχή όζοντος (OZON) και στα μήλα τα οποία δέχθηκαν μετασυλλεκτική επέμβαση με MCP και τα οποία συντηρήθηκαν σε απλή ψυχοσυντήρηση σε ατμόσφαιρα με ημερήσια παροχή όζοντος (OZON = MCP) παρουσιάζονται στον Πίνακα 3 που ακολουθεί. Στο Σχήμα 25 παρουσιάζεται η εξέλιξη των υπολειμμάτων του cyprodinil για όλη τη διάρκεια του πειράματος και για τις τέσσερις συνθήκες ψυχοσυντήρησης.

Η αρχική συγκέντρωση του cyprodinil στα μήλα βρέθηκε να κυμαίνεται από 0,94 έως 1,23 mg a.i./kg, με μέση τιμή τα 1,09 mg a.i./kg. Καθ' όλη τη διάρκεια της ψυχοσυντήρησης (210 ημέρες) δεν παρατηρήθηκε κάποια σαφής τάση απομείωσης της συγκέντρωσης της δραστικής ουσίας στα μήλα και των τεσσάρων μεταχειρίσεων όπως φαίνεται και στον Πίνακα 3.



Σχήμα 25: Εξέλιξη της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του cyprodinil σε μήλα συντηρούμενα σε διαφορετικές συνθήκες ψυχοσυντήρησης.



## 6.8 Συζήτηση

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την παρούσα εργασία η αρχική συγκέντρωση των μυκητοκτόνων στα μήλα, αμέσως μετά τη συγκομιδή και πριν την είσοδό τους στους θαλάμους συντήρησης, βρέθηκε να κυμαίνεται για το boscalid από 0,27 έως 0,31 mg a.i./kg, με μέση τιμή τα 0,29 mg a.i./kg, για το fludioxonil βρέθηκε να κυμαίνεται από 0,85 έως 0,95 mg a.i./kg, με μέση τιμή τα 0,92 mg a.i./kg, ενώ για το cyprodinil στα μήλα βρέθηκε να κυμαίνεται από 0,94 έως 1,23 mg a.i./kg, με μέση τιμή τα 1,09 mg a.i./kg.

Καθόλη τη διάρκεια της ψυχοσυντήρησης (210 ημέρες) δεν παρατηρήθηκε κάποια τάση συνεχούς μείωσης της συγκέντρωσης για καμιά από τις δραστικές ουσίες της μελέτης στα μήλα σε καμιά από τις τέσσερις μεταχειρίσεις ψυχοσυντήρησης που εφαρμόστηκαν, είτε παρουσία είτε απουσία όζοντος. Συγκρίνοντας και τις τέσσερις μεταχειρίσεις εμφανίζεται να υπάρχουν διαφοροποιήσεις μεταξύ τους χωρίς όμως να καταγράφεται κάποια στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση των τιμών των υπολειμμάτων είτε για τα fludioxonil και cyprodinil είτε για το boscalid. Στα δείγματα της μεταχείρισης σε θάλαμο με παροχή όζοντος (παροχή όζοντος 160 ppb μόνο κατά τη διάρκεια της νύχτας) δεν παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση στις τιμές της συγκέντρωσης των μυκητοκτόνων της μελέτης σε σχέση με τις τιμές των συγκεντρώσεων στα δείγματα μήλων των άλλων μεταχειρίσεων.

Σε πειράματα με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης μεταχειρίσεων πλύσεων σε φρέσκα και μεταποιημένα μήλα εξετάστηκε η πορεία των υπολειμμάτων τριών φυτοπροστατευτικών ουσιών, azinphos-methyl, captan και formetanatehydrochloride (Ong et al. 1996). Συγκεκριμένα τα φρούτα υπέστησαν πέντε μεταχειρίσεις, (α) χωρίς πλύσιμο, (β) πλύσιμο με νερό, (γ) πλύσιμο με νερό εμπλουτισμένο με όζον (25 mg/L), (δ) πλύσιμο με χλωριωμένο νερό (50 mg/L) και (ε) πλύσιμο με χλωριωμένο νερό σε υψηλή συγκέντρωση (500 mg/L). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η παρουσία του όζοντος και του χλωρίου, ως μέσων απολύμανσης, ήταν αποτελεσματική ως προς τη μείωση των υπολειμμάτων, καθώς σχεδόν το 53% των υπολειμμάτων του azinphos-methyl απομακρύνθηκε από τα φρούτα με το πλύσιμο με νερό, ενώ με πλύσιμο σε νερό με όζον και χλώριο (50 mg/L και 500 mg/L), παρατηρήθηκε μείωση κατά περίπου 75%, 76% και 83% των φυτοφαρμάκων, αντίστοιχα. Η συγκέντρωση του captan, μειώθηκε κατά 50% μετά από μια απλή επεξεργασία πλύσης με νερό, ενώ με διάλυμα νερού με παρουσία όζοντος και χλωρίου (50 mg/L και 500 mg/L) προκλήθηκε πτώση των υπολειμμάτων κατά 72%, 66% και 77%, αντίστοιχα. Τέλος, το πλύσιμο των φρούτων σε απλό νερό προκάλεσε μείωση της συγκέντρωσης του carzol κατά 23%, ενώ το πλύσιμο με διάλυμα όζοντος και με χλωριωμένο νερό προκάλεσε μείωση περίπου 46% και 50%, αντίστοιχα.

Σε άλλη εργασία πραγματοποιήθηκαν πειράματα για τη παρακολούθηση της πορείας των υπολειμμάτων τεσσάρων εντομοκτόνων (methyl-parathion, parathion, diazinon, cypermethrin) μετά από εφαρμογή – εμβάπτιση λαχανικών σε οζονούχο

υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 1,4 mg/L για 30 min. Τα αποτελέσματα κατέγραψαν μείωση των υπολειμμάτων των methyl-parathion, diazinon, parathion και cypermethrin κατά περίπου 60%, 99%, 88% και 90%, αντίστοιχα, μετά τις πλύσεις με νερό με όζον. Η μείωση της συγκέντρωσης των φυτοφαρμάκων στα λαχανικά ήταν εμφανής ήδη από τα πρώτα 5 min εμβάπτισης στο οζονούχο νερό (Wu et al., 2007).

Σε έρευνες με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης του πλυσίματος, του χρόνου αποθήκευσης και του ξεφλούδισματος στην υπολειμματικότητα εντομοκτόνων και μηκυτοκτόνων (deltamethrin και chlorpyrifos cypermethrin, diazinon, endosulfan, endosulfan sulfate, fenitrothion, fenpropathrin, iprodione, kresoxim-methyl, lambda-cyhalothrin, quinalphos, tolylfluanid και vinclozolin) σε μήλα που ήταν αποθηκευμένα για 78 ημέρες σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης  $4\pm 2^{\circ}\text{C}$  παρατηρήθηκαν τα παρακάτω αποτελέσματα μείωσης του φορτίου των υπολειμμάτων. Η στατιστική ανάλυση έδειξε ότι απαιτείται μείωση της τάξης του 18-38%, ώστε να παραχθούν στατιστικώς σημαντικά αποτελέσματα των πρακτικών επεξεργασίας, και ότι αυτό εξαρτάται από το είδος του φυτοφαρμάκου και την ποικιλία μήλων. Αρχικά παρατηρήθηκε σημαντική μείωση των φυτοφαρμάκων με το ξεφλούδισμα των μήλων. Περίπου 1-24% των φυτοπροστατευτικών αυτών ουσιών κατανεμήθηκαν στο χυμό του μήλου. Με απλό πλύσιμο δεν παρατηρήθηκε κάποια σημαντική μείωση της συγκέντρωσης των ανωτέρω ουσιών στα μήλα. Ωστόσο κατά την αποθήκευση (78 ημέρες σε  $4\pm 2^{\circ}\text{C}$ ) μειώθηκαν σημαντικά οι συγκεντρώσεις των ουσιών diazinon, chlorpyrifos, fenitrothion, kresoxim-methyl and tolylfluanid κατά 25-69% της αρχικής ποσότητας των φυτοπροστατευτικών ουσιών (Rasmussen et al., 2003).

Σε πρόσφατη εργασία (Munitz et al, 2013) μελετήθηκε η υποβάθμιση του boscalid σε βατόμουρα ποικιλιών Emerald και Jewel στον αγρό και βρέθηκε πως ο χρόνος ημίσειας ζωής για το boscalid κυμαίνονταν από 5,3 έως και 6,3 ημέρες, καταγράφοντας μια αυξανόμενη υποβάθμιση με την πάροδο του χρόνου.

Σε μελέτη υποβάθμισης των εντομοκτόνων teflubenzuron και triflumuron σε αχλάδια κατά τη διάρκεια της συντήρησης των φρούτων σε ψυχρό θάλαμο (29 εβδομάδες) σε θερμοκρασία  $0 \pm 1^{\circ}\text{C}$  (Aplada-Sarlis et al., 1999), όπου για το μεν triflumuron παρατηρήθηκε μία μείωση της συγκέντρωσης του (μόνο 7% της αρχικής συγκέντρωσης έμεινε στο τέλος της αποθήκευσης), ενώ αντίθετα για το teflubenzuron δεν παρατηρήθηκε σχεδόν καμία μεταβολή, δείχνοντας υψηλή σταθερότητα του μορίου αυτού στις συνθήκες της συντήρησης.

Σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για τον έλεγχο των μετασυλλεκτικών αλλοιώσεων σε επιτραπέζια σταφύλια εφαρμόστηκε υποκαπνισμός με όζον έως 10.000  $\mu\text{L/L}$  για δύο ώρες πέραν της εφαρμογής διοξειδίου του θείου, ώστε να ελεγχθεί μετασυλλεκτικά η ανάπτυξη τεφράς σήψης που προκαλείται από το μύκητα *Botrytis cinerea*, καταγράφηκε η επίδραση του όζοντος στο υπολειμματικό φορτίο μυκητοκτόνων ουσιών. Σε σταφύλια που αποθηκεύτηκαν για 28 ημέρες στους  $0,5^{\circ}\text{C}$ , αφού υπέστησαν υποκαπνισμό για μία ώρα με 2.500 ή 5.000  $\mu\text{L/L}$  όζοντος, παρατηρήθηκε μείωση της ανάπτυξης μετασυλλεκτικής σήψης σε ποσοστό της

τάξεως του 50%, ενώ όταν η συγκέντρωση όζοντος έφτασε τα 10.000  $\mu\text{L/L}$  οι σήψεις μειώθηκαν περαιτέρω. Όσον αφορά στην επίδραση του όζοντος στο υπολειμματικό φορτίο, τα υπολείμματα των μυκητοκτόνων fenhexamid, cyprodinil, pyrimethanil και pyraclostrobin μειώθηκαν κατά 68,5%, 75,4%, 83,7% και 100%, αντίστοιχα, σε σταφύλια που είχαν υποστεί υποκαπνισμό με όζον 10.000  $\mu\text{L/L}$  για μία ώρα, ενώ δεν παρατηρήθηκε σημαντική μείωση των επιπέδων των iprodione και boscalid (Gabler et al., 2010).

Με βάση λοιπόν τις μελέτες αυτές καθώς και με τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας επιβεβαιώνεται η σταθερότητα του boscalid στα φρούτα κατά τη διάρκεια της ψυχοσυντήρησης είτε αναφερόμαστε σε απλή ψύξη, είτε σε ψύξη σε ατμόσφαιρα όζοντος χαμηλού επιπέδου (όπως στην παρούσα εργασία), είτε σε ψύξη μετά από υποκαπνισμό με πολύ υψηλές συγκεντρώσεις όζοντος (10000 ppb) για μία ώρα.

Όσον αφορά στη σχετική σταθερότητα που παρατηρήθηκε και στα άλλα γεωργικά φάρμακα της μελέτης στην παρούσα εργασία, αυτή αποδίδεται τόσο στη σταθερότητα των μορίων (δεν καταστρέφονται από το όζον στις παρούσες συγκεντρώσεις όζοντος του πειράματος), π.χ. η δραστική ουσία boscalid, όπως έχει παρατηρηθεί κι από άλλες εργασίες, όσο και στη χαμηλή θερμοκρασία και στην απουσία ακτινοβολίας στους θαλάμους συντήρησης των μήλων, αλλά και στα χαμηλά επίπεδα όζοντος που εφαρμόστηκαν. Με βάση, λοιπόν, τη σταθερότητα των μορίων αυτών στο περιβάλλον των θαλάμων συντήρησης καθίσταται ιδιαίτερα σημαντικό το ότι με την είσοδο των φρούτων στους θαλάμους θα πρέπει να φέρουν φορτία των ουσιών της μελέτης χαμηλότερα των μέγιστων επιτρεπτών ορίων (MRLs) ψυχοσυντήρησης, αφού κατά την αποθήκευσή τους δεν εμφανίζεται ιδιαίτερα σημαντική μείωση τους.

Από τα αποτελέσματα των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των μήλων και στις δύο ποικιλίες μήλων μετρήθηκαν μικρές αυξομειώσεις στη φωτεινότητα και στο χρώμα. Αντίθετα στην απόχρωση για τα μήλα Granny Smith ο δείκτης  $h^*$ , στη μεταχείριση με Όζον, μειώθηκε σημαντικά με το χρόνο συντήρησης. Κάτι ανάλογο συνέβη και στη μεταχείριση με Όζον και MCP αν και σε μικρότερη κλίμακα. Μικρή μεταβολή παρατηρήθηκε και στο μάρτυρα. Αντίθετα δεν παρουσιάστηκε σχεδόν καμία μεταβολή στην μεταχείριση με MCP. Αυτή η μεταβολή σχετίζεται με την εμφάνιση επιφανειακού εγκαύματος (scald) στα μήλα αυτής της ποικιλίας, κυρίως από την 90 HME και έπειτα.

Στα μήλα της ποικιλίας Red Chief ο δείκτης  $h^*$  αυξήθηκε σημαντικά στη μεταχείριση με Όζον. Στη μεταχείριση με Όζον και MCP ενώ στην αρχή αυξήθηκε, στη συνέχεια μειώθηκε και σταθεροποιήθηκε. Στις μεταχειρίσεις του μάρτυρα και του MCP, ο δείκτης  $h^*$  παρουσίασε μια αργή σταθερή αύξηση.

Κατά τη μέτρηση της σκληρότητας βρέθηκε ότι και στις δύο ποικιλίες στη μεταχείριση με Όζον, η σκληρότητα μειώνονταν σημαντικά με την πάροδο του χρόνου. Αντίθετα η τιμή της παρέμεινε σταθερή στη μεταχείριση με MCP.

Κατά τη μέτρηση των διαλυτών στερεών συστατικών βρέθηκε ότι στα μήλα Granny Smith σε όλες τις μεταχειρίσεις υπήρξε αύξηση των σακχάρων. Πρέπει να τονιστεί όμως το γεγονός ότι περισσότερα σάκχαρα μετρήθηκαν στο μάρτυρα, ακολούθως στη μεταχείριση με όζον, κατά σειρά στη μεταχείριση με Όζον και MCP και τέλος τα λιγότερα στην μεταχείριση με MCP. Στα μήλα της ποικιλίας Red Chief επίσης βρέθηκε αύξηση των σακχάρων σε όλες τις μεταχειρίσεις. Εδώ όμως περισσότερα σάκχαρα μετρήθηκαν στη μεταχείριση με MCP, ακολούθως στη μεταχείριση με Όζον και MCP, επόμενη μεταχείριση ήταν ο μάρτυρας και τέλος τα λιγότερα σάκχαρα μετρήθηκαν στην μεταχείριση με Όζον.

Από την εξέταση της ογκομετρούμενης οξύτητας στα μήλα Granny Smith προκύπτει ότι η οξύτητα σε όλες τις μεταχειρίσεις μειώθηκε κατά τη διάρκεια της συντήρησης. Η μεταχείριση με τη μεγαλύτερη μείωση ήταν αυτή με το Όζον, ακολούθησε ο μάρτυρας, μικρότερη μείωση βρέθηκε στη μεταχείριση με Όζον και MCP, ενώ ελάχιστη μείωση καταγράφηκε στη μεταχείριση με MCP. Στα μήλα της ποικιλίας Red Chief στην αρχή η ογκομετρούμενη οξύτητα είχε μια τάση αύξησης σε όλες τις μεταχειρίσεις, ακολούθησε όμως μια πτωτική πορεία. Μεγαλύτερη πτώση στην οξύτητα βρέθηκε στο μάρτυρα, ακολούθως στις μεταχειρίσεις με Όζον καθώς και αυτής με Όζον και MCP, ενώ μικρότερη μείωση υπήρξε στη μεταχείριση με MCP.

Έτσι λοιπόν είναι προφανές ότι το MCP καθυστέρησε σημαντικά την ωρίμανση και την εμφάνιση επιφανειακού εγκαύματος, ενώ το όζον έδειξε τάσεις να προκαλεί ταχύτερη ωρίμανση και από το μάρτυρα. Έτσι είναι πιθανόν ότι το όζον με την οξειδωτική του δράση μπορεί να προκαλεί καταπόνηση στους καρπούς, ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις, που έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή αιθυλενίου και επιτάχυνση της ωρίμανσης.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία έγινε παρακολούθηση των υπολειμμάτων των μυκητοκτόνων fludioxonil και cyprodinil σε μήλα της ποικιλίας Granny Smith και του boscalid σε μήλα ποικιλίας Red Chief κατά τη διάρκεια της συντήρησής τους σε διαφορετικές συνθήκες ψυχοσυντήρησης (παρουσία ή απουσία όζοντος στο θάλαμο συντήρησης), καθώς και η εξέταση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των μήλων. Για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων ελέγχθηκαν ως προς την αξιοπιστία τους οι αναλυτικές μέθοδοι που εφαρμόστηκαν (με την τεχνική της αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή δέσμευσης ηλεκτρονίων, GC-ECD) για το boscalid και με την τεχνική της υγρής χρωματογραφίας με ανιχνευτή υπεριώδους, HPLC-UV για τα fludioxonil και cyprodinil) και βρέθηκαν να εμφανίζουν ικανοποιητικά αναλυτικά χαρακτηριστικά.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της εργασίας και τη συζήτηση που παρουσιάστηκε προκύπτουν τα παρακάτω βασικά συμπεράσματα:

Οι συγκεντρώσεις των μυκητοκτόνων της μελέτης στα μήλα επιδεικνύουν σταθερότητα κατά τη διάρκεια της ψυχοσυντήρησής τους. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη χαμηλή θερμοκρασία συντήρησης, η οποία μείωσε την όποια βιολογική και χημική δραστηριότητα των διεργασιών αποδόμησής τους, αλλά και στη φύση των ενώσεων αυτών.

Τα επίπεδα των μυκητοκτόνων της μελέτης στα μήλα στο τέλος της ψυχοσυντήρησης δεν παρουσίασαν στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των διαφορετικών μεταχειρίσεων που εφαρμόστηκαν, είτε παρουσία είτε απουσία όζοντος στους θαλάμους συντήρησης. Το όζον, στις πειραματικές συνθήκες της δοκιμής φαίνεται πως δεν επιδρά στην αποικοδόμηση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων της μελέτης στις συνθήκες ψυχοσυντήρησης του πειράματος (ατμόσφαιρα όζοντος με παροχή συγκέντρωσης 160 ppb μόνο κατά τη διάρκεια της νύχτας σε όλη τη διάρκεια της συντήρησης).

Σχετικά με τα ποιοτικά χαρακτηριστικά προέκυψε ότι τα μήλα τα οποία δέχθηκαν τη μετασυλλεκτική επέμβαση με MCP και τα οποία συντηρήθηκαν σε απλή ψυχοσυντήρηση εμφάνισαν τα καλλίτερα ποιοτικά χαρακτηριστικά μετά από 180 και 210 ημέρες ψυχοσυντήρησης, ιδιαίτερα αυτά της ποικιλίας Granny Smith. Επίσης καλά ποιοτικά χαρακτηριστικά παρατηρήθηκαν και για τα μήλα τα οποία δέχθηκαν μετασυλλεκτική επέμβαση με MCP και τα οποία συντηρήθηκαν σε ψυχοσυντήρηση με ημερήσια παροχή χαμηλής συγκέντρωσης όζοντος. Το όζον φάνηκε να υποβαθμίζει, πέραν του μάρτυρα, την ποιότητα των καρπών, αυξάνοντας το ρυθμό ωρίμανσής τους.



## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### Ξένη Βιβλιογραφία

**Aplada-Sarlis, P.G., Miliadis, G.E. 1999.** Dissipation of teflubezuron and troflumuron residues in field-sprayed and cold stored pears. *J. Agric. Food Chem.*, 47: 2926-2929.

**Argenta, L.C., Fan, X. and Mattheis, J.P. 2007.** Responses of "Golden Delicious" Apples to 1-MCP Applied in Air or Water. *HortScience*, 42(7): 1651-1655.

**Artés, F., Gómez, P., Aguayo, E., Escalona, V., Artés-Hernández, F. 2009.** Sustainable sanitation techniques for keeping quality and safety of fresh-cut plant commodities. *Postharvest Biol. Technol.* 51, 287-296.

**Baldwin, E.A. 1994.** Edible coatings for fresh fruits and vegetables: Past, present and future, p. 25-64. In *Edible coatings and films to improve food quality*. Krochta J.M., Baldwin E.A. and Nisperos-Carriedo M.O. (eds.), Technomic, Lancaster, USA.

**Barth, M.M., Zhou, C., Mercier, J., Payne, F.A. 1995.** Ozone storage effects on anthocyanin content and fungal growth in blackberries. *J. Food Sci.* 60, 1286-1288.

**Bramlage, W.J., Watkins, C.B. 1994.** Influences of preharvest temperature and harvest maturity on susceptibility of New-Zealand and North-American apples to superficial scald. *New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science.* 22: 69-79.

**Carlson, G.R., Dhadialla, T.S., Hunter, R., Jansson, R.K., Jany, C.S., Lidert, Z., Slaweki, R.A. 2001.** The chemical and biological properties of methoxyfenozide, a new insecticidal ecdysteroid agonist. *Pest Manag. Sci.*, 57(2):115-9.

**Crisosto, C.H., Minas, I.S. 2012.** Emerging postharvest technologies to assure fruit quality. Πρακτικά 25ου Συνεδρίου Ελληνικής Εταιρείας Επιστήμης Οπωροκηπευτικών, Τόμος 15 (Α), 48-52.

**DeEll, J.R., and Ehsani-Moghaddam, B. 2010.** Preharvest 1-methylcyclopropene treatment reduces soft scald in 'Honeycrisp' apples during storage. *HortScience* 45 (3): 414-417

**Defilippi, B.G., Kader, A.A., Dandekar, A.M. 2005.** Apple aroma: alcohol acyltransferase, a rate limiting step for ester biosynthesis, is regulated by ethylene. *Plant Sci.*, 168: 1199-1210.

**Dickson, R.G., Law, S.E., Kays, S.J., Eiteman, M.A. 1992.** Abatement of ethylene by ozone treatment in controlled atmosphere storage of fruits and vegetables. *American Society of Agricultural Engineering, Proc. Int. Winter Meeting*, 1-9.

**Donhowe, I.G. and Fennema, O.R. 1994.** Edible films and coatings: Characteristics, formation, definition and testing methods, p. 1-24. In *Edible coatings and films to*

improve food quality. Krochta J.M., Baldwin E.A. and Nisperos-Carriedo M.O. (eds.), Technomic, Lancaster, USA.

**FAO, 1981.** Guidelines on pesticide residue trials to provide data for the registration of pesticides and the establishment of maximum residue limits. Plant protection bulletin Vol. 29.

**Fletcher, G.C. 2003.** Modified atmosphere of sea food.

**Gabler, M.F., Smilanick, L.J., Mansour, F.M., Karaca, H. 2009.** Influence of fumigation with high concentrations of ozone gas on postharvest gray mold and fungicide residues on table grapes. *Postharvest Biol. Technol.*, 55, 85–90.

**Gago, C.M.L., Guerreiro, A.C., Graça, M., Panagopoulos, T., Sánchez, C., Antunes, M.D.C. 2015.** Effect of harvest date and 1-MCP (SmartFresh™) treatment on ‘Golden Delicious’ apple cold storage physiological disorders. *Postharvest Biol. Technol.*, 110, 77–85

**González-Barrio, R., Beltrán, D., Cantos, E., Gil, M.I., Espín, J.C., Tomás-Barberán, F.A. 2006.** Comparison of ozone and UV-C treatments on the postharvest stilbenoid monomer, dimer, and trimer induction in var. ‘Superior’ white table grapes. *J. Agric. Food Chem.* 54, 4222-4228.

**Fan, X., Mattheis, J.P., Blankenship, S. 1999.** Development of Apple Superficial Scald, Soft Scald, Core Flush, and Greasiness Is Reduced by MCP. *J. Agric. Food Chem.* 47: 3063-3068.

**Guilbert, S., Gontard, N. and Gorris, L.G.M. 1996.** Prolongation of the self-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.* 29: 10-17.

**Harb, J., Streif, J. and Bangerth, K.F. 2008.** Aroma volatiles of apples as influenced by ripening and storage procedures. *Acta Horticulturae*, 796: 93-103

**Hardenburg, R.E. 1967.** Wax and related coatings of horticultural products. A bibliography. *Agr. Res. Bul. No 51-15.* Cornell University, Ithaca, NY, p. 1-15.

**Hernandez, E. 1994.** Edible coatings from lipids and resins, p. 279-303. In: Krochta J.M., Baldwin E.A. and Nisperos-Carriedo M.O. (eds.). *Edible coatings and films to improve food quality.* Technomic, Lancaster, USA.

**Huelin, F.E. and Coggiola, I.M. 1968.** Superficial scald, a functional disorder of stored apples:IV. Effect of variety, maturity, oiled wraps and diphenylamine on the concentration of a-farnesene in the fruit. *J. Sci. Food Agr.* 19, 297-301.

**Iliina, N., Alem, H.J., Pagano, E.A., Sozzi, G.O. 2010.** Suppression of ethylene perception after exposure to cooling conditions delays the progress of softening in ‘Hayward’ kiwifruit. *Postharvest Biol. Technol.* 55, 160-168.

- Kader, A.A., Zagory, D. and Kerbel, E.L. 1989.** Modified atmosphere packaging of fruits and vegetables. *CRC Crit. Rev. Food Sci. Technol.*, 28(1), 1-30.
- Kaplan, H.J. 1986.** Washing, waxing and color adding, p. 379. In *Fresh Citrus Fruits*, Wardowski W.F., Nagy S. and Grierson W. (Eds.). Westport, CT: AVI Publishing Co.
- Kester, J.J. and Fennema, O.R. 1986.** Edible films and coatings: A review. *Food Technology* 40: 47-59.
- Köpcke, D. 2015.** 1-Methylcyclopropene (1-MCP) and dynamic controlled atmosphere (DCA) applications under elevated storage temperatures: Effects on fruit quality of 'Elstar', 'Jonagold' and 'Gloster' apple (*Malus domestica* Borkh.). *Europ. J. Hort. Sci.* 80 (1), 25–32
- Koukounaras, A., Sfakiotakis, E. 2007.** Effect of 1-MCP prestorage treatment on ethylene and CO<sub>2</sub> production and quality of "Hayward" kiwifruit during shelf-life after short, medium and long term cold storage. *Postharvest Biol. Technol.*, 46, 174-180.
- Kweon, H.J., Kang, I.K., Kim, M.J., Lee, J., Moon, Y.S., Choi, C., Choi, D.G., Watkins, C.B. 2013.** Fruit maturity, controlled atmosphere delays and storage temperature effect fruit quality and incidence of storage disorders of "Fuji" apples. *Scientia Horticulturae*, 157: 60-64
- Mahapatra, A.K., Muthukumarappan, K., Julson, J.L. 2005.** Applications of ozone, bacteriocins and irradiation in food processing: a review. *Critical Rev. Food Sci. Nutr.* 45, 447-461.
- Martinez-Romero, D., Dupille, E., Guillen, F., Valverde, J.M., Serrano, M., Valero, D. 2003.** 1-methylcyclopropene increases storability and shelf life in climacteric and nonclimacteric plums. *J. of Agric. Food Chem.* 51, 4680-4686.
- Martinez-Romero, D., Bailén, G., Serrano, M., Guillén, F., Valverde, J.M., Zapata, P., Castillo, S., Valero, D. 2007.** Tools to maintain postharvest fruit and vegetable quality through the inhibition of ethylene action: a review. *Critical Rev. Food Sci. Nutr.* 47, 543-560.
- McGuire, R.G. 1992.** Reporting of objective color measurements. *HortScience* 27: 1254-1255.
- Moran, R.E., DeEll, J.R., and Halteman, W. 2009.** Effects of preharvest precipitation, air temperature, and humidity on the occurrence of soft scald in Honeycrisp' apples. *HortScience*. 44 (6): 1645-1647
- Mullan, W.M.A. 2002.** Science and technology of modified atmosphere packaging.
- Mullan, M. and McDowell, D. 2003.** *Food Packaging Technology*, Coles R., McDowell D., Kirwan M.J. (Eds). Blackwell Publishing Ltd, London p. 302-339.

- Munitz, M.S., Resnik, S.L., Montii, M.I.T. 2013.** Method development and validation for boscalid in blueberries by solid-phase microextraction gas chromatography, and their degradation kinetics. *Food Chemistry*, 136:1399-1404.
- Ong, K. C., Cash, J. N., Zabik, M. J., Siddiq, M., Jones, A. L. (1996).** Chlorine and ozone washes for pesticide removal from apples and processed apple sauce, *Food Chemistry* 153-160.
- Papadi-Psyllou, A., Tsiouris, D., Mergialis, G., Tsiropoulos, N. 2014.** Fate Of Cyprodinil and Fludioxonil Residues in Stored Apples at Ozone Enriched Atmosphere. 8<sup>th</sup> European conference on Pesticides and Related Organic Micropollutants in the Environment and 14<sup>th</sup> Symposium on Chemistry and Fate of Modern Pesticides, Ioannina, Greece, Pp 90.
- Philips, C.A. 1996.** Review : Modified atmosphere packaging and its effects on the microbiological quality and safety of produce. *International Journal of Food Science and Technology*, 31:463-479.
- Palou, L., Crisosto, C.H., Smilanick, J.L., Adaskaveg, J.E., Zoffoli, J.P. 2002.** Effects of continuous 0.3 ppm ozone exposure on decay development and physiological responses of peaches and table grapes in cold storage. *Postharvest Biol. Technol.*, 24, 39-48.
- Rasmussen, R.R., Poulsen, M.E., Hanson, H.C.B. (2003).** Distribution of multiple pesticide residues in apple segments after home processing. *Food Additives and Contaminants*, 20:1044-1063.
- Salveit, M.E. 1999.** Effect of ethylene on quality of fresh fruits and vegetables. *Postharvest Biol. Technol.*, 15, 279 – 292.
- Scott, Smith J., Hui, Y.H. 2004.** Functions of packaging. In Robertson & Soroka (editors). *Food processing*, p. 102. Blackwell publishing, USA.
- Sisler, E.C., Serek, M. 1997.** Inhibitors of ethylene responses in plants at the receptor level: recent developments. *Physiologia Planta*. 100, 577-582.
- Smilanick, J.L. 2003.** Postharvest use of ozone on citrus fruit. *Packinghouse Newsletter* 199, 1-6.
- Smock, R.M. 1957.** A comparison of treatments for the control of apple scald. *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.* 69: 91-100.
- Spalding, D.H. 1968.** Effects of ozone atmospheres on spoilage of fruits and vegetables after harvest. *Marketing Research Report*, Agricultural Research Service, United States Department of Agriculture 756, pp. 11.

- Suppakul, P., Miltz, J., Sonneveld, K. and Biggers, W. 2003.** Active Packaging Technologies with an Emphasis on Antimicrobial Packaging and its Applications, *Journal of Food Science*, .68,
- Suslow, T.V. 2004.** Ozone applications for postharvest disinfection of edible horticultural crops. Agriculture and Natural Resources Publications (Publication 8133), Davis, California.
- Sutton, B.T., Aldwinckle, S.H., Agnello, M.A., Walgenbach, F.J. 2013.** Compendium of Apple and Pear Diseases and Pests - second edition. APS Press.
- Tahir, I.I. and Nyblom, H. 2013.** Tailoring organic apples by cultivar selection, production system and postharvest treatment to improve quality and storage life. *HortScience*, 48:92-101.
- Tsantili, E., Gapper, N.E., Arquiza, J.M.R.A., Whitaker, B.D. and Watkins, C.B. 2007.** Ethylene and  $\alpha$ -Farnesene Metabolism in Green and Red Skin of Three Apple Cultivars in Response to 1-Methylcyclopropene (1-MCP) Treatment. *J. Agric. Food Chem.* 55: 5267-5276.
- Tzortzakis, N.G., Singleton, I., Barnes, J.D. 2007.** Deployment of low-level ozoneenrichment for the preservation of chilled fresh produce. *Postharvest Biol. Technol.* 43, 261-270.
- Tzortzakis, N.G., Singleton, I., Barnes, J.D. 2008.** Impact of low-level atmospheric ozone-enrichment on black spot and anthracnose rot of tomato fruit. *Postharvest Biol. Technol.* 47, 1-9.
- U.S. Food and Drug Administration, 1997.** Substances generally recognized as safe, proposed rule. *Federal Register* 62, 18937-18964.
- Watkins, C.B., Nocka, J.F., Weis, S.A., Jayanty, S., and Beaudry, R.M. 2004.** Storage temperature, diphenylamine, and pre-storage delay effects on soft scald, soggy breakdown and bitter pit of 'Honeycrisp' apples. *Postharvest Biol. Technol.*, 32: 213–221
- Watkins, C.B. 2006.** The use of 1-methylcyclopropene (1-MCP) on fruits and vegetables. *Biotechnol. Advances* 24, 389-409.
- Wu, J., Luan, T., Lan, Ch., Lo, H. W. T, Chan, Y. S. G.,** Removal of residual pesticides onvegetables using ozonated water, *Food Control* 18, 466-472
- Zagory, D. and Kader, A.A. 1988.** Modified atmosphere packaging of fresh produce. *Food Technology*, 42(9), 70-74,.

## Ελληνική Βιβλιογραφία

**Αμβράζη, Ε.Γ. 2007.** Ανάπτυξη αναλυτικής μεθοδολογίας και εφαρμογή της στον προσδιορισμό επιλεγμένων φυτοφαρμάκων στην ελιά και το ελαιόλαδο κατά την διαδικασία παραγωγής του. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα.

**Αντωνοπούλου, Α. 2013.** Συμβολή στη συντήρηση νωπών φιλέτων πέστροφας με κατάψυξη - ψύξη και τροποποιημένη ατμόσφαιρα. Μεταπτυχιακή Διατριβή, Θεσσαλονίκη. σελ : 17-34

**Αρβανιτογιάννης, Ι.Σ. 2001.** Συντήρηση τροφίμων. Τεχνολογία Μεταποίησης Τροφίμων. 1ο Κεφ. University Studio Press. Θεσσαλονίκη. σελ. 193

**Βαλαβανίδης, Θ., Ευσταθίου, Κ. 2009.** Όζον η χημική ένωση του μήνα. [www.chem.uoa.gr/chemicals/chemozone.htm](http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chemozone.htm).

**Βασιλακάκης, Μ., Καραογλανίδης, Γ., Μηνάς, Ι.Σ. 2010.** Εφαρμογές όζοντος για τον περιορισμό των απωλειών κατά τη συντήρηση των οπωροκηπευτικών. Γεωργία-Κτηνοτροφία 5, 61-69.

**Βασιλακάκης, Μ., Μηνάς, Ι.Σ., Γιαννούσης, Κ. 2012.** Νέες τεχνολογίες στη συντήρηση οπωροκηπευτικών προϊόντων. Πρακτικά 25ου Συνεδρίου Ελληνικής Εταιρείας Επιστήμης Οπωροκηπευτικών, Λεμεσός, Κύπρος, Τόμος 15 (Α), 53-57.

**Βασιλακάκης, Μ. 2013.** Γενική και Ειδική Δενδροκομία. Εκδόσεις Γαρταγάνη, Θεσσαλονίκη

**Βασιλακάκης, Μ. 2014.** Μετασυλλεκτική φυσιολογία, Μεταχείριση Οπωροκηπευτικών και Τεχνολογία - Διαιτητική αξία οπωροκηπευτικών. Εκδόσεις Γαρταγάνη, Θεσσαλονίκη.

**Βέμος, Σ. n.d.** Η Καλλιέργεια Της Βερικοκιάς - Ποιότητα Καρπών Ποικιλίες Βερικοκιάς, Εναλλακτικές Δενδροκομικές Καλλιέργειες (Ροδιά – Καρποφόροι Θάμνοι). Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

**Γιαννοπολίτης, 2005.** Οδηγός Γεωργικών Φαρμάκων, Αγροτύπος Α.Ε., Αθήνα.

**Γιαννούσης, Κ.Ι. 2012.** Επίδραση των 1-MCP, Σαλικυλικού Οξέως και Υπεροξειδίου του Υδρογόνου στην Ποιότητα και Συντηρησιμότητα των Καρπών Ποικιλιών Μηλιάς (*Malus Pumila Mill.*). Διδακτορική Διατριβή, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, σελ 35-38.

**Ζιώγας, Β.Ν., Μάρκογλου, Α.Ν. 2010.** Γεργική Φαρμακολογία Αθήνα

**Καραγιάννη, Μ., 2013.** Συστηματική Αποτύπωση των Νέων Τάσεων και Εμπορικών Εφαρμογών των Ενεργών και Έξυπνων Συσκευασιών, μαζί με Περιπτωσιολογική Μελέτη των Δύο Τεχνολογιών Αιχμής, σε Προϊόντα ζωικής Προέλευσης, Μεταπτυχιακή Ερευνητική Εργασία, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα, 2013

- Κατσούλας, Ν., Κίττας, Κ. 2008.** Εγκαταστάσεις Μετασυλλεκτικών Χειρισμών Αγροτικών Προϊόντων. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Θεσσαλίας, Βόλος σελ:66-69
- Κόκας, Χ. 2014.** Παράγοντες που επηρεάζουν τη Συσκευασία Τροφίμων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Παραγωγής & Διοίκησης, Διπλωματική Εργασία, σελ : 102
- Krulj, P.L. 2007.** Επίδραση Εδώδιμων Επικαλύψεων Υδροκολλοειδών στην Ποιότητα Μήλου και Πιπεριάς. Διδακτορική Διατριβή, Θεσσαλονίκη.
- Λύκας, Δ.Θ. 2009.** Ανάπτυξη μεθόδων ανάλυσης και παρακολούθησης υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων στην αμπελοκαλλιέργεια και στα προϊόντα οινοποίησης. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Τμήμα Γεωπονικών Επιστημών, Βόλος.
- Μηνάς, Ι.Σ. 2010.** Επίδραση του όζοντος στη μετασυλλεκτική συμπεριφορά καρπών ακτινιδιάς (*Actinidia deliciosa*, ποικ. 'Hayward') και στην ανάπτυξη της τεφράς σήψης. Μεταπτυχιακή διατριβή, Γεωπονική Σχολή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη.
- Μηνάς, Ι.Σ., Βασιλακάκης, Μ., Μολασιώτης, Α., Crisosto, C.H. 2013.** Καινοτόμες προσεγγίσεις με χρήση νέων τεχνολογιών για τη διασφάλιση της ποιότητας των φρούτων κατά τη συντήρησή τους. Γεωργία-Κτηνοτροφία 4, 50-61.
- Μηνάς, Ι.Σ. 2014.** Επίδραση του όζοντος, του αιθυλενίου και του 1-μεθυλκυκλοπροπενίου στη μετασυλλεκτική συμπεριφορά καρπών ακτινιδιάς (*Actinidia deliciosa* ποικ. 'Hayward'). Διδακτορική Διατριβή, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη.
- Μοδίτση, Μ. 2012.** Μελέτη Μεμβρανών από Πρωτεΐνες Γάλακτος Ως Συστήματα Μεταφοράς και Ελεγχόμενης Απελευθέρωσης Αντιμικροβιακών Ουσιών. ΑΠΘ, Σχολή Γεωπονίας, Τομέας Επιστήμης & Τεχνολογίας Τροφίμων, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Θεσσαλονίκη, σελ.: 10.
- Μπλούκας, Ι.Γ. 2004.** Συσκευασία Τροφίμων, Εκδόσεις Σταμούλη Α.Ε, Αθήνα, σελ. 257-310.
- Νάνος, Γ. 2014.** Δενδροκομία Ι. Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Βόλος. σελ : 27
- Παναγόπουλος, Χ. 2007.** Ασθένειες Καρποφόρων Δέντρων και Αμπέλου. Εκδόσεις Σταμούλη Α.Ε., Αθήνα.
- Σιδηρόπουλος, Μ. 2010.** Επίδραση της Αζωτούχο Λίπανσης στη Βλαστηση, Απόδοση και Ποιότητα των Καρπών της Νεκταρινιάς Ποικιλίας "BIG TOP". Μεταπτυχιακή Διατριβή, Α.Π.Θ., Γεωπονική Σχολή, Θεσσαλονίκη.
- Σφακιωτάκης, Μ.Ε. 1995.** Μετασυλλεκτική φυσιολογία και τεχνολογία νωπών οπωροκηπευτικών, Τυρο ΜΑΝ, Θεσσαλονίκη σελ. 301

**Tokli, T. 1996.** Επίδραση του σταδίου ωρίμανσης, της θερμοκρασίας, διάφορων χημικών μεταχειρίσεων και συνθηκών συντήρησης στην ευαισθησία καρπών των ποικιλιών I.D.R. Delicious και G. Smith στο επιφανειακό έγκαυμα και βιοχημικές μεταβολές που σχετίζονται με αυτό. Διδακτορική Διατριβή Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη.

**Υπουργείο Γεωργίας Φυσικών Πόρων & Περιβάλλοντος Κύπρου, 2013.** Ασθένειες Μηλοειδών. Έκδοση 11/2013. Λευκωσία - Κύπρος

**Υπουργείο Γεωργίας Φυσικών Πόρων & Περιβάλλοντος Κύπρου, 2014.** Μετασυλλεκτική Διαχείριση Μήλων. Ηλεκτρονική Έκδοση 2/2014. Λευκωσία - Κύπρος.

### **Ηλεκτρονική Βιβλιογραφία**

- <http://agora.mfa.gr/agora/images/docs/rad3DDC3Fresh%20fruits%20market%20research.pdf>
- [www.chemeng.ntua.gr/courses/sbt/files/ΨΥΞΗH.pdf](http://www.chemeng.ntua.gr/courses/sbt/files/ΨΥΞΗH.pdf)
- [www.control-technology.gr/bcm/uploads/upload\\_007.pdf](http://www.control-technology.gr/bcm/uploads/upload_007.pdf)
- <http://www.criogen.gr/#!controlled-atmosfere/c192n>
- <http://ecopura.gr.bossgoo.com/softener-uv-ozone-system-filter-membrane/corona-discharge-ozone-generators-oz-7g-17517883.html>
- <https://el.wikipedia.org>
- <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9C%CE%AE%CE%BB%CE%BF>
- [www.foodtech.gr/old/pdfs/CAMAFoods.pdf](http://www.foodtech.gr/old/pdfs/CAMAFoods.pdf)
- [forest.pblogs.gr/2012/07/m-h-la-moy-gia-difainylaminh.html](http://forest.pblogs.gr/2012/07/m-h-la-moy-gia-difainylaminh.html)
- [www.tovima.gr/society/article/?aid=532831](http://www.tovima.gr/society/article/?aid=532831)
- <http://www.fotosearch.gr>
- [www.farmacon.gr](http://www.farmacon.gr)
- <http://www.omafra.gov.on.ca/english/crops/facts/05-047.htm>
- <http://ipm.illinois.edu/ifvn/volume13/frveg1312.html>
- <http://apples.ahdb.org.uk/disorders-skin.asp>
- <http://decay.tfrec.wsu.edu/displayPage.php?id=pathlab&pn=20>
- <http://decay.tfrec.wsu.edu/displayPage.php?&id=pathlab&pn=10>
- [http://books.eudoxus.gr/publishers/CID\\_821/cid\\_00821-0433-ABS.pdf](http://books.eudoxus.gr/publishers/CID_821/cid_00821-0433-ABS.pdf)
- <http://faostat3.fao.org>, 2012