



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ**

**ΑΘΑΝΑΣΙΑ Γ. ΓΚΑΓΚΟΥΛΙΑ**

**«Προσδιορισμός και συμπεριφορά  
υπολειμμάτων διφαινυλαμίνης σε χώρους  
μετασυλλεκτικής μεταχείρισης καρπών»**

**Μεταπτυχιακή Διατριβή**

που υποβλήθηκε στο Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών  
Σπουδών της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου  
Θεσσαλίας ως μερική υποχρέωση για τη λήψη Μεταπτυχιακού  
Διπλώματος Ειδίκευσης στην Κατεύθυνση II «Σύγχρονη  
Φυτοπροστασία»

**Βόλος, 2008**

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών  
Κατεύθυνση II « Σύγχρονη Φυτοπροστασία »  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ & ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ ΦΑΡΜΑΚΟΛΟΓΙΑΣ

**«Προσδιορισμός και συμπεριφορά  
υπολειμμάτων διφαινυλαμίνης σε χώρους  
μετασυλλεκτικής μεταχείρισης καρπών»**

**Μεταπτυχιακή Διατριβή  
ΑΘΑΝΑΣΙΑ Γ. ΓΚΑΓΚΟΥΛΙΑ**

Εξεταστική επιτροπή

**Νικόλαος Γ. Τσιρόπουλος**  
Αναπληρωτής Καθηγητής  
Πανεπιστημίου Θεσσαλίας  
Επιβλέπων

**Κωνσταντίνος Κίττας**  
Καθηγητής Πανεπιστημίου  
Θεσσαλίας  
Μέλος

**Γεώργιος Δ. Νάνος**  
Αναπληρωτής Καθηγητής  
Πανεπιστημίου Θεσσαλίας  
Μέλος

Βόλος, Ιανουάριος 2008

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Στο σημείο αυτό, θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες στον επιβλέποντα της μεταπτυχιακής μου διατριβής, Αναπληρωτή Καθηγητή και Διευθυντή του Εργαστηρίου Χημείας και Γεωργικής Φαρμακολογίας της Σχολής Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος κ. Νικόλαο Τσιρόπουλο για την καθοδήγηση καθώς και την υποστήριξη και τη βοήθεια που μου προσέφερε σε όλα τα στάδια της διατριβής. Ιδιαίτερες ευχαριστίες εκφράζονται στον Καθηγητή και Διευθυντή του Εργαστηρίου Γεωργικών Κατασκευών και Ελέγχου Περιβάλλοντος της Σχολής Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος κ. Κωνσταντίνο Κίττα για τις χρήσιμες διορθώσεις και παρατηρήσεις του ως μέλος της εξεταστικής επιτροπής καθώς και στον Αναπληρωτή Καθηγητή και Διευθυντή του Εργαστηρίου Δενδροκομίας της Σχολής Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος κ. Γεώργιο Νάνο για την υποστήριξη στο σχεδιασμό του πειράματος και τις χρήσιμες διορθώσεις του ως μέλος της εξεταστικής επιτροπής.

## Περίληψη

Η διφαινυλαμίνη (DPA) είναι μια ουσία η οποία εφαρμόζεται μετασυλλεκτικά σε διάφορους καρπούς ως μέσο προστασίας τους από φυσιολογικές μετασυλλεκτικές ασθένειες. Στην περίπτωση των μήλων προλαμβάνει το επιφανειακό έγκαυμα (scald), μια σοβαρή μετασυλλεκτική μη παρασιτικής φύσεως ασθένεια που εμφανίζεται στα μήλα κατά ή μετά τη ψυχοσυντήρησή τους και υποβαθμίζει την εμπορικότητά τους.

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η υπολειμματικότητα της διφαινυλαμίνης στο περιβάλλον (αέρα) δύο εγκαταστάσεων μετασυλλεκτικής μεταχείρισης και αποθήκευσης μήλων, του Αγροτικού Συνεταιρισμών Ζαγοράς Πηλίου και των ψυγείων Παπαστεργίου στην Αγιά Λαρίσης, όπου μεταχειρίστηκαν μήλα ποικιλίας Starking Delicious και Granny Smith, αντίστοιχα. Η μετασυλλεκτική εφαρμογή της DPA έγινε με την τεχνική της διαβροχής και με υποκαπνισμό στη Ζαγορά, ενώ μόνο με διαβροχή στην Αγιά.

Η παρούσα εργασία είναι δομημένη σε τέσσερις ενότητες: στη βιβλιογραφική ανασκόπηση, στα υλικά και τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για τη δειγματοληψία του αέρα, την επεξεργασία και τη χρωματογραφική ανάλυση των δειγμάτων, στα αποτελέσματα που προέκυψαν από την υλοποίηση των μετρήσεων του πειραματικού και το σχολιασμό τους και τέλος στα γενικά συμπεράσματα που εξήχθησαν από τα παρατηρούμενα αποτελέσματα.

Στην βιβλιογραφική ανασκόπηση αναφέρονται γενικές πληροφορίες για την καλλιέργεια των μήλων και τρόπους αντιμετώπισης του scald, πληροφορίες που αφορούν τη διφαινυλαμίνη και την τοξικότητα των χημικών ουσιών, τις μεθόδους δειγματοληψίας που χρησιμοποιούνται στην μέτρηση υπολειμμάτων σε αέρια περιβαλλοντικά δείγματα καθώς και αναφορές από τη διεθνή βιβλιογραφία σχετικές με την ποιότητα της ατμόσφαιρας σε κλειστούς χώρους, όσον αφορά την παρουσία φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Στη δεύτερη ενότητα παρουσιάζεται το σύστημα δειγματοληψίας αέρα και η μέθοδος ελέγχου των υπολειμμάτων DPA σε δείγματα αέρα που αναπτύχθηκαν, αξιολογήθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας και στην τρίτη ενότητα που ακολουθεί παρουσιάζονται, αναλύονται και σχολιάζονται τα προκύπτοντα αποτελέσματα από την παρακολούθηση των επιπέδων της διφαινυλαμίνης στους χώρους των δύο μετασυλλεκτικών εγκαταστάσεων.

Τα αποτελέσματα παρατέθηκαν ξεχωριστά για τους χώρους των δύο εγκαταστάσεων ανά ημερομηνία δειγματοληψίας, ενώ αποτυπώθηκε επίσης και η διακύμανση των υπολειμμάτων της DPA σε όλο το χρονικό διάστημα, που παρακολούθηθηκε η ποιότητα του αέρα στους χώρους των δύο εγκαταστάσεων (από

το Σεπτέμβριο του 2006 έως και το Μάρτιο του 2007 για τον Αγροτικό Συνεταιρισμό Ζαγοράς και από το Νοέμβριο έως τον Απρίλιο στα Ψυγεία στην Αγιά).

Οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων της DPA που μετρήθηκαν στον αέρα των χώρων των δύο εγκαταστάσεων ήταν ανάλογες της έντασης λειτουργίας του διαβρέκτη (Drencher) (ώρες συνεχούς λειτουργίας στη διάρκεια της ημέρας) και άμεσα συνυφασμένες με την απόσταση του σημείου δειγματοληψίας από το Drencher, το οποίο αποτελούσε και την κύρια πηγή ρύπανσης των χώρων. Τις ημέρες παρατεταμένης ημερήσιας λειτουργίας των Drenchers (6-10-06 και 1-11-06, αντίστοιχα για Ζαγορά και Αγιά), στους χώρους πλησίον των Drenchers, μετρήθηκαν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις DPA στον αέρα ( $540 \mu\text{g}/\text{m}^3$  και  $307 \mu\text{g}/\text{m}^3$  αντίστοιχα για Ζαγορά και Αγιά) για όλη τη διάρκεια του πειράματος. Σε ημερήσια βάση οι μέγιστες συγκεντρώσεις παρουσιάζονται τις απογευματινές ώρες εργασίας, λόγω εμπλουτισμού της ατμόσφαιρας με διφαινυλαμίνη από την παρατεταμένη λειτουργία των Drenchers.

Σαφώς χαμηλότερα επίπεδα DPA ( $3,7-17,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) βρέθηκαν και στον εσωτερικό αέρα διάφορων άλλων χώρων των εγκαταστάσεων (όπως διαλογητήριο, γραφεία, ...) λόγω της σημαντικής απόστασης των χώρων αυτών από το διαβρέκτη. Τα επίπεδα των συγκεντρώσεων DPA στους εξωτερικούς χώρους των εγκαταστάσεων βρέθηκαν χαμηλότερα λόγω καλύτερου αερισμού και ατμοσφαιρικής αραίωσης.

Η συγκέντρωση των υπολειμμάτων της DPA στους χώρους των εγκαταστάσεων παρουσίασε κάμψη από την ημέρα που έπαυσε η λειτουργία του διαβρέκτη για την καλλιεργητική περίοδο 2006 και σταθεροποιήθηκε σε επίπεδο περίπου  $3-4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , συγκέντρωσης που θεωρείται ως συγκέντρωση υποβάθρου και αποδίδεται στην σταδιακή εκρόφιση των προσροφηθέντων μορίων DPA από τα τοιχώματα και τα υλικά μέσα των εγκαταστάσεων.

Οι μετρηθείσες τιμές διφαινυλαμίνης στον αέρα των δύο εγκαταστάσεων είναι εμφανώς χαμηλότερες της οριακής τιμής κατωφλίου (TLV,  $10 \text{ mg}/\text{m}^3$ ) που έχει θεσπισθεί από το WHO για έκθεση των εργαζομένων σε διφαινυλαμίνη. Η εκτίμηση της αναπνευστικής έκθεσης, που δέχτηκαν οι εργαζόμενοι τις ημέρες μεγάλης έντασης λειτουργίας των διαβρεκτών προσεγγίζει τα  $2-3 \text{ mg}$  διφαινυλαμίνης ανά /8ωρο εργασίας στους χώρους λειτουργίας τους.

# Περιεχόμενα

Περίληψη .....	v
Περιεχόμενα .....	v
<b>1. Εισαγωγή – Ανασκόπηση βιβλιογραφίας .....</b>	<b>1</b>
1.1 Καλλιέργεια Μήλων .....	1
1.1.1 Οργανισμοί που προσβάλλουν τα μήλα και τις μηλιές.....	2
1.1.2 Επιφανειακό έγκαυμα .....	4
1.1.3 Ευνοϊκές Συνθήκες ανάπτυξης επιφανειακού εγκαύματος.....	4
1.1.4 Μη Χημική Αντιμετώπιση Επιφανειακού Εγκαύματος και μετασυλλεκτικών ασθενειών .....	6
1.1.5 Ορθές πρακτικές κατά τη συσκευασία των μήλων:.....	11
1.1.6 Χημική αντιμετώπιση επιφανειακού εγκαύματος .....	12
1.2 Διφαινυλαμίνη .....	14
1.2.1 Μεταβολισμός Διφαινυλαμίνης σε ζώα.....	17
1.2.2 Μεταβολισμός Διφαινυλαμίνης σε φυτικούς ιστούς .....	17
1.2.3 Αερόβια απομείωση (dissipation) Διφαινυλαμίνης στο έδαφος.....	18
1.3 Τοξικότητα Χημικών Ουσιών.....	18
1.3.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την τοξικότητα.....	19
1.3.2 Επίδραση Τοξικών ουσιών .....	19
1.3.3 Απορρόφηση .....	21
1.3.4 Έκθεση.....	21
1.3.5 Αποδεκτή Ημερήσια Ποσότητα (ADI).....	22
1.3.6 Τοξικά επίπεδα έκθεσης.....	23
1.4 Μέθοδοι δειγματοληψίας αερίων περιβαλλοντικών δειγμάτων και παραλαβή των ουσιών για ανάλυση και προσδιορισμό υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων .....	25
1.4.1 Δειγματοληψία.....	25
1.4.2 Παραλαβή αναλυτών από στερεό προσροφητικό.....	26
1.5 Νομοθεσία Διαχείρισης Επιβλαβών Ουσιών.....	29
1.5.1 Νόμοι και διατάγματα που αφορούν επιβλαβείς ουσίες.....	29
1.5.2 Μέτρα ελέγχου για επικίνδυνα για την υγεία χημικά .....	29
1.5.3 Μέτρα ελέγχου στη Γεωργία .....	30
1.6 Ποιότητα ατμόσφαιρας σε εσωτερικούς χώρους.....	32

1.6.1	Ποιότητα ατμόσφαιρας σε εσωτερικούς επαγγελματικούς χώρους ....	32
1.6.2	Ποιότητα ατμόσφαιρας σε εσωτερικούς μη επαγγελματικούς χώρους	33
1.6.3	Έκθεση σε παρασιτοκτόνα κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης, σε οικιακό περιβάλλον.....	35
1.6.4	Ενώσεις που προκαλούν ενδοκρινολογικές διαταραχές – έκθεση σε οικιακό περιβάλλον.....	35
1.6.5	Έκθεση εργαζομένων σε παρασιτοκτόνα που χρησιμοποιούνται στα θερμοκήπια .....	37
<b>2.</b>	<b>Υλικά και Μέθοδοι .....</b>	<b>40</b>
2.1	Γενικά.....	40
2.2	Μετασυλλεκτικές μεταχειρίσεις .....	41
2.3	Δειγματοληψία.....	42
2.3.1	Σημεία δειγματοληψίας στη Ζαγορά .....	44
2.3.2	Σημεία δειγματοληψίας στην Αγιά .....	48
2.3.3	Σύστημα δειγματοληψίας.....	50
2.4	Έλεγχος υπολειμμάτων DPA στα δείγματα αέρα.....	51
2.4.1	Χημικές ουσίες (διαλύτες και αναλυτικά πρότυπα) .....	51
2.4.2	Εκχύλιση.....	51
2.4.3	Χρωματογραφική ανάλυση.....	51
<b>3.</b>	<b>Αποτελέσματα και συζήτηση .....</b>	<b>53</b>
3.1	Αξιολόγηση αναλυτικής μεθοδολογίας προσδιορισμού υπολειμμάτων διφαινυλαμίνης.....	53
3.2	Συγκεντρώσεις υπολειμμάτων διφαινυλαμίνης στον αέρα στη Ζαγορά .....	58
3.2.1	Πορεία υπολειμμάτων διφαινυλαμίνης στον αέρα του Συνεταιρισμού Ζαγοράς σε όλη τη διάρκεια του πειράματος .....	68
3.3	Συγκεντρώσεις υπολειμμάτων διφαινυλαμίνης στον αέρα στην Αγιά .....	73
3.3.1	Πορεία υπολειμμάτων διφαινυλαμίνης στον αέρα του Συνεταιρισμού Αγιάς σε όλη τη διάρκεια του πειράματος.....	77
3.4	Εκτίμηση έκθεσης εργαζομένων .....	79
3.4.1	Εκτίμηση έκθεσης στη διφαινυλαμίνη μέσω αναπνοής των εργαζομένων στον συνεταιρισμό Ζαγοράς.....	80
3.4.2	Εκτίμηση έκθεσης στη διφαινυλαμίνη μέσω αναπνοής των εργαζομένων στον συνεταιρισμό Αγιάς .....	81
<b>4.</b>	<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>83</b>
	<b>Βιβλιογραφία .....</b>	<b>86</b>



# 1. Εισαγωγή – Ανασκόπηση βιβλιογραφίας

## Καλλιέργεια Μήλων

Τα μήλα είναι ένα από τα σημαντικότερα φρούτα που καλλιεργούνται παγκοσμίως. Ανήκουν στο γένος *Malus*, που περιλαμβάνει περίπου 25-30 είδη και πολλά υποείδη, καλλιεργούνται δε σε ολόκληρη σχεδόν την Ευρασία και την Βόρεια Αμερική. Το είδος που έδωσε τις πιο πολλές καλλιεργούμενες ποικιλίες είναι το *Malus pumila* (Βασιλακάκης, 1996). Οι ποικιλίες που καλλιεργούνται σε όλο τον κόσμο ανέρχονται σε χιλιάδες. Οι σπουδαιότερες που καλλιεργούνται στην Ελλάδα και συμβάλουν στην παραγωγή είναι κατά κύριο λόγο οι κόκκινες ποικιλίες (Red Delicious, Red Chief και Starkcrimson), η Golden Delicious και οι παραλλαγές της (μπανανόμηλα), η Granny Smith (πράσινο ξυνόμηλο), το Φιρίκι, η Πιλαφά Delicious, η Jonagold, η Jonagored και τελευταία οι νέες ποικιλίες Gala και οι παραλλαγές της (Βασιλακάκης, 2004). Οι ποικιλίες με τις οποίες ασχολείται η παρούσα εργασία είναι κατά βάση οι Red Delicious και Granny Smith.

Είναι δένδρο των μάλλον ψυχρών και υγρών περιοχών (μέγιστη θερμοκρασία μέχρι 29°C), ενώ αντέχει στις χαμηλές θερμοκρασίες, σε ορισμένες ποικιλίες μέχρι και -40°C. Αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες (1220-1550 ώρες < 7°C) είναι απαραίτητες για τη διακοπή του λήθαργου των οφθαλμών της και το δροσερό καλοκαίρι βασική προϋπόθεση για την παραγωγή μήλων υψηλής ποιότητας με σχετική ανθεκτικότητα στις φυσιολογικές ασθένειες (Βασιλακάκης, 1996, 2004)

Οι καλλιεργούμενες ποικιλίες, εκτός από προφανείς λόγους όπως η ποιότητα και η γεύση των καρπών, έχουν επιλεγεί για συγκεκριμένες αγρονομικές τους ιδιότητες, όπως η στρεμματική απόδοση, το μέγεθος, αντοχή σε παράσιτα, ασθένειες και ανωμαλίες και η δυνατότητα αποθήκευσης. Μάλιστα, η απόδοση των δέντρων μειώνεται με την πάροδο των ετών, ενώ αντίστοιχα αυξάνεται η συχνότητα εμφάνισης ασθενειών. Για τους σύγχρονους εντατικούς μηλεώνες, η οικονομική ζωή ανέρχεται σε περίπου 12-15 χρόνια, αν και οι εκτατικοί παλιοί μηλεώνες παραμένουν παραγωγικοί για πάνω από 100 χρόνια (Pennel, 2006).

Το μεγαλύτερο μέρος της σοδειάς αποθηκεύεται σε συνθήκες ελεγχόμενου ψύχους και ατμοσφαιρικών συνθηκών (οξυγόνου και CO<sub>2</sub>) πριν διοχετευθεί στην αγορά. Η διάρκεια παραμονής των καρπών στο ψυγείο εξαρτάται από το είδος των καρπών, από την ποικιλία, τις συνθήκες συντήρησης και από το στάδιο ωρίμανσης κατά τη συγκομιδή. Επίσης επηρεάζεται από την ευπάθεια της ποικιλίας στις φυσιολογικές

ασθένειες. Ο καρπός συνεχίζει να ζει και μετά τη συγκομιδή. Εφόσον ζει, αναπνέει. Μεγάλες διαφορές ως προς την ένταση της αναπνοής παρατηρούνται μεταξύ των καρπών διαφόρων ειδών ή και ποικιλιών ενός είδους. Η ένταση της αναπνοής είναι σχετικά μικρή στα μήλα (25 ml CO<sub>2</sub> ανά ώρα και ανά kg). Έτσι, τα μήλα μπορούν να διατηρηθούν για μακρύ χρονικό διάστημα. Αντίστοιχα, θετικά επηρεάζουν όλοι οι παράγοντες που μειώνουν την αναπνοή (χαμηλή θερμοκρασία, μειωμένη συγκέντρωση οξυγόνου και αιθυλενίου, αυξημένη συγκέντρωση CO<sub>2</sub>) (Βασιλακάκης, 2004).

## 1.1.1 Οργανισμοί που προσβάλλουν τα μήλα και τις μηλιές

### 1.1.1.1 Εχθροί και ασθένειες

Η καλλιέργεια της μηλιάς παγκοσμίως έχει σαν αποτέλεσμα την ύπαρξη πολλών εχθρών και ασθενειών που προκαλούν ζημιές τόσο στον καρπό όσο και στα άλλα μέρη του δένδρου. Εχθροί της μηλιάς είναι:

**Καρπόκαψα:** προκαλεί μεγάλες ζημιές στους καρπούς, η προνύμφη του εντόμου τρέφεται από το εσωτερικό των καρπών και τελικά τους καταστρέφει εμπορικά. Είναι ο κυριότερος εχθρός των μήλων

**Αφίδες:** Εγκαθίστανται στους τρυφερούς βλαστούς και απομυζούν τους χυμούς.

**Νάρκη:** προκαλεί ζημιές στα φύλλα.

**Ανθονόμος της μηλιάς:** κατατρώει τα άνθη και, αν δεν αντιμετωπιστεί έγκαιρα, μπορεί να μηδενίσει την παραγωγή.

**Ξυλοφάγα έντομα (Cossus, Zeuzera):** οι προνύμφες τους ανοίγουν στοές στον κορμό ή στους βραχίονες του δένδρου και τους καταστρέφουν. Έτσι, τα μέρη του φυτού αδυνατίζουν και σπάνε εύκολα

**Τετράνυχοι (ακάρεα):** εγκαθίστανται στο φύλλωμα και μπορούν να το καταστρέψουν.

Μύκητες που αναπτύσσονται και απειλούν τη μηλιά είναι:

**Φουζικλάδιο:** Ο πιο επικίνδυνος από όλους, προσβάλλει φύλλα και καρπούς, ιδιαίτερα στα πρώτα στάδια της ανάπτυξης. Το τμήμα του φλοιού του καρπού που προσβάλλεται νεκρώνεται, δε μπορεί να παρακολουθήσει την ανάπτυξη του υπόλοιπου καρπού και έτσι ο καρπός παραμορφώνεται και σχάζει. Υπάρχουν ανεπτυγμένες από γενετιστές ποικιλίες που δεν προσβάλλονται από φουζικλάδιο (Prima, Priscilla).

**Ωίδιο της μηλιάς:** προσβάλλει φύλλα και βλαστούς, ιδιαίτερα τις κορυφές των βλαστών. Αποτελεί σοβαρό πρόβλημα ορισμένων ποικιλιών (π.χ. Jonathan).

**Μονίλια της μηλιάς:** προσβάλλει τους καρπούς και προκαλεί τη σήψη τους.

**Μωσαϊκή της μηλιάς:** Προκαλεί μεγάλες ζημιές στο φύλλωμα των δένδρων, μέχρι την εξάντλησή τους. Η ποικιλία Granny Smith είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη.

#### **1.1.1.2 Φυσιολογικές ασθένειες**

**Πικρή Στιγμάτωση (bitter pit):** Η πικρή στιγμάτωση χαρακτηρίζεται από στίγματα μικρά έως μεγάλα και καθιζάνουσες κηλίδες στο φλοιό του καρπού κυρίως στη περιοχή του κάλυκα μέχρι το μέσο του καρπού. Κάτω από την προσβεβλημένη επιφάνεια του φλοιού ο ιστός νεκρώνεται, γίνεται σπογγώδης και έχει πικρή γεύση. Οφείλεται κυρίως στην έλλειψη Ca στη σάρκα του καρπού (οι μεγάλοι καρποί είναι πιο ευπαθείς) και στην διατάραξη της ισορροπίας στη σχέση (K+ Mg/Ca).

Η πικρή στιγμάτωση εμφανίζεται στις πιο πολλές ποικιλίες κατά την περίοδο της αποθήκευσης των καρπών στο ψυγείο. Η πρόβλεψή της είναι δυνατή με την ανάλυση των καρπών για ασβέστιο, και μπορεί να αποτραπεί αν οι καρποί ψεκαστούν 3-5 φορές κατά τη διάρκεια της αύξησής τους (όσο αυτοί βρίσκονται στο δέντρο) ή με εμβάπτιση (μετά τη συγκομιδή) σε διαλύματα αλάτων ασβεστίου ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ). Οι ποικιλίες Red Delicious και Granny Smith είναι πολύ ευπαθείς (Βασιλακάκης, 1996, 2004).

**Επιφανειακό Έγκαυμα (superficial scald):** Η πιο συνηθισμένη ασθένεια των μήλων που συντηρούνται σε ψυγεία. Τα συμπτώματά της δεν εμφανίζονται συνήθως κατά τη διάρκεια της ψύξης, άλλα όταν τα μήλα βγουν από το ψυγείο και μείνουν σε θερμοκρασία δωματίου για 1-5 μέρες. Παρουσιάζεται σαν αλλοίωση του χρωματισμού της επιδερμίδας του καρπού, χωρίς να επηρεάζεται καθόλου η σάρκα.

Οι ποικιλίες Red Delicious και Granny Smith είναι πολύ ευπαθείς, γίνονται δε πιο ευπαθείς όταν οι καρποί συγκομίζονται νωρίτερα από ότι πρέπει. Η Golden Delicious, παρόλο που είναι ανθεκτική, παθαίνει επιφανειακό έγκαυμα όταν οι καρποί τοποθετούνται μέσα σε σακούλες πολυαιθυλενίου. Συνήθης αντιμετώπιση του επιφανειακού εγκαύματος είναι η εμβάπτιση σε διφαινυλαμίνη (diphenylamine, DPA) σε αναλογία 1500-2000 ppm (Βασιλακάκης, 1996, 2004), με τη μέτρηση της οποίας στους χώρους διακίνησης μήλων ασχολείται και η παρούσα εργασία.

### 1.1.2 Επιφανειακό έγκαυμα

Αναλυτικότερα, το επιφανειακό έγκαυμα περιγράφεται ως επιφανειακή, ακανόνιστη νέκρωση και καστανόχρωση της επιδερμίδας των καρπών και είναι μια αβιωτική ασθένεια των μήλων. Εμφανίζεται, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, μετά τη μεταφορά των μήλων σε κανονικές συνθήκες μετά την μακροχρόνια συντήρησή τους σε ψυκτικούς θαλάμους. Ανάλογα με την ποικιλία, οι νεκρές αυτές περιοχές μπορεί να είναι μόνο επιφανειακές ή μπορεί να εκτείνονται μέχρι και 6mm εντός των υποκείμενων ιστών. Συνήθως, στους πρώτους 3-4 μήνες της ψύξης δεν έχουμε εμφάνιση της πάθησης, αλλά αυτή μπορεί να αναπτυχθεί απότομα κατά τη διατήρηση των μήλων σε θερμοκρασία δωματίου (σε 1 έως 5 μέρες). Για μεγαλύτερες περιόδους ψύξης, αυξάνονται οι πιθανότητες εμφάνισης της ασθένειας ακόμα και εντός του χώρου ψύξης.

Αιτία της ασθένειας πιστεύεται ότι είναι η συσσώρευση τοξικών επιπέδων πτητικών ουσιών που παράγονται από το μεταβολισμό του καρπού. Οι συνθήκες που επιτείνουν την οξύτητα της εμφάνισης της ασθένειας είναι η πρόωμη συλλογή των καρπών, η υψηλή συγκέντρωση αζώτου στους καρπούς (και αντίστοιχα η χαμηλή συγκέντρωση ασβεστίου), υψηλή ατμοσφαιρική θερμοκρασία κατά τη συλλογή και την περίοδο έως τη συγκομιδή, υψηλή θερμοκρασία, υγρασία και περιορισμένος εξαερισμός κατά την αποθήκευση, καθυστερημένη αποθήκευση/ψύξη μετά τη συλλογή.

Η ασθένεια αντιμετωπίζεται γενικά αναιρώντας τις συνθήκες που την προκαλούν, και οι οποίες αναφέρθηκαν παραπάνω. Οι τρόποι αντιμετώπισης διακρίνονται σε προσυλλεκτικούς και μετασυλλεκτικούς, ενώ ακόμα μπορούν να διαχωριστούν σε καλλιεργητικές φροντίδες, χημικές επεμβάσεις και τρόπους ελέγχου των ατμοσφαιρικών συνθηκών ψύξης και αποθήκευσης (Ogawa & English, 1991, Ohlendorf, 1991, Παναγόπουλος, 1997)

### 1.1.3 Ευνοϊκές Συνθήκες ανάπτυξης επιφανειακού εγκαύματος

Δεν είναι όλες οι ποικιλίες επιρρεπείς στην ανάπτυξη scald, ούτε όλοι οι καρποί της ίδιας ποικιλίας. Τα χαρακτηριστικά των καρπών αλλά και οι περιβαλλοντικοί και καλλιεργητικοί παράγοντες, που καθορίζουν τη συχνότητα εμφάνισης της ασθένειας είναι:

*Το χρώμα.* Τα Κόκκινα μήλα είναι πιο ανθεκτικά στο Scald από τα πράσινα λόγω

της μεγάλης περιεκτικότητάς του σε ανθοκυανίνες, αλλά και στον ίδιο τον καρπό οι πράσινες περιοχές είναι πιο επιρρεπείς στο Scald από τις έγχρωμες.

*Θέση του μήλου στο δέντρο.* Μήλα από το κέντρο της κόμης των δέντρων είναι πιο ευαίσθητα στο Scald σε σχέση με αυτά της περιφέρειας. Η φλούδα των μήλων που εκτίθεται απευθείας στο φως περιέχει λιγότερες απλές φαινόλες, περισσότερες ανθοκυανίνες και αντιοξειδωτικά και γενικότερα αναπτύσσει λιγότερο Scald σε σχέση με τη σκιαζόμενη πλευρά του μήλου (Ju *et al.*, 1996).

*Μέγεθος καρπών.* Τα μεγάλα μήλα έχουν μεγαλύτερη τάση να αναπτύσσουν Scald σε σχέση με τα μικρότερα ίδιας ωριμότητας (Emongor *et al.*, 1994, Kupferman, 2001).

*Συγκομιδή.* Μήλα που συγκομίζονται ανώριμα είναι πιο επιρρεπή στο Scald σε σχέση με τα ώριμα ή υπερώριμα μήλα. Τα πιο ώριμα μήλα, όμως, δεν συντηρούνται για μεγάλο χρονικό διάστημα στο ψυγείο. Τα χρονολογικά μεγαλύτερα φρούτα, δηλαδή αυτά που σχηματίστηκαν σε άνθη που γονιμοποιήθηκαν πρώιμα είναι τα ωριμότερα κατά τη συγκομιδή, έχουν τη μεγαλύτερη πιθανότητα να πάθουν εσωτερική κατάρρευση λόγω χαμηλών θερμοκρασιών συντήρησης (low-temperature breakdown) και τη μικρότερη πιθανότητα να αναπτύξουν Scald (Blanpied και Little, 1991).

*Καιρικές συνθήκες.* Μήλα που αναπτύσσονται υπό θερμό καιρό είναι πιο επιρρεπή στο Scald σε σχέση με αυτά που αναπτύσσονται υπό χαμηλές θερμοκρασίες. Η έκθεση των μήλων σε υψηλές θερμοκρασίες πριν τη συγκομιδή μεταβάλλει τη συγκέντρωση των αντιοξειδωτικών ουσιών, τη σύσταση της φλούδας σε λίπη και τη σύνθεση των κυτταρικών μεμβρανών. Η παραμονή των μήλων περισσότερες από 120 ώρες σε περιβάλλον κάτω από 10°C λίγο πριν τη συγκομιδή και τεχνητά με διαβροχή των δέντρων με νερό, μειώνει σημαντικά την ένταση του Scald μετασυλλεκτικά.. Σε πείραμα των Thomai *et al.* (1998) χρησιμοποιήθηκαν μήλα ποικ. Granny Smith τα οποία μεταχειρίστηκαν με νερό σε μορφή νέφους (mist) για τη διατήρηση της θερμοκρασίας τους κάτω από 10° C για ορισμένες ώρες πριν τη συγκομιδή. Τα μήλα αποθηκεύτηκαν στους 0° C και 7 ημέρες στους 20° C (ζωή στο ράφι). Η εφαρμογή του νερού δεν επηρέασε την ποιότητα των μήλων. Μήλα που διατηρήθηκαν κάτω από 10° C για πάνω από 120h πριν από τη συγκομιδή δεν ανέπτυξαν Scald. Όσο αυξάνονταν ο χρόνος που τα μήλα ήταν κάτω από τους 10°C πριν τη συγκομιδή, τόσο αυξάνονταν η περιεκτικότητά τους σε λίπη, κηρούς, λιπαρά οξέα και ολικά αντιοξειδωτικά στη φλούδα, ΔΣΣ, IEC στη σάρκα και η παράμετρος b\* του χρώματος φλοιού (τα μήλα

γίνονταν πιο κίτρινα), μειώνονταν το άμυλο, η ολική οξύτητα και η σκληρότητα της σάρκας. Μήλα που αναπτύσσονται σε υψηλότερο υψόμετρο (δροσερότερες θερμοκρασίες) είναι πιο ανθεκτικά στο Scald (Diamantidis *et al.*, 2002).

*Νερό.* Η υδατική καταπόνηση από την έλλειψη νερού κοντά στη συγκομιδή, αυξάνει σημαντικά τις πιθανότητες εμφάνισης Scald. Φαίνεται ότι και το ριζικό σύστημα είναι επίσης ένας καθοριστικός παράγοντας για την ανάπτυξη του Scald. Μήλα που αναπτύχθηκαν σε υποκείμενο M26 εμφάνισαν μικρότερη ένταση Scald σε σχέση με μήλα που αναπτύχθηκαν αυτόρριζα και σε MM 111, πιθανόν διότι μήλα από το M26 ωριμάζουν γρηγορότερα από τα άλλα υποκείμενα (Emongor *et al.*, 1994).

*Λίπανση.* Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων ασβέστιο, κάλιο και μαγνήσιο παίζουν σημαντικό ρόλο στην εμφάνιση του Scald. Μήλα με μικρή περιεκτικότητα σε ασβέστιο εμφανίζουν μεγαλύτερης έντασης Scald από αυτά με κανονική περιεκτικότητα. Μετασυλλεκτική εφαρμογή  $\text{CaCl}_2$  σε συγκέντρωση 0,25 M μείωσε σημαντικά το Scald. Η προσυλλεκτική εφαρμογή με ψεκάσμο φωσφόρου μειώνει την περιεκτικότητα και το σχηματισμό  $\alpha$ -farnesene στα έλαια και τους κηρούς των μήλων και συνεπακόλουθα και την εμφάνιση του Scald. Υψηλή συγκέντρωση καλίου σχετίζεται με αυξημένη εμφάνιση Scald. Υψηλή νιτρική λίπανση ή εφαρμογή κοντά στη συγκομιδή μειώνει το χρωματισμό, την ποιότητα και το χρόνο της μετασυλλεκτικής ζωής των μήλων. Με την υψηλή νιτρική λίπανση αυξάνεται η ένταση του Scald επειδή επιδρά στη μειωμένη απορρόφηση ασβεστίου. Ο χαλκός και το κοβάλτιο αυξάνουν την ένταση του Scald (Emongor *et al.*, 1994).

*Συντήρηση.* Παρατεταμένη συντήρηση σε θερμοκρασία κοντά στους 0°C ή υπερβολική συγκέντρωση  $\text{CO}_2$  στον ψυκτικό θάλαμο (CA) επιτρέπουν τη γρηγορότερη εμφάνιση του Scald.

#### **1.1.4 Μη Χημική Αντιμετώπιση Επιφανειακού Εγκαύματος και μετασυλλεκτικών ασθενειών**

Λόγω του μεγάλου χρονικού διαστήματος παραμονής των μήλων σε αυτούς τους χώρους, υπάρχει ο κίνδυνος ανάπτυξης του επιφανειακού εγκαύματος και άλλων ασθενειών και σήψεων, όπως προαναφέρθηκαν, για την αντιμετώπιση των οποίων χρησιμοποιούνται μεταξύ άλλων και παρασιτοκτόνα (Pennel, 2006). Τα τελευταία χρόνια γίνονται προσπάθειες για τον περιορισμό της χρήσης των παρασιτοκτόνων,

τόσο για λόγους υγιεινής και περιορισμού των υπολειμμάτων όσο και για λόγους μείωσης του κόστους παραγωγής. Έτσι, οι παραγωγοί αρχίζουν να εφαρμόζουν διάφορες τεχνικές προσυλλεκτικά (πχ ασβεστίωση) ή δέχονται να αναλάβουν τον αυξημένο κίνδυνο εμφάνισης σήψεων, ασθενειών και σαπίσματος.

Στα πλαίσια της τάσης για περιορισμό των υπολειμμάτων, οι αγρότες αξιοποιούν όλο και περισσότερο τις αρχές της Ολοκληρωμένης Διαχείρισης. Στόχος αυτής είναι η διατήρηση και βελτίωση του περιβάλλοντος σε συνδυασμό με την βέλτιστη οικονομικά παραγωγή ασφαλών και θρεπτικών καρπών. Είναι δε αποδεκτό ότι η κερδοφορία είναι βασικός παράγων βιωσιμότητας για κάθε αγροτική επιχείρηση. Η Ολοκληρωμένη Διαχείριση βασίζεται στην υπάρχουσα επιστημονική γνώση και τις ορθές αγρονομικές πρακτικές, ενώ εμπλουτίζεται συνεχώς με τα νέα ερευνητικά ευρήματα. Στα πλαίσια αυτά, περιλαμβάνει τεχνικές ελέγχου του αγροτικού περιβάλλοντος και χρήση φυσικών και χημικών παραγόντων, όταν κρίνεται απαραίτητο (Pennell, 2006).

Ειδικά για τα μήλα, για παράδειγμα, η Επιτροπή των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων εξέδωσε οδηγία (1453/2003, 11-8-2003) με στόχο τη μείωση της μόλυνσης τους από πατουλίνη. Η πατουλίνη είναι μυκοτοξίνη που παράγεται από μύκητες που ανήκουν σε διάφορα γένη, μεταξύ των οποίων κατατάσσονται και τα είδη *Penicillium*, *Aspergillus* και *Byssochlamys*. Παρ' ότι η πατουλίνη μπορεί να εμφανιστεί σε πολλά μούχλιασμα φρούτα, σπόρους και άλλα τρόφιμα, οι κύριες πηγές της μόλυνσης από πατουλίνη είναι τα προϊόντα μήλου. Το μέγιστο ανεκτό όριο ημερήσιας πρόσληψης (ADI) για την πατουλίνη καθορίστηκε στα 0,4 μg/kg σωματικού βάρους.

Η παραπάνω οδηγία περιέχει ακόμα τις ακόλουθες υποδείξεις προς τους παραγωγούς όσον αφορά στη συγκομιδή των μήλων, προκειμένου να αποφεύγονται μετασυλλεκτικές ασθένειες:

- Η συγκομιδή των καρπών από οπωρώνες με ιστορικό υψηλών επιπέδων σήψης πρέπει να γίνεται ξεχωριστά και οι καρποί αυτοί να μην αποθηκεύονται.
- Το ιδανικό είναι η συγκομιδή όλων των καρπών να γίνεται σε συνθήκες ξηρού καιρού, όταν οι καρποί είναι στο κατάλληλο στάδιο και να τοποθετούνται σε καθαρά τελάρα ή άλλα μέσα συσκευασίας κατάλληλα για τη μεταφορά μέχρι και την αποθήκευση, ενώ πρέπει να αποφεύγεται η έκθεση των καρπών στη βροχή.

- Οι καρποί με κατεστραμμένο φλοιό ή εκτεθειμένη σάρκα, όπως και οι σάπιοι καρποί, πρέπει να απορρίπτονται στον οπωρώνα κατά τη συλλογή και να ελαχιστοποιείται όσο το δυνατόν περισσότερο το κτύπημα των καρπών.
- Όλοι οι καρποί που έχουν μολυνθεί από το έδαφος, δηλαδή καρποί που έχουν έρθει σε επαφή με το νερό της βροχής αφότου αυτό έπεσε στο έδαφος ή που βρίσκονται οι ίδιοι στο έδαφος, πρέπει να απορρίπτονται πριν από την αποθήκευση.
- Δεν πρέπει να συλλέγονται μαζί με τους καρπούς φύλλα ή κλαδάκια.
- Οι καρποί πρέπει να αποθηκεύονται σε χρονικό διάστημα 18 ωρών από τη συγκομιδή και να ψύχονται στις συνιστώμενες θερμοκρασίες σε χρονικό διάστημα 3-4 ημερών από τη συλλογή.
- Κατά τη μεταφορά και την αποθήκευση πρέπει να λαμβάνονται κατάλληλα μέτρα ώστε να αποφεύγεται η μόλυνση από το έδαφος.
- Κατά το χειρισμό και τη μεταφορά των τελάρων και των κιβωτίων στον οπωρώνα, καθώς και μεταξύ του οπωρώνα και του αποθηκευτικού χώρου, πρέπει να αποδίδεται ιδιαίτερη προσοχή, ώστε να αποφεύγεται η μόλυνσή τους από το έδαφος και να ελαχιστοποιείται η πιθανότητα φυσικής φθοράς του καρπού, κοινώς το χτυπήματα των καρπών.
- Μετά τη συγκομιδή οι καρποί δεν πρέπει να παραμένουν στον οπωρώνα κατά τη διάρκεια της νύκτας αλλά να μεταφέρονται σε σταθερή επιφάνεια, κατά προτίμηση καλυμμένη.
- Η τυποποίηση των μήλων, όπως και των άλλων οπωροκηπευτικών, είναι υποχρεωτική, με βάση τον κοινοτικό κανονισμό 1148/01 και την Κοινή Υπουργική Απόφαση 257543/8.8.2003.

Μια άλλη μέθοδος πολλά υποσχόμενη αποτελεί η εφαρμογή θερμότητας σε προϊόντα φυτικής προέλευσης, που μπορεί να ελέγξει πολλά φυτοπαράσιτα και μη παρασιτικής φύσεως ασθένειες μετασυλλεκτικά όταν αυτές αναπτύσσονται στην επιφάνεια ή λίγα mm από τη φλούδα των φρούτων και λαχανικών (Fallik *et al*, 2001). Η θερμότητα που πρέπει να εφαρμοστεί και ο αποτελεσματικότερος τρόπος της



μεταχείρισης εξαρτώνται από την ευαισθησία του φυτικού είδους και τον εχθρό στόχο. Η καλύτερη και αποτελεσματικότερη θερμοκρασία μεταχείρισης των φρούτων και η διάρκεια της μεταχείρισης αυτής θα πρέπει να μελετάται σε κάθε ποικιλία και είδος διότι η ευαισθησία σε επιφανειακό έγκαυμα λόγω έκθεσης σε υψηλή θερμοότητα διαφέρει. Σε πολλές περιπτώσεις η μεταχείριση των φρούτων και λαχανικών με θερμοότητα πριν την αποθήκευση σε ψυγεία έχει ευεργετικές επιδράσεις στην ποιότητα των προϊόντων, όπως είναι η μείωση του ρυθμού ωρίμανσης για τους κλιμακτηριακούς καρπούς, η αύξηση της περιεκτικότητας σε ΔΣΣ, η μείωση της οξύτητας και η προστασία από μετασυλλεκτικές δυσλειτουργίες (όπως είναι το scald στα μήλα και το chilling injury στα υποτροπικά φρούτα και λαχανικά). Η μεταχείριση με θερμοότητα δεν είναι απαραίτητο να γίνεται με υψηλές σχετικά θερμοκρασίες, με ειδικά μηχανικά ή άλλα μέσα. Παραμονή των φρούτων και λαχανικών για μερικές μέρες σε θερμοκρασία 5-12<sup>0</sup>C ή 16-25<sup>0</sup>C θεωρείται περίοδος σκληραγώγησης και προσαρμογής που θα προστατέψουν τα φυτικά προϊόντα κατά την αποθήκευση από ασθένειες ή δυσλειτουργίες.

Με τη θέρμανση των μηλών το Scald πιθανότατα μειώνεται διαμέσου 1) μειωμένης παραγωγής a-farnesene 2) παρεμπόδιση της οξειδωσης της a-farnesene και των συνοδευτικών ουσιών 3) αύξηση της άμυνας των φυτικών ιστών στις καταστροφικές επιδράσεις της a-farnesene και των προϊόντων που παράγονται από την οξειδωσή της. Η έκθεση των φρούτων σε υψηλή θερμοκρασία ενθαρρύνει και αυξάνει το σχηματισμό και τη δράση των heat shock proteins (HSPs). Οι HSPs εικάζεται ότι λειτουργούν σαν συνοδευτικά μόρια που μπορούν να ελέγχουν τον πολλαπλασιασμό των κυττάρων όταν αυτά καταπονούνται από τη θερμοότητα, το σχηματισμό ολιγομερών, τη μετακίνηση διαμέσου των μεμβρανών και τη διάχυση μέσω της αποδόμησης και απομάκρυνσης ακατάλληλων ή βλαβερών πρωτεϊνών. Σε μήλα που μεταχειρίστηκαν με θερμοότητα παρατηρήθηκαν μεγαλύτερες ποσότητες φωσφολιπιδίων και ακόρεστων λιπαρών οξέων στις κυτταρικές μεμβράνες σε σχέση με αμεταχειρίστη φρούτα (Lurie, 1998).

Όταν χρησιμοποιείται θερμοότητα, αυτή μπορεί να εφαρμοστεί μέσω κάποιου προθερμασμένου υγρού (συνήθως νερό) ή με θερμό αέρα ή ατμό. Η αποτελεσματικότερη μέθοδος μεταφοράς θερμοότητας είναι με εμβάπτιση σε θερμό νερό, ενώ η χρήση θερμού αέρα μπορεί να γίνει συμπληρωματικά σε φορτηγά μεταφοράς ή σε ήδη πληρωμένους χώρους συντήρησης. Η εφαρμογή θερμού νερού

διαρκεί πολύ λίγο 30 sec-90 min και εξαρτάται από τη θερμότητα που πρέπει να μεταφερθεί και τον όγκο των μεταχειριζόμενων φρούτων και λαχανικών. Ακόμα, η χρήση θερμού νερού (HWT) μπορεί να θεωρηθεί πιο φιλική προς το περιβάλλον σε σχέση με την HAT και τη χρήση ατμού διότι το χρησιμοποιούμενο νερό μπορεί να ανακυκλωθεί (Lurie, 1998).

Γενικότερα, έχει αποδειχθεί ότι η χρήση θερμότητας για την αντιμετώπιση παρασίτων και μη παρασιτικών ασθενειών ευνοεί την ποιότητα των φρούτων και λαχανικών. Ειδικότερα, στα μήλα διατηρεί τη σκληρότητα των καρπών, στο μπρόκολο μειώνει την κιτρινάδα αλλά μειώνονται και οι δυσμενείς επιδράσεις από τη μεταχείριση με ακτινοβολία των φρούτων και λαχανικών που χρησιμοποιείται για την επιφανειακή απολύμανσή τους. Η μεταχείριση με θερμότητα δεν επηρέασε την αντιοξειδωτική ικανότητα και την περιεκτικότητα των μήλων σε φαινολικά. Σε ότι αφορά τα παθογόνα, η θέρμανση μειώνει τη μολυσματική δύναμη των σπορίων των μυκήτων και βακτηρίων αλλά αυξάνει και την αντοχή στη συντήρηση στους εχθρούς με τη μείωση του ρυθμού του μεταβολισμού των μήλων και της ωριμότητάς τους. Τα σπόρια των μυκήτων και οι προσβολές τους κατά τη συγκομιδή περιορίζονται στην επιφάνεια των καρπών ή στα πρώτα επιφανειακά στρώματα της φλούδας οπότε το θερμό νερό μπορεί να απομακρύνει ή να καταστρέψει την αποικία (Spadaro *et al.*, 2004).

Οι Lurie *et al* (1991) μελέτησαν την επεξεργασία μήλων Granny Smith με θερμό νερό (38°C) και στη συνέχεια την αποθήκευση και ψύξη τους στους 0°C. Μετά από 3 μήνες, τα επίπεδα εμφάνισης επιφανειακού εγκαύματος ήταν παρεμφερή με μήλα στα οποία είχε γίνει εφαρμογή DPA, ενώ η θετική επίδραση της εφαρμογής θερμού νερού φάνηκε να εξασθενεί σε μήλα που παρέμειναν σε αποθήκευση για 5-6 μήνες. Ενώ η εφαρμογή DPA (στην οποία γίνεται εκτενής αναφορά στη συνέχεια) αναστέλλει μόνο την ανάπτυξη  $\alpha$ -farnesene, η εφαρμογή θερμού νερού εμπόδισε και τη συγκέντρωση συζευγμένων τριενίων (Lorie *et al*, 1991, Lorie, 1998). Αναφέρεται ότι προσθήκη  $\text{CaCl}_2$  στο θερμό νερό αυξάνει την αποτελεσματικότητα της τεχνικής ενάντια στο Scald (Jemric *et al.*, 2006).

### 1.1.5 Ορθές πρακτικές κατά τη συσκευασία των μήλων:

Πρακτικές συμβουλές που δύνανται να περιορίσουν την επιμόλυνση των μήλων από τις επιφάνειες των χώρων συσκευασίας και αποθήκευσης είναι οι παρακάτω (Pennell, 2006):

- Χλωρίωση των διαύλων νερού στις γραμμές συσκευασίας των μήλων. Εδώ θα βοηθούσε η ύπαρξη συστήματος αυτόματης διοχέτευσης χλωρίου και φιλτραρίσματος του νερού για την κατακράτηση σωματιδίων.
- Απόρριψη όλων των μουχλιασμένων μήλων από τα δοχεία φύλαξης, και απολύμανση των δοχείων μετά την απομάκρυνση των μουχλιασμένων μήλων. Ακόμα, χρήση πλαστικών δοχείων, που είναι ευκολότερο να απολυμανθούν και δεν προκαλούν τόσες φθορές στους καρπούς.
- Υγειονομική απολύμανση των αποθηκών στο τέλος της περιόδου αποθήκευσης. Η απολύμανση των επιφανειών, των τοίχων και του πατώματος μπορεί να γίνεται και περιοδικά κατά τη διάρκεια του χειμώνα. Παράλληλα, συνίσταται η εναλλαγή στη χρήση των απολυμαντικών και των μυκητοκτόνων ώστε οι μύκητες να μην εκτίθενται στην ίδια ουσία κάθε χρόνο.

Για τον περιορισμό της χρήσης της διφαινυλαμίνης, προτείνονται τα παρακάτω (Pennell, 2006):

1. Συλλογή των καρπών την κατάλληλη ημερομηνία (σε σχέση με το πότε θα διοχετευτούν στην αγορά)
2. Υπό ορισμένες συνθήκες (χρονικό διάστημα συντήρησης και ατμοσφαιρικών συνθηκών στο χώρο αποθήκευσης) δεν είναι απαραίτητη η χρήση. Έτσι, σε χώρο με 8 έως 10% CO<sub>2</sub> για φρούτα που θα παραμείνουν εκεί μέχρι και το Νοέμβριο δεν είναι αναγκαία η εφαρμογή DPA.
3. Σε χώρο αποθήκευσης με 5% CO<sub>2</sub> και 1% οξυγόνο μπορεί να εφαρμοσθεί η μισή ποσότητα με απαραίτητη προϋπόθεση τη σταδιακή προσαρμογή των φρούτων στις ατμοσφαιρικές αυτές συνθήκες.
4. Εναλλακτικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί 1-μεθυλοκυκλοπροπάνιο (1-MCP) για την απολύμανση του χώρου αποθήκευσης και την καταστολή δράσης του αιθυλενίου από τα φρούτα, για χρονικό διάστημα αποθήκευσης 6 με 9 μήνες. Απαιτείται βέβαια διαφοροποίηση στη διαχείριση των αποθηκευτικών χώρων σε σχέση με το αν θα χρησιμοποιούταν DPA.

Παρ' όλ' αυτά, δεν μπορεί να αποφευχθεί πλήρως η χρήση των παρασιτοκτόνων και άλλων χημικών για έλεγχο του αιθυλενίου, της σήψης και των επιπτώσεων του CO<sub>2</sub>. Έχει καταστεί, λοιπόν, απαραίτητη η μελέτη, ποιοτική και ποσοτική, παρουσίας υπολειμμάτων από τις χρησιμοποιούμενες ουσίες στα αποθηκευμένα φρούτα. Οι συνηθέστερα ευρισκόμενες ουσίες στα μήλα είναι τα chlorpyrifos (εντομοκτόνο), carbendazim, captan, metalaxyl (μυκητοκτόνα) και διφαινυλαμίνη (Pennell, 2006).

### 1.1.6 Χημική αντιμετώπιση επιφανειακού εγκαύματος

Η αντιμετώπιση του Scald με χημικά μέσα γίνεται με εφαρμογή αντιοξειδωτικών ουσιών αμέσως μετά τη συγκομιδή ή με ψεκασμό των δέντρων λίγο πριν τη συγκομιδή. Η δράση των αντιοξειδωτικών που εμπλέκονται στην προστασία από Scald των μήλων σχετίζεται με την ικανότητά τους να μειώνουν την αυτοοξείδωση της α-farnesene σε CTs χωρίς να επηρεάζουν τη συγκέντρωση της α-farnesene στη φλούδα (Bauchot και John, 1996). Γι' αυτό το σκοπό έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς διάφορες χημικές ουσίες όπως το 1-MCP, διαζοκυκλοπενταδιένιο (diazocyclopentadiene, DACP), η αιθανόλη και κυρίως η Διφαινυλαμίνη (DPA).

Για την επίδραση του 1-MCP στη δράση του αιθυλενίου κατά την αποθήκευση του καρπού, έγινε εφαρμογή του σε μήλα ποικιλιών Granny Smith, Red Delicious και Fuji, σε συγκέντρωση 1 μL L<sup>-1</sup> για 12h στους 20 °C. Τα μήλα στη συνέχεια αποθηκεύτηκαν στους 0°C, ενώ ο ρυθμός αναπνοής και η παραγωγή του αιθυλενίου μειώθηκαν ακόμα και αρκετούς μήνες μετά την εφαρμογή (ακόμα και 6 μήνες μετά). Το 1-MCP εμπόδισε την παραγωγή α-farnesene και μείωσε τη συγκέντρωση των προϊόντων οξείδωσής του (Fan & Mattheis, 1999).

Σε μήλα Granny Smith έγινε εφαρμογή 1 μL L<sup>-1</sup> 1-MCP σε θερμοκρασία δωματίου για 12 ώρες. Έγινε στη συνέχεια σύγκριση της ποιότητας μήλων που αποθηκεύτηκαν για 4 και 6 μήνες υπό διαφορετικές συστάσεις ατμοσφαιρικού αέρα στην αποθήκευση, σε χαμηλές συγκεντρώσεις οξυγόνου (1.5, 1.0 and 0.7 kPa O<sub>2</sub>), και με εφαρμογή ή χωρίς DPA. Η εφαρμογή 1-MCP είχε ως αποτέλεσμα τη διατήρηση της σφριγηλότητας και της οξύτητας των καρπών σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με καρπούς στους οποίους δεν είχε γίνει εφαρμογή (Zanella, 2003).

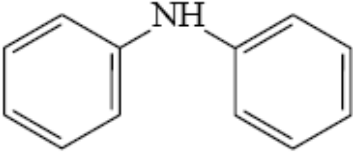
Μήλα Granny Smith εκτέθηκαν σε ατμούς αιθανόλης, στους 0 ή 20 °C. Για την αποφυγή επιμόλυνσης οι καρποί συσκευάστηκαν σε σακούλες πολυαιθυλενίου πάχους 0.05mm και ο ρυθμός προσθήκης της αιθανόλης ήταν 0, 0.25, 0.5 ή 1.0 g ανά καρπό σε

5 μικρά κύπελλα που περιείχαν 10g vermiculite. Στη συνέχεια, οι σακούλες σφραγίστηκαν και οι καρποί παρέμειναν στους 0 ή 20 °C για 4 μέρες πριν ξεκινήσει η μακροχρόνια αποθήκευση στους 0 °C. Το αποτέλεσμα ήταν η πλήρης εξάλειψη του επιφανειακού εγκαύματος σε 4 από τα 5 πειράματα που διενεργήθηκαν με προσθήκη 0.5 ή 1.0 g αιθανόλης ανά καρπό. Ακόμα, το επιφανειακό έγκαυμα περιορίστηκε σημαντικά ακόμα και με προσθήκη 0.25 g αιθανόλης ανά καρπό. Αντίθετα, το scald επηρέασε 90 ως 100% των καρπών στους οποίους δεν είχε γίνει εφαρμογή αιθανόλης και στα 5 πειράματα (Scott *et al*,1995).

Σε μια έρευνα (Gong & Tian, 1998), χρησιμοποιήθηκε ένας αναστολέας της δράσης του αιθυλενίου, Διαζοκυκλοπενταδιένιο (diazocyclopentadiene, DACP), για την εκτίμηση του ρόλου του αιθυλενίου στην ανάπτυξη scald σε μήλα Granny Smith. Οι καρποί προαποθηκεύτηκαν για 1 μήνα στους 0°C, έγινε εφαρμογή DACP και στη συνέχεια αποθηκεύτηκαν για 17 εβδομάδες στους 0°C. Η ανάλυση περιλάμβανε καταγραφή εμφάνισης scald, μέτρηση του  $\alpha$ -farnesene, παραγωγή αιθυλενίου, ρυθμό αναπνοής, σφριγηλότητα και περιεκτικότητα σε διαλυτά στερεά. Το DACP περιορίσε δραστικά την εμφάνιση επιφανειακού εγκαύματος, μειώνοντας τα επίπεδα του  $\alpha$ -farnesene.

## 1.2. Διφαινυλαμίνη

(diphenylamine, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N) (πηγή: IUCLID, 2000)

		
Μοριακό Βάρος	169.08	
Σημείο ζέσης	52.5 - 55.5 ° C	
Σημείο βρασμού	159 ° C	στις 122 hPa
	261 ° C	στις 400 hPa
	302 ° C	στις 1013 hPa
Σημείο αυτανάφλεξης	630 ° C	
Πυκνότητα	1.16 g/cm <sup>3</sup>	στους 20 ° C
Πίεση ατμών	0.000215 hPa	στους 20 ° C
	1.3 hPa	στους 108 ° C
Διαλυτότητα	0.04 g/l	στους 25 ° C
<b>Threshold Limit Value</b>	<b>10 mg/m<sup>3</sup></b>	
Βιοδιάσπαση	Ναι, αποδείχθηκε σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων	
Βιοσυσσώρευση (σε cyprinus carpio, περίοδος έκθεσης 56 ημέρες)		
	Συγκέντρωση	BCF
	0.01 mg/l	51-253
	0.1 mg/l	101-242
Αποδεκτή Ημερήσια Δόση (ADI)	0,02 mg/kg/day	
Εμφάνιση	Στη φυσική της κατάσταση στερεά, άχρωμη έως γκρίζα, μπορεί να παρατηρηθεί αποχρωματισμός κατά την επαφή με το ηλιακό φως	

Η διφαινυλαμίνη είναι ιδιαίτερα ενεργό συστατικό. Αυτό οφείλεται στο άτομο μίνης υδρογόνου, το οποίο μπορεί εύκολα να αντικατασταθεί. Για παράδειγμα, μπορεί να αντικατασταθεί από αλκαλικά μέταλλα (αντίδραση που χρησιμεύει στην ανίχνευση του καλίου). Ακόμα, τα μέταλλα (όπως το αργίλιο) είναι δυνατό να αντικαταστήσουν το άτομο υδρογόνου, σχηματίζοντας έτσι μεταλλική διφαινυλαμίνη. Υπάρχουν ακόμα

αρκετές οικογένειες παραγώγων που προκύπτουν από την αντικατάσταση του ατόμου υδρογόνου.

Η διφαινυλαμίνη έχει την ιδιότητα να δεσμεύει ενώσεις που παράγονται κατά τη μακρά αποθήκευση υλικών (π.χ. NO, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>), παρατείνοντας έτσι τη δυνατότητα αποθήκευσής τους. Ενόσω δρα σταθεροποιητικά, μετασχηματίζεται σε αζωτούχα παράγωγά της (μονο-, δι- και κυρίως τρινιτροδιφαινυλαμίνη). Ευρύτατη είναι επίσης η χρήση της για την πρόληψη μετασυλλεκτικών ασθενειών σε μήλα, αχλάδια και ροδάκινα. Επίσης, έχει τεκμηριωθεί η φυσική της παρουσία σε κρεμμύδια, σε φύλλα πράσινου και μαύρου τσαγιού αλλά και σε άλλα φυτά.

Η διφαινυλαμίνη αποτελεί βασικό και πρωτεύων συστατικό πολλών παραγώγων, όπως φαρμακευτικών ουσιών, βαφών, φωτογραφικών αναλωσίμων και άλλων, ενώ παράγεται ευρύτατα από την χημική βιομηχανία παγκοσμίως. Η διφαινυλαμίνη και τα παράγωγά της χρησιμοποιούνται συνήθως ως σταθεροποιητές σε εκρηκτικά που περιέχουν νιτροκυτταρίνη (nitrocellulose) και σε προωθητικές ουσίες για πύραυλους, στην αρωματοποιία και ως αντιοξειδωτικά στην βιομηχανία ελαστικών και ελαστομερών (Drzyzga, 2002).

Ενώ για την ανιλίνη (την απλούστερη πρωταρχική αρωματική αμίνη) υπάρχουν πολλές μελέτες για την τοξικότητα και την διασπασιμότητά της, η απλούστερη δευτερεύουσα αρωματική ανιλίνη, δηλαδή η διφαινυλαμίνη, προστέθηκε στην λίστα των κυριότερων ρυπαντών τη δεκαετία του '90. Ακόμα, παρ' όλη την ευρύτατη χρήση της στην αμυντική βιομηχανία, η διφαινυλαμίνη δεν συμπεριλαμβανόταν συνήθως στις υπό διερεύνηση ουσίες που μόλυναν πεδία βολής και άλλες περιοχές επιβαρημένες από πυρομαχικά (Drzyzga, 2002).

Μετά από πειράματα σε ζώα το ADI καθορίστηκε στα 0-0,08 mg kg<sup>-1</sup> ζώντος βάρους. Έχει αποδειχτεί ότι η DPA είναι ελαφρώς τοξική όταν εισέρχεται στον οργανισμό από το στόμα, το δέρμα και την αναπνοή και έχει καταταχθεί την τρίτη θέση τοξικότητας σε κατάταξη των 4 κατηγοριών. Για την ουσία αυτή δεν έχει ακόμα προσδιοριστεί το NOEL (No Observed Effect Level) αλλά ούτε το LOEF (Lowest Observed Effect Level). Όσον αφορά τη καρκινογένεση κατατάσσεται σαν «πιθανώς μη καρκινογόνο» με τάση να θεωρηθεί καρκινογόνο.

Η DPA είναι τοξική στην κατάποση, στην εισπνοή και στην επαφή με το δέρμα όπως προκύπτει από μελέτες τοξικότητας σε πειραματόζωα. Αναφέρεται ακόμα στη βιβλιογραφία ένα περιστατικό δηλητηρίασης εργατών στη Γαλλία, το οποίο οφειλόταν τόσο στην εισπνοή ατμών αλκοολικών διαλυμάτων DPA, όσο και στην δερματική

επαφή με αυτά τα διαλύματα. Τα συμπτώματα που αναφέρθηκαν ήταν ταχυκαρδία, υπέρταση, εκζέματα και προβλήματα στην ουροδόχο κύστη.

Λόγω βιοσυσώρευσης, οι επιπτώσεις της είναι αθροιστικές και πιθανόν μη αναστρέψιμες, ενώ υπάρχουν και κίνδυνοι που σχετίζονται με την αναπαραγωγή. Τα όργανα που επηρεάζονται κυρίως από την DPA είναι το συκώτι, τα νεφρά, το κεντρικό νευρικό σύστημα, η καρδιά, η ουροδόχος κύστη, οι πνεύμονες και ο θώρακας.

Κατά την εφαρμογή της είναι απαραίτητη η χρήση γαντιών και προστατευτικών ενδυμάτων. Αν η εφαρμογή γίνει σε μη εξαεριζόμενο χώρο, υποχρεωτική είναι η χρήση αναπνευστήρα. Πρέπει να αποφεύγεται η εισπνοή της ουσίας, της σκόνης που προκαλείται από την εφαρμογή της και των ατμών των διαλυμάτων της ουσίας. Αν υπάρξει εισπνοή της ουσίας, ο παθών πρέπει να μεταφερθεί αμέσως σε περιβάλλον με καθαρό αέρα και αν η δυσκολία στην αναπνοή παραμένει να του χορηγηθεί οξυγόνο.

Σε περίπτωση επαφής με το δέρμα συνιστάται το τακτικό ξέπλυμα, για 15 λεπτά τουλάχιστον και η απομάκρυνση των μολυσμένων ρούχων. Σε περίπτωση επαφής με τα μάτια, όπως και με τις περισσότερες ουσίες αυτού του είδους, απαιτείται καλό ξέπλυμα με φρέσκο νερό για 15 λεπτά, διαχωρίζοντας τις βλεφαρίδες με τα δάχτυλα και άμεση εξέταση από εξειδικευμένο οφθαλμίατρο. Ιατρική βοήθεια απαιτείται επίσης αν μετά τη χρήση της παρουσιασθεί ναυτία, ταχυκαρδία, κεφαλαλγία ή και απλή αδιαθεσία. Αν γίνει κατάποση της ουσίας δεν πρέπει να προκληθεί εμετός, άλλα να γίνει καλό ξέπλυμα της στοματικής κοιλότητας και στη συνέχεια πόση 2-4 ποτηριών γάλα ή νερό.

Η επεξεργασία των υπολειμμάτων της ουσίας και των δοχείων μέσα στα οποία φυλασσόταν πρέπει να γίνεται ως τοξικό υλικό και όχι ως απλό απόβλητο, ενώ πρέπει να αποτρέπεται η απόρριψή της στο περιβάλλον. Ιδανικά θα έπρεπε να αναμιγνύεται με ένα διαλύτη και να καίγεται σε χημικό αποτεφρωτή με μετακαυστήρα.

Η DPA είναι πολύ τοξική για τους υδρόβιους οργανισμούς και έχει πολλαπλές επιπτώσεις στα υδάτινα οικοσυστήματα. Έχει μετρηθεί και διαπιστωθεί η τοξικότητά της σε ψάρια, υδρόβιους οργανισμούς και μικροοργανισμούς, καθώς και στη θαλάσσια χλωρίδα (IUCLID, 2000).



### 1.2.1. Μεταβολισμός Διφαινυλαμίνης σε ζώα

Η μελέτη μεταβολισμού διφαινυλαμίνης (Wu, 1993) πραγματοποιήθηκε σε αρσενικά και θηλυκά ποντίκια, στα οποία χορηγήθηκε εφάπαξ δόση 5 mg/kg σ.β. (σωματικού βάρους) που ακολουθήθηκε από καθημερινές δόσεις. Η ουσία απορροφήθηκε από τον οργανισμό των ποντικών και στη συνέχεια εξήχθη μέσω των ούρων. Μετά από 168 ώρες, μόνο ένα ποσοστό 0.14-0.28% είχε παραμείνει στους ιστούς και τα όργανα των ποντικών, ενώ το ποσοστό που ανιχνεύτηκε στον εκπνεόμενο αέρα ήταν λιγότερο από 0.01%. Ανιχνεύτηκαν δε 12 διαφορετικοί μεταβολίτες της ουσίας.

Ακόμα, σε δύο γαλακτοπαραγωγές αίγες χορηγήθηκαν στοματικά και για 7 συνεχόμενες μέρες, κάψουλες της ουσίας μέσα στην τροφή τους σε περιεκτικότητα περίπου 0.046% του βάρους της τροφής. Από τις αίγες συλλεγόταν γάλα 2 φορές τη μέρα. Ποσοστό 97% της δόσης της συλλέχθηκε μέσω του γάλακτος και των ούρων. Τα επίπεδα της συγκέντρωσης στους ιστούς ήταν χαμηλά, άλλα πάντως υψηλότερα στο συκώτι και τα νεφρά απ' ότι στους μύες και το λίπος.

### 1.2.2. Μεταβολισμός Διφαινυλαμίνης σε φυτικούς ιστούς

Η μελέτη μεταβολισμού διφαινυλαμίνης (Kim-Kang, 1993, 1994a,b) πραγματοποιήθηκε σε 144 μήλα Red Delicious βάρους περίπου 200 γραμμαρίων έκαστο. Το υπόλειμμα που προέκυψε ήταν περίπου 50 mg/kg. Όλα τα μήλα, εκτός από 8 που χρησιμοποιήθηκαν για τις αρχικές μετρήσεις, αποθηκεύτηκαν στους  $0 \pm 2^\circ\text{C}$  με  $95 \pm 5\%$  σχετική υγρασία. Ο αέρας περνούσε διαμέσου των αποθηκών και στην έξοδο υπήρχε μια παγίδα για την κατακράτηση των πτητικών μεταβολιτών. Στην παγίδα βρέθηκαν πολύ μικρές ποσότητες, γεγονός που δείχνει την μικρή παραγωγή τέτοιων μεταβολιτών. Το μεγαλύτερο ποσοστό του υπολείμματος απορροφήθηκε από τη φλούδα μέσα σε 2 μέρες και στη συνέχεια μετανάστευσε μέσα στο μήλο, όπου μετά από 40 εβδομάδες υπήρχε το 32% του υπολείμματος.

Υπό συνθήκες ψυχρής αποθήκευσης, η αρχική ουσία μετατρέπεται σε μια σειρά υδροξυλιωμένων προϊόντων, όπως 2-υδροξυδιφαινυλαμίνη, 3-υδροξυδιφαινυλαμίνη, 2-υδροξυδιφαινυλαμίνη και διυδροξυδιφαινυλαμίνη. Οι μεταβολίτες αυτοί στη συνέχεια αλληλεπιδρούν με τη γλυκόζη και τους ολιγοσακχαρίτες του φρούτου. Πάραυτα, η DPA είναι το βασικό συστατικό του υπολείμματος στο φρούτο (Kim-Kang, 1993, 1994a,b).

### 1.2.3. Αερόβια απομείωση (dissipation) Διφαινυλαμίνης στο έδαφος

(Liu, 1993a) Στο πείραμα χρησιμοποιήθηκε έδαφος (pH 7.3) με σύσταση 45% χώμα, 36% φερτή ιλύς, 19% άχυρο και 0.6% οργανική ύλη. Το έδαφος εμβολιάστηκε με ποσότητα 10 mg/kg DPA υπό αερόβιες συνθήκες, για 12 μήνες σε σκοτάδι, στους 25°C και με σχετική υγρασία στο 75% της χωρητικότητας του εδάφους. Η DPA που ανιχνεύτηκε μειωνόταν δραματικά στα πρώτα στάδια, αλλά η μείωση αυτή μετριάστηκε στη συνέχεια. Τα προϊόντα της ήταν πολυμερικά και μη ταυτοποιήσιμα, ενώ η ανοργανοποίησή της ήταν πολύ αργή.

### 1.3. Τοξικότητα Χημικών Ουσιών

Τοξικότητα είναι η ικανότητα μιας χημικής ένωσης να προκαλεί εσωτερικές ή εξωτερικές διαταραχές στους οργανισμούς. Κίνδυνος τοξικότητας είναι η πιθανότητα να προκληθεί βλάβη από τη χρήση μιας χημικής ένωσης και είναι ανάλογος με τον τρόπο που χρησιμοποιείται η ουσία.

Προκειμένου να καθοριστεί η τοξικότητα των χημικών ουσιών χρησιμοποιούνται οι ακόλουθες έννοιες (Δημητρίου, 2000):

- Ελάχιστη θανατηφόρα δόση (MLD): η δόση (σε mg / Kg βάρους) που αν χορηγηθεί σε μια ομάδα πειραματόζων βάρους 1 Kg προκαλεί το θάνατο ενός πειραματόζου.
- Μέση θανατηφόρα δόση (LD<sub>50</sub>): η μοναδική δόση (σε mg / Kg βάρους πειραματόζου) που αναμένεται να προκαλέσει το θάνατο του 50 % των εκτεθέντων πειραματόζων.
- Μέση θανατηφόρα συγκέντρωση (LC<sub>50</sub>): η συγκέντρωση της ουσίας η οποία αναμένεται να προκαλέσει το θάνατο, κατά την έκθεση σε αυτή, του 50 % των εκτεθέντων πειραματόζων.
- Μέση τοξική δόση (TD<sub>50</sub>): η μέση δόση η οποία προκαλεί τοξικά φαινόμενα και ανεπιθύμητες ενέργειες στο 50 % των ελεγχόμενων ατόμων ή πειραματόζων.

### 1.3.1. Παράγοντες που επηρεάζουν την τοξικότητα

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την τοξικότητα μιας συγκεκριμένης ουσίας, θα μπορούσαν να χωριστούν σε τέσσερις μεγάλες κατηγορίες που αφορούν:

- Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της ουσίας
- Τις συνθήκες έκθεσης ή δηλητηρίασης (δοσολογία, οδός εισόδου στον οργανισμό, χρονική διάρκεια της έκθεσης).
- Τους ατομικούς παράγοντες (φύλο, ηλικία, βάρος του σώματος, διατροφή, φυσική κατάσταση).
- Τους περιβαλλοντικούς παράγοντες (μετεωρολογικοί παράμετροι, χημικοί παράγοντες) (Δημητρίου, 2000).

### 1.3.2. Επίδραση Τοξικών ουσιών

Η επίδραση των τοξικών ουσιών είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης της ουσίας στον εισπνεόμενο αέρα και της διάρκειας έκθεσης σε αυτήν. Προκειμένου να εκτιμηθεί η επίδραση των τοξικών ουσιών στον άνθρωπο λαμβάνονται υπόψη τόσο η τοξικότητά τους όσο και ο χρόνος έκθεσης σε αυτές και θεσπίστηκαν οι ακόλουθοι όροι, που θέτουν τις επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις στις οποίες μπορεί να εκτεθεί είτε ο εργαζόμενος είτε ο άνθρωπος γενικότερα στη διάρκεια των καθημερινών του δραστηριοτήτων (Δημητρίου, 2000):

- **Οριακή τιμή κατωφλίου έκθεσης (TLV: Threshold Limit Value).** Εκφράζει τη μέγιστη συγκέντρωση της ουσίας που μπορεί να επιτραπεί η έκθεση των εργαζομένων σε εργασιακό χώρο για διάρκεια 8 ωρών ημερησίως δηλαδή για 40 ώρες εβδομαδιαίως. Η τιμή της TLV εκφράζεται σε mg της ουσίας ανά m<sup>3</sup> αέρα. Αντίστοιχα υπάρχει όριο για την έκθεση του ανθρώπου εκτός εργασίας.
- **Οριακή συγκέντρωση μικρής διάρκειας (STEL: Short Threshold Limit Value).** Εκφράζει τη αποδεκτή συγκέντρωση της ουσίας στην οποία οι εργαζόμενοι μπορούν να εκτίθενται για 15 λεπτά εργασίας. Η τιμή της STEL εκφράζεται σε mg ουσίας.

Για την εκτίμηση της επικινδυνότητας μιας τοξικής ουσίας στην υγεία του ανθρώπου, εκτιμάται το επίπεδο έκθεσης (συγκέντρωση) στην ουσία αυτή σε σχέση με τη συγκέντρωση όπου παρατηρούνται (ή δεν παρατηρούνται) δυσμενείς επιδράσεις. Η

ουσία θεωρείται επικίνδυνη για τον ανθρώπινο οργανισμό όταν ο λόγος των παραπάνω συγκεντρώσεων είναι μεγαλύτερος από τη μονάδα:

$$\text{NOAEL} / \text{LOAEL} > 1$$

όπου:

- NOAEL: η συγκέντρωση όπου δεν παρατηρούνται δυσμενείς επιδράσεις (No Observed Adverse Effect Level Concentration)
- LOAEL: η χαμηλότερη συγκέντρωση όπου παρατηρούνται δυσμενείς επιδράσεις (Lowest Observed Adverse Effect Level Concentration)

Οι τιμές των NOAEL και LOAEL είναι χαρακτηριστικές για κάθε ουσία και προκύπτουν από τοξικολογικές δοκιμές. Οι δοκιμές αυτές γίνονται σε πειραματόζωα με μεθόδους που καθορίζονται από τις οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης [88/379/ΕΟΚ και 89/178/ΕΟΚ] και αφορούν την:

- υποοξεία τοξικότητα
- χρόνια τοξικότητα
- τοξικότητα στην αναπαραγωγή
- καρκινογένεση

Για κάθε ουσία καθορίζονται επίσης, τιμές των NOAEL και LOAEL που εκτιμώνται με βάση διαθέσιμες πληροφορίες και αφορούν είτε την οδό έκθεσης είτε το αποτέλεσμα της δράσης της ουσίας στην ανθρώπινη υγεία. Οι έννοιες αυτές παρουσιάζονται στη συνέχεια.

### Πίνακας 1.2.1 Μέθοδοι εκτίμησης της τοξικότητας χημικών ουσιών

<u>Τοξικότητα</u>	<u>Μέθοδος</u>
Οξεία τοξικότητα	Δοκιμή με χορήγηση δόσης. Στατιστικός υπολογισμός του LD <sub>50</sub> και LC <sub>50</sub>
Δερματική ερεθιστικότητα	Δοκιμή με τοποθέτηση ουσίας στην επιδερμίδα Ανθρώπινη εμπειρία
Ερεθιστικότητα οφθαλμού	Δοκιμή με ενστάλαξη της ουσίας στον οφθαλμό Ανθρώπινη εμπειρία
Ερεθιστικότητα αναπνευστικής οδού	Δοκιμή με χορήγηση δόσης, Ανθρώπινη εμπειρία

### 1.3.3. Απορρόφηση

Μια ουσία θεωρούμε ότι έχει απορροφηθεί από τον οργανισμό, όταν εισέρχεται στην κυκλοφορία του αίματος, μέσω της οποίας μπορεί να μεταφερθεί στους ιστούς και τα όργανα. Η απορρόφηση και η κατανομή της ουσίας στους ιστούς και τα όργανα του οργανισμού, εξαρτώνται από την ικανότητά της να διέρχεται μέσα από τις κυτταρικές μεμβράνες. Ο μηχανισμός εισόδου των ουσιών μέσα από τις μεμβράνες μπορεί να γίνεται με παθητική ή ενεργητική μεταφορά. Κατά την παθητική μεταφορά η ουσία διέρχεται μέσα από τους πόρους της κυτταρικής μεμβράνης. Κατά την ενεργητική μεταφορά η ουσία μεταφέρεται διαμέσου της μεμβράνης μέσω βιολογικών σχηματισμών (Δημητρίου, 2000).

### 1.3.4. Έκθεση

Ο Βαθμός Έκθεσης είναι ο συνδυαστικός κρίκος ανάμεσα στους ενδεχόμενους παράγοντες κινδύνου, όπως τα παρασιτοκτόνα, και στην πραγματική τους επίδραση στην ανθρώπινη υγεία. Ο υπολογισμός της έκθεσης έχει σχεδιαστεί ώστε να γίνεται υπό διαφορετικές συνθήκες χρήσης των επικίνδυνων ουσιών. Για να γίνει αυτό, απαιτείται η εκτίμηση της ποσότητας της επικίνδυνης ουσίας στην οποία εκτίθεται ο άνθρωπος, ο υπό έκθεση πληθυσμός και τα χαρακτηριστικά του (ηλικία, επάγγελμα, δραστηριότητες) καθώς και η διάρκεια και η συχνότητα της έκθεσης (CDPR, 2001).

Το πρώτο βήμα είναι η εξέταση των φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών της επικίνδυνης ουσίας. Αυτά περιλαμβάνουν τον χρόνο ημίσειας ζωής, τους μεταβολίτες και τα παράγωγά τους, τους τρόπους με τους οποίους μπορεί να γίνει έκθεση στην ουσία στον άνθρωπο (πχ δερματική επαφή, εισπνοή, κατάποση). Ακόμα, εξετάζονται οι δυνατές χρήσεις της ουσίας ώστε να ταυτοποιηθούν όλα τα μέρη στα οποία μπορεί να γίνει χρήση της (ενδοοικιακά, σε κήπους, σε καλλιέργειες) και ο τρόπος εφαρμογής της (εναέρια εφαρμογή, ψεκαστής πλάτης, ψεκαστής εδάφους). Γνωρίζοντας τα παραπάνω, οι ειδικοί μπορούν να σχηματίσουν σενάρια χρήσης και έκθεσης στη ουσία.

Το επόμενο βήμα είναι εξέταση των διαφορετικών μορφών που μπορεί να έχει η έκθεση στην ουσία, οι σημαντικότερες εκ των οποίων είναι η εισπνοή αέρα επιμολυσμένου με σωματίδια και νέφος της ουσίας, η επαφή με το δέρμα είτε άμεσα είτε μέσω του χόματος, των ρούχων ή των επιφανειών που έχει μολύνει, και η κατανάλωση τροφών και νερού με υπολείμματα της ουσίας. Για παράδειγμα, όσον αφορά στην έκθεση στην ουσία μέσω της τροφής εκτιμάται η τοξικότητα της ουσίας, η

ποσότητα αυτής που έχει παραμείνει σε ένα τρόφιμο (εσωτερικά ή εξωτερικά) και η ποσότητα αυτού του τροφίμου που θα καταναλωθεί.

Ανάλογα με τις ιδιότητες της ουσίας, κάποια από αυτές τις μορφές έκθεσης δύναται να μην θεωρείται σημαντική. Έτσι, κάποια ουσία μπορεί να μην είναι επικίνδυνη αν ψεκαστεί στο δέρμα, λόγω μη απορρόφησης της ουσίας από αυτό, άλλα να απορροφάται από τον οργανισμό μέσω του πόσιμου ύδατος. Άρα, η έκθεση στην υπό εξέταση ουσία δεν είναι ίδια με την ποσότητα της ουσίας που στην πραγματικότητα απορροφάται από τον ανθρώπινο οργανισμό. Η δεύτερη αυτή ποσότητα (ποσότητα που απορροφάται) είναι αυτή που καθορίζει τα όρια ασφαλείας άρα και τα απαραίτητα περιοριστικά μέτρα στην χρήση της.

Παραδοσιακά, η εκτίμηση του Βαθμού Έκθεσης γίνεται με χρήση μονοσήμαντων τιμών για τη συγκέντρωση της ουσίας, τη συχνότητα εφαρμογής και τον χρόνο της επαφής κάθε φορά. Είναι προτιμότερο όμως να δημιουργείται ένα στοχαστικό μοντέλο για αυτές τις παραμέτρους (π.χ. προσομοίωση Μόντε Κάρλο), το οποίο αποδίδει πιθανότητες να εμφανιστούν οι διάφορες αρνητικές επιπτώσεις της ουσίας.

Τώρα, όσον αφορά τη λήψη των δεδομένων που αφορούν στη συγκέντρωση της ουσίας, υπάρχουν διάφοροι τρόποι. Από τα ρούχα που φορούν οι εργαζόμενοι μετρώνται τα υπολείμματα της ουσίας και υπολογίζεται η δερματική επαφή με αυτή. Λαμβάνονται ακόμα δείγματα σίελου, ούρων και αίματος με σκοπό την εξέταση βιολογικών δεικτών που υποδεικνύουν την έκθεση στο παρασιτοκτόνο (CDPR, 2001).

### **1.3.5. Αποδεκτή Ημερήσια Ποσότητα (ADI)**

Για να εκτιμήσουμε τις επιπτώσεις στην υγεία από την κατάποση ενός συγκεκριμένου παρασιτοκτόνου ή άλλης χημικής ουσίας, πρέπει να καθορίσουμε την **Αποδεκτή Ημερήσια Ποσότητα (Acceptable Daily Intake, ADI)** της ουσίας που θεωρείται ασφαλής για επαναλαμβανόμενη έκθεση χωρίς να έχει αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία. Η Ποσότητα αυτή συνήθως βασίζεται σε δεδομένα που προέρχονται από τοξικολογικές μελέτες σε πειραματόζωα, στα οποία χορηγείται καθημερινά ποσότητα της ουσίας που ισοδυναμεί με την ποσότητα υπολειμμάτων της ουσίας που θα προσλάμβανε ένα άτομο καθημερινά μέσω τροφών.

Όταν καθορισθεί η ποσότητα που μπορούν να προσλάβουν τα πειραματόζωα χωρίς να προκληθούν επιπτώσεις στη υγεία τους, η ποσότητα αυτή μετατρέπεται στην ADI, διαιρώντας με έναν παράγοντα ασφαλείας (συνήθως της τάξης του 100), το οποίο

θεωρείται υπεραρκετό περιθώριο ασφαλείας. Ο παράγοντας αυτός συνίσταται από έναν παράγοντα που αφορά την προβολή των αποτελεσμάτων από τα πειραματόζωα στον άνθρωπο (συνήθως της τάξης του 10) και έναν παράγοντα που συμπεριλαμβάνει τις ατομικές διαφορές μέσα στον γενικό πληθυσμό (συνήθως της τάξης του 10). Περαιτέρω παράγοντες ασφαλείας μπορούν να προστεθούν για ειδικές ομάδες πληθυσμού (έμβρυα, ηλικιωμένους) ή αν συντρέχουν άλλοι λόγοι που επιβάλουν την αυστηροποίηση των ορίων για την συγκεκριμένη ουσία (Δημητρίου, 2000).

### 1.3.6. Τοξικά επίπεδα έκθεσης

Εδώ παρουσιάζονται οι ανώτατες αποδεκτές τιμές έκθεσης σε συγκεκριμένα γεωργικά φάρμακα για την ασφαλή έκθεση των εργαζομένων για οκτώ ώρες εργασίας (TLV). Η παρουσίαση της τοξικότητας γίνεται ανά ουσία και ανά κατηγορία γεωργικών φαρμάκων. Η επιλογή των ουσιών που παρουσιάζονται βασίστηκε στη συχνότητα χρήσης τους στον ελληνικό χώρο (Δημητρίου, 2000).

**Πίνακας 1.3.1** Τοξικά επίπεδα (TLV) για ουσίες της κατηγορίας των Εντομοκτόνων

<b><u>Οργανοφωσφορικά</u></b>		
Azinphosethyl	Gusathion A	0.2
Azinphos methyl	Gyzathion M	0.2
Chlorpyrifos	Dursban	0.2
Demeton	Systox	0.1
Diazinon	Basudin	0.1
Dichlorvos	DDVP	1
Disulfoton	Disyston	0.1
Ethion	Ethion	0.4
Fonofos	Dyfonate	0.1
Malathion	Malathion	10
Methamidophos	Tamaron, Monitor	10
Mevinphos	Phosdrin	0.01
Monocrotophos	Azodrin	0.25
Parathion methyl	Folidol	0.2
<b><u>Καρβαμιδικά</u></b>		
Carbofuran	Furadan	0.1
Carbaryl	Sevin	5
Methomyl	Lannate	2.5
Propoxur	Baygon	0.5
<b><u>Χλωριωμένα</u></b>		
Aldrin	Aldrex	0.25
Chordane	Octachlor	0.5
DDT	DDT	0.5
Dieldrin	Octalox	0.25

Endosulfan	Thiodan	0.1
Endrin	Endrex	0.1
Heptachlor	Drinox	0.5
Lindane	Gammexane	0.5
Methoxychlor	Marriate	10

**Πίνακας 1.3.2** Τοξικά επίπεδα για ουσίες της κατηγορίας των ζιζανιοκτόνων

Ουσία	Εμπορική ονομασία	TLV (mg/m <sup>3</sup> )
<b><u>Διπυριδύλια</u></b>		
Diquat		0.5
Paraquat		0.1
<b><u>Παράγωγα της ουρίας</u></b>		
Diuron		10
Linuron		5
<b><u>Τριαζίνες</u></b>		
Atrazine	Gesaprim, Primatol	5
Prometryn		
Propazine		
Simazine		
<b><u>Φαινοξυαλκανοϊκά οξέα</u></b>		
2,4 D	Desormove	10
2,4,5-T		10

**Πίνακας 1.3.3** Τοξικά επίπεδα για τις ουσίες της κατηγορίας των μυοκτόνων

Ουσία	Εμπορική ονομασία	TLV (mg/m <sup>3</sup> )
ANTU		0.01
Φθοριοξεϊκά παράγωγα		0.3
Παράγωγα κουμαρίνης (warfarin)	Rodex	0.1

**Πίνακας 1.3.4** Τοξικά επίπεδα για τις ουσίες της κατηγορίας των μυκητοκτόνων

Ουσία	Εμπορική ονομασία	TLV (mg/m <sup>3</sup> )
<b><u>Διθειοκαρβαμιδικά</u></b>		
Thiram	Pomarsol	5
Zineb	Zineb, Dithane	
Ziram	Milbam	
<b><u>Αζωτούχα</u></b>		
Captaphol	Diofalatan	0.1
Captan	Orthocide	5
Folpet	Phaltan	
<b><u>Λοιπά</u></b>		
Benomyl		10
Διθειάνθρακας		1



## **1.4. Μέθοδοι δειγματοληψίας αερίων περιβαλλοντικών δειγμάτων και παραλαβή των ουσιών για ανάλυση και προσδιορισμό υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων**

Με τον όρο περιβαλλοντικά δείγματα περιγράφονται στερεά, υγρά και αέρια υποστρώματα όπως χώμα, ιζήματα, νερό, φυτικός ιστός, οργανισμοί, εσωτερικός ή εξωτερικός ή ατμοσφαιρικός αέρας.

Η ευρεία χρήση φυτοπροστατευτικών προϊόντων στην αγροτική κοινότητα, έχει αυξήσει δραματικά τον κίνδυνο πιθανής βλάβης στην ανθρώπινη υγεία. Για τον λόγο αυτό κρίνεται απαραίτητη η ανάπτυξη γρήγορων και αποτελεσματικών μεθόδων ανίχνευσης υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε διάφορα υποστρώματα. Αν και οι περισσότερες μέθοδοι που αναπτύχθηκαν μέχρι σήμερα επικεντρώνονται σε προϊόντα φυτικής προέλευσης και σε νερό, η κατά κόρον χρήση φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε κλειστούς χώρους όπως θερμοκήπια, για τον έλεγχο εχθρών και ασθενειών των φυτών, έκανε επιτακτική την ανάγκη κατάλληλων μεθόδων ανάπτυξης και σε δείγματα αέρα, αφού οι εργαζόμενοι έρχονται σε επαφή με τέτοιες ουσίες ή εκτίθενται σε αυτές μέσω της αναπνευστικής οδού. Προκειμένου να εκτιμηθεί η έκθεση αυτή, είναι απαραίτητες αποτελεσματικές, αξιόπιστες και ευαίσθητες μέθοδοι δειγματοληψίας και ανάλυσης.

### **1.4.1. Δειγματοληψία**

Συγκριτικά με τα άλλα υποστρώματα, στα αέρια δείγματα η διαδικασία της δειγματοληψίας χρήζει ιδιαίτερης σημασίας και προσοχής, αφού πρέπει αφενός να συλλεχθεί στην παγίδα κατάλληλος όγκος αέρα ώστε να είναι ανιχνεύσιμες οι προς ανάλυση ουσίες και αφετέρου να γίνει προσυγκέντρωση των ουσιών με κατάλληλες τεχνικές. Επίσης πρέπει να αποφευχθούν αλλαγές στο δείγμα μέχρι την ανάλυση, αφού στο στάδιο αυτό επιτυγχάνεται και μια εκχύλιση των αναλυτών σε πρώτη φάση ή και προσυγκέντρωση των προς ανάλυση ουσιών αν στην μέθοδο χρησιμοποιηθεί στερεό προσροφητικό.

#### **1.4.1.1. Μέθοδοι δειγματοληψίας στον αέρα**

Η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος σήμερα είναι η **παγίδευση** των προς ανάλυση ουσιών σε **στερεό προσροφητικό (sorbent)**, το οποίο βρίσκεται πακτωμένο

σε σωλήνα, κατά τη διέλευση του αέρα μέσα από αυτό. Το φυσίγγιο προσαρμόζεται σε μια αντλία απορρόφησης αέρα. Η μέθοδος αυτή πλεονεκτεί στην απλότητα, στο σχετικά χαμηλό της κόστος και στην καλή εκλεκτικότητα που την χαρακτηρίζει, για τον λόγο ότι προσφέρει το δικαίωμα επιλογής κατάλληλου προσροφητικού, ανάλογα με τις ιδιότητες των προς ανάλυση ουσιών. Από μια πληθώρα στερεών προσροφητικών μέσων που υπάρχουν, μερικά από τα πιο κοινώς χρησιμοποιούμενα είναι τα XAD-2, XAD-4, Supelpack-2, Florisil Tenax και C-18. Εντούτοις, παρουσιάζονται απώλειες σε μικρού μοριακού βάρους ουσίες λόγω υπέρβασης του όγκου διαφυγής, χαρακτηρίζεται από χαμηλή αποτελεσματικότητα για μεγάλου μοριακού βάρους ουσίες και είναι πιθανή η ύπαρξη αντιδράσεων των προσροφητικών υλικών με τους αναλύτες. (Tsiropoulos et al., 2006)

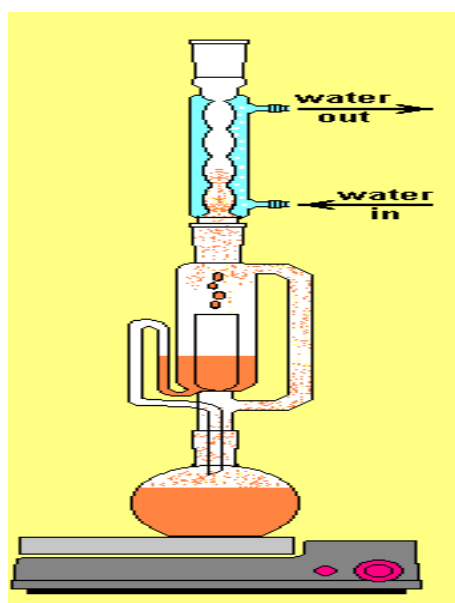
Αντί του στερεού προσροφητικού, μπορεί να πραγματοποιηθεί **παγίδευση σε υγρό διάλυμα** (π.χ. αιθανόλη) όπου και επιτυγχάνεται καλή προσυγκέντρωση των αναλυτών απορροφώντας μικρό όγκο αέρα. Η μέθοδος αυτή είναι κατάλληλη για ουσίες μικρής έως και μέτριας πτητικότητας (αλδεΐδες, οργανικά οξέα, ισοκυάνες κ.λ.π.), ώστε να αποφευχθούν απώλειες λόγω εξάτμισης ή πτητικοποίησης. Παράλληλα, απαιτείται η χρήση διαλύτη χαμηλής πτητικότητας.

Μια άλλη μέθοδος που εφαρμόζεται και είναι κατάλληλη για την παγίδευση και των πιο πτητικών μορίων, είναι η παγίδευση εν ψυχρώ όπου το δείγμα αέρα διέρχεται από σωλήνα άδειο ή πληρωμένο με προσροφητικό, ο οποίος ψύχεται συνήθως με υγρό άζωτο (N) στους 0°C έως και -80°C. Στη μέθοδο αυτή μπορεί να εφαρμόζεται κρυογενική παγίδευση με φαινόμενο Peltier ή υγρό N στην κορυφή της στήλης. Μετά την εκρόφιση ακολουθεί καθαρισμός του σωλήνα παγίδευσης και ενεργοποίησή του στους 300°C με ροή ηλίου, για νέα χρήση. Όμως ούτε η μέθοδος αυτή συνίσταται για μεγάλου μοριακού βάρους ουσίες. (<http://www.iupac.org/publications/pac/1988/pdf/6009x1437.pdf>)

#### **1.4.2. Παραλαβή αναλυτών από στερεό προσροφητικό**

Το στάδιο αυτό αποσκοπεί στην εξαγωγή των προς ανάλυση ουσιών από το στερεό προσροφητικό στο οποίο βρίσκονται προσκολλημένες και μεταφορά τους σε μια άλλη φάση συνήθως με τη μορφή διαλύματος ή και σε αέρια κατάσταση όταν ακολουθείται απευθείας εισαγωγή στη χρωματογραφική στήλη.

Κλασική μέθοδος απομόνωσης των αναλυτών που χρησιμοποιείται συνήθως όταν αυτοί βρίσκονται σε υγρά υποστρώματα αλλά και σε στερεά προσροφητικά, είναι η **εκχύλιση με Soxhlet**. Η μέθοδος αυτή είναι ένα σύστημα συνεχών διαδοχικών εκχυλίσεων. Αυτό επιτυγχάνεται με μια συσκευή στην οποία ο διαλύτης ακολουθεί μια κυκλική ροή και περνώντας διαδοχικά από την αέρια φάση στην υγρή, διέρχεται συνεχώς από το sorbent ή το υγρό δείγμα. Όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα, η βάση της συσκευής, όπου βρίσκεται ο διαλύτης, έρχεται σε επαφή με μια πηγή θερμότητας ώστε να προκαλείται εξάτμιση του διαλύτη, του οποίου τα μόρια ανυψώνονται και διερχόμενα μέσα από σωλήνα φτάνουν στην κορυφή της συσκευής όπου υπάρχει σύστημα ψύξης και διαδοχικά τα υγροποιεί. Ο διαλύτης, σε υγρή πλέον μορφή, ακολουθεί καθοδική πορεία και διέρχεται από το στερεό προσροφητικό, το οποίο είναι τοποθετημένο κάτω από το σύστημα ψύξης, συμπαρασύροντας τους αναλύτες και καταλήγοντας στην αρχική φιάλη στην βάση της συσκευής, ακολουθεί την ίδια διαδικασία.



**Εικόνα 1.4.1** Συσκευή Soxhlet

Αν και χαρακτηρίζεται από μεγάλη αποτελεσματικότητα λόγω των μειονεκτημάτων που παρουσιάζει η μέθοδος αυτή που αφορούν τις απαιτήσεις σε πολλά σκεύη και υλικά, σε μεγάλους όγκους οργανικών διαλυτών και στο χρόνο που απαιτείται για να ολοκληρωθεί η διαδικασία, η μέθοδος αυτή δεν χρησιμοποιείται συχνά σήμερα και έχει αντικατασταθεί από άλλες απλούστερες ([http://www.cyberlipid.org/extract/extr\\_0010.htm](http://www.cyberlipid.org/extract/extr_0010.htm)).

Μια μέθοδος απλή, εύκολη και γρήγορη που χαρακτηρίζεται από καλές ανακτήσεις των αναλυτών και εφαρμόζεται ευρέως σήμερα στην ανάλυση υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών ουσιών, είναι η **εκχύλιση με διαλύτες με ανακίνηση**. Στη μέθοδο αυτή, τα στερεά προσροφητικά υλικά αφαιρούνται από τους σωλήνες και μεταφέρονται σε φιαλίδια όπου προστίθεται μικρός όγκος διαλύτη, σφραγίζονται με καπάκια και ανακινούνται για σχετικά μικρό χρονικό διάστημα (περίπου 20 min.) με τη βοήθεια ηλεκτρικού shaker. Έτσι, επιτυγχάνεται αποδέσμευση των αναλυτών από τη στερεά φάση και μεταφορά τους στο διάλυμα του διαλύτη. Συνήθως ακολουθεί φυγοκέντριση ώστε η στερεά φάση να κατακάτσει στον πυθμένα της φιάλης και να επιτευχθεί διαύγαση του μίγματος και παραλαβή του υπερκείμενου τμήματος για περαιτέρω προετοιμασία αν χρειάζεται ή για εισαγωγή στο χρωματογραφικό σύστημα.

Σε μια προσπάθεια ελαχιστοποίησης ή απαλοιφής του όγκου των διαλυτών καθώς και του χρόνου προετοιμασίας του δείγματος, τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί μια μέθοδος προκειμένου να παραληφθούν οι αναλύτες από το στερεό προσροφητικό, με θερμική εκρόφηση. Στη μέθοδο της θερμοεκρόφησης ο σωλήνας που περιέχει το προσροφητικό συνδέεται απευθείας με τον εισαγωγέα του χρωματογράφου και η εκρόφηση επιτυγχάνεται με ταχεία θέρμανση του σωλήνα, όπου τα προσροφημένα μόρια στο προσροφητικό αεριοποιούνται, εκροφούνται και συμπαρασύρονται από το φέρον αέριο στη χρωματογραφική στήλη για ανάλυση. Πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι ότι μπορεί εύκολα να αυτοματοποιηθεί και ότι το προσωπικό του εργαστηρίου δεν εκτίθεται σε επικίνδυνους πολλές φορές διαλύτες. (<http://www.sisweb.com/art/pdf/td5brochure.pdf> )

Το επόμενο στάδιο που ακολουθεί στην ανάλυση υπολειμμάτων είναι η εισαγωγή στο χρωματογραφικό σύστημα ή μια περαιτέρω επεξεργασία και εκχύλιση του δείγματος που αποσκοπεί στον καθαρισμό του από άλλες ουσίες, που παρεμποδίζουν την ανάλυση των μορίων στόχων ή δύνανται να καταστρέψουν το χρωματογραφικό σύστημα, ή στην συμπύκνωση ώστε να μειωθεί ο όγκος της οργανικής φάσης και πολλές φορές να αλλάξει ο διαλύτης.

## 1.5. Νομοθεσία Διαχείρισης Επιβλαβών Ουσιών

### 1.5.1. Νόμοι και διατάγματα που αφορούν επιβλαβείς ουσίες

Εθνικοί και κοινοτικοί νόμοι και διατάγματα επιβάλλουν στους παρασκευαστές και τους διακινητές επιβλαβών ουσιών καθώς και στους εργοδότες, την υποχρέωση να προστατεύουν τους εργαζόμενους από τους κίνδυνους που συνδέονται με την χρήση των ουσιών αυτών στο χώρο εργασίας. Μια μορφή αυτής της υποχρέωσης είναι η παροχή εκ μέρους των παρασκευαστών Φυλλαδίων με Πληροφορίες για την Ασφάλεια από τα Χημικά (Chemical Safety Data Sheets, CSDS). Οι εργοδότες με τη σειρά τους πρέπει να κοινοποιούν αυτές τις πληροφορίες στους εργαζόμενούς τους και να λαμβάνουν τα μέτρα που απορρέουν από τον βαθμό επικινδυνότητας της κάθε ουσίας (ILO, 2000).

### 1.5.2. Μέτρα ελέγχου για επικίνδυνα για την υγεία χημικά

Οι εργαζόμενοι θα πρέπει να προστατεύονται από τον κίνδυνο ασθένειας ή τραυματισμού που προκύπτουν από τη χρήση χημικών ουσιών στο χώρο εργασίας. Συγκεντρωτικά, τα απαραίτητα μέτρα εμπίπτουν στις ακόλουθες κατηγορίες:

1. Ορθή σχεδίαση των εγκαταστάσεων, που περιλαμβάνει διαχωρισμό των επικίνδυνων διαδικασιών από τις υπόλοιπες, ελαχιστοποίηση παραγωγής σκόνης/καπνού από τα επικίνδυνα υλικά, επαρκή εξαερισμό
2. Ασφαλείς εργασιακές πρακτικές, με περιορισμό των εργατών που εκτίθενται στις ουσίες και αποκλεισμό των υπολοίπων, χρονική ελαχιστοποίηση της έκθεσης, καθαρισμό των χώρων και των επιφανειών, παροχή μέσων για την ασφαλή αποθήκευση και απόρριψη των επικίνδυνων χημικών
3. Προσωπική προστασία, με χρήση προστατευτικής σήμανσης και προειδοποιήσεων, ρουχισμό προστασίας και περιορισμού της έκθεσης, εγκαταστάσεις καθαρισμού και αποθήκευσης του ρουχισμού καθώς και ύπαρξη σχεδίου ενεργειών σε περίπτωση έκτακτης ανάγκης.

Ένα από τα θέματα που άπτονται της αγροτικής παραγωγής και αποθήκευσης των αγροτικών προϊόντων είναι αυτό του εξαερισμού των εγκαταστάσεων. Σκοπός σε αυτή την περίπτωση θα έπρεπε να είναι το φιλτράρισμα του αέρα ώστε να περιορίζεται το

επίπεδο των επικίνδυνων ουσιών σε αυτό (ώστε να ελαχιστοποιείται η έκθεση των εργαζομένων στις ουσίες αυτές μέσω της αναπνοής). Αν ο αέρας ανακυκλώνεται, απαιτείται η ύπαρξη μεθόδων αποτελεσματικής απομάκρυνσης των σωματιδίων της επικίνδυνης ουσίας από αυτόν. Η δυνατότητα του συστήματος θα πρέπει να καλύπτει τις εκπεμπόμενες ποσότητες, ενώ η λειτουργία του θα πρέπει να ελέγχεται συστηματικά.

Όσον αφορά στον ατομικό αναπνευστικό εξοπλισμό, αυτός θα πρέπει να χρησιμοποιείται σε συνάρτηση με τις χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στο χώρο εργασίας, καθώς η κάθε συσκευή έχει σχεδιαστεί να φιλτράρει τον εισπνεόμενο αέρα από διαφορετικές ουσίες. Ο σχεδιασμός των συσκευών αυτών θα πρέπει να ελέγχεται και να πιστοποιείται, ενώ η χρήση τους είναι συμπληρωματική και όχι σε αντικατάσταση της ορθής σχεδίασης των εγκαταστάσεων και των εργασιακών πρακτικών. Απαραίτητος, όπως και για κάθε εξοπλισμό προστασίας, είναι ο καθαρισμός της αναπνευστικής συσκευής μετά το πέρας της εργασίας, η έγκαιρη αντικατάσταση των αναλωσίμων φίλτρων (όπου υπάρχουν) (ILO, 2000).

### **1.5.3. Μέτρα ελέγχου στη Γεωργία**

Στη γεωργία, οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες ουσίες είναι λιπάσματα και παρασιτοκτόνα. Σε γενικές γραμμές, οι νόμοι που διέπουν τη χρήση τους περιλαμβάνουν τα εξής (ILO, 2000):

- Απαγορεύουν τη χρήση συγκεκριμένων παρασιτοκτόνων (τις περισσότερες φορές η λίστα με τις απαγορευμένες ουσίες είναι ενσωματωμένη στη νομοθεσία) ή επιβάλουν την έκδοση πιστοποιητικού.
- Ορίζουν τις συνθήκες αποθήκευσης, μεταφοράς, ανάμιξης και εφαρμογής των παρασιτοκτόνων
- Περιορίζουν το ωράριο εργασίας αυτών που ασχολούνται με την ανάμιξη και την εφαρμογή τους
- Ορίζουν τον εξοπλισμό και τη ένδυση ασφαλείας που πρέπει να φέρουν οι εργαζόμενοι
- Καταδεικνύουν τα προειδοποιητικά και απαγορευτικά σήματα που πρέπει να αναρτώνται στους χώρους εργασίας ή επί των συσκευασιών των

παρασιτοκτόνων, καθώς και τα σήματα που πρέπει να προειδοποιούν τους διερχόμενους όταν γίνεται εφαρμογή παρασιτοκτόνων σε αγρούς.

- Ρυθμίζουν την απόρριψη των συσκευασιών και των δοχείων μέσα στα οποία μεταφέρθηκαν και αποθηκεύτηκαν τα παρασιτοκτόνα, καθώς και την ασφαλή διάθεση τυχόν υπολειμμάτων αυτών

Η εφαρμογή κανονισμών Υγιεινής και Ασφάλειας είναι δυσκολότερη στην Γεωργία απ' ότι στη βιομηχανία, για τους εξής λόγους:

- Η πλειοψηφία των εργασιών γίνεται σε εξωτερικούς χώρους, αφήνοντας έτσι τους εργαζόμενους εκτεθειμένους στις κλιματικές συνθήκες
- Ο ίδιος εργαζόμενος είναι υποχρεωμένος να κάνει πολλές διαφορετικές δραστηριότητες, πολλές από τις οποίες είναι επίπονες και πολύωρες
- Οι παραγωγοί έρχονται σε επαφή με φυτά και ζώα, καθίστανται έτσι ευάλωτοι σε τσιμπήματα, δαγκώματα, δηλητηριάσεις, παρασιτικές ασθένειες, αλλεργίες και τοξικότητα
- Η χρήση χημικών προϊόντων είναι πολύ έντονη

Αρκετές εκατοντάδες χιλιάδες χημικές ουσίες και σκευάσματα χρησιμοποιούνται παγκοσμίως, πολλές από τις οποίες είναι επιβλαβείς για την ανθρώπινη υγεία. Λόγω του ρυθμού με τον οποίο εμφανίζονται, είναι πολύ δύσκολο να καθορισθούν επακριβώς και έγκαιρα οι κίνδυνοι που περικλείουν. Για παράδειγμα, το 1991, το 99% των κρουσμάτων δηλητηρίασης από παρασιτοκτόνα παγκοσμίως εμφανίστηκαν στις αναπτυσσόμενες χώρες, στις οποίες όμως χρησιμοποιούνταν μόνο το 20% της ποσότητας παρασιτοκτόνων, δείχνοντας έτσι τα προβλήματα που δημιουργεί η πλημμυρική ενημέρωση των εμπλεκόμενων στη χρήση τους.

Ο τρόπος εφαρμογής έχει σημαντικό αντίκτυπο στον βαθμό επικινδυνότητας. Για παράδειγμα, εργάτες με συσκευές ψεκασμού πλάτης είναι πολύ κοντά στην πηγή εκπομπής των παρασιτοκτόνων, με αποτέλεσμα με μια ξαφνική αλλαγή της κατεύθυνσης του ανέμου να βρεθούν στη φορά εκπομπής της ουσίας και να την εισπνεύσουν, ενώ αν υπάρχει διαρροή στον εξοπλισμό τους η ρέουσα ποσότητα έρχεται σε άμεση επαφή με το δέρμα τους. Ακόμα, ο ψεκασμός σε μη επαρκώς εξαεριζόμενους χώρους, όπως θερμοκήπια κι αποθήκες, εκθέτει τους εργάτες σε μεγάλες ποσότητες της ουσίας, τόσο λόγω της εισπνοής αέρα όσο και λόγω της επικάλυψης της ουσίας στο δέρμα τους. Ο ψεκασμός από αέρος, πέραν των προφανών

κινδύνων για αυτούς που θα βρεθούν στην πορεία του εκνεφώματος της ουσίας, στον γενικό πληθυσμό, σε εκτεθειμένα τρόφιμα και στο περιβάλλον συνολικά, ελλοχεύει κινδύνους και για τον ίδιο τον πιλότο του αεροσκάφους (ILO, 2000).

## **1.6. Ποιότητα ατμόσφαιρας σε εσωτερικούς χώρους**

Η ποιότητα της ατμόσφαιρας στους εσωτερικούς χώρους (εργασίας και οικιακούς) αποκτά μεγάλη σημασία στις ανεπτυγμένες χώρες όπου ο χρόνος που καταναλώνεται σε κλειστούς χώρους είναι πολύ μεγάλος. Συγκεκριμένα, ο καπνός του τσιγάρου αποτελεί σοβαρό κίνδυνο για την υγεία, ιδιαίτερα των μικρών παιδιών. Ακόμα, οι επιπτώσεις των πτητικών μικροσωματιδίων στη νοσηρότητα και τη θνησιμότητα έχουν τεκμηριωθεί από σειρά επιδημιολογικών μελετών, ειδικά σε σχέση με τις επιπτώσεις τους στην καρδιά και τη λειτουργία των πνεύμονες.

Η ολοένα αυξανόμενη εμφάνιση αλλεργιών καθιστά τα αλλεργιογόνα ευρύτερης σημασίας κινδύνους για την υγεία. Ο αριθμός τους είναι πολύ μεγάλος, και το γεγονός ότι είναι πανταχού παρόντα επιβάλλει συνεχή έρευνα πρώτης προτεραιότητας. Επιπρόσθετα, η μούχλα και οι ενδοτοξίνες, αν και μη αλλεργιογόνες, έχουν ενδεχομένως σημαντικό ρόλο στην εμφάνιση ασθενειών ή στην επιδείνωσή τους.

Αυξημένη είναι και η έρευνα γύρω από τους Πολυκυκλικούς Αρωματικούς Υδρογονάνθρακες (PAH) λόγω της διαπιστωμένης τοξικότητάς τους. Σχετικά χαμηλού κινδύνου είναι η έκθεση σε NO<sub>2</sub> και σε πτητικές οργανικές ενώσεις, ενώ η φορμαλδεΰδη που χρησιμοποιείται σε πολλά σκευάσματα σε οικιακό επίπεδο δεν προκαλεί σοβαρή ανησυχία, αν βέβαια τα επίπεδά της παραμείνουν ως έχουν.

Πολύ μικρή είναι η έρευνα γύρω από τις συνεργίες και την αθροιστικότητα μεταξύ των διάφορων ρύπων καθώς και για τους ατμοσφαιρικούς ρύπους σε σχολεία, νοσοκομεία και άλλους χώρους υψηλής πληθυσμιακής συγκέντρωσης.

### **1.6.1. Ποιότητα ατμόσφαιρας σε εσωτερικούς επαγγελματικούς χώρους**

Λόγω της ιδιαίτερης σημασίας της ποιότητας της ατμόσφαιρας, αρκετές έρευνες έχουν διεξαχθεί σε χώρους εργασίας σε σχέση με συγκεκριμένες ουσίες (Phoon, 1997). Μια έρευνα ευρείας κλίμακας που έγινε στη Σιγκαπούρη και περιελάμβανε 57 κλιματιζόμενα γραφεία κατέληξε στο συμπέρασμα ότι υπάρχουν πιθανοί κίνδυνοι



χρόνιων επιπτώσεων στην υγεία από την μακρόχρονη έκθεση στη φορμαλδεΐδη. Επίσης η χρήση του κλιματισμού δύναται να επιδεινώσει τα προβλήματα υγείας που σχετίζονται με την ποιότητα του αέρα σε κλειστούς χώρους εργασίας καθώς στο 45% των περιπτώσεων οι μετρήσεις ήταν πάνω από τα καθορισμένα όρια για επαγγελματική έκθεση. Ακόμα, στο 60% των γραφείων τα επίπεδα του CO<sub>2</sub> ξεπερνούσαν τα 800 ppm. Από τους 669 εργαζόμενους που ερωτήθηκαν, το 42% ένιωθε ότι ο χώρος εργασίας τους ήταν πολύ κρύος.

Στις Φιλιππίνες, σε ερευνητικές εργασίες που έγιναν χρησιμοποιώντας τα πρωτόκολλα του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας, μετρήθηκε η έκθεση σε methyl parathion και monocryptos. Η δυνητική έκθεση άλλα και η πραγματική δερματική έκθεση καθορίστηκαν χρησιμοποιώντας τμήματα ρουχισμού και δερματικά επιθέματα για να μετρήσουν τη συγκέντρωση των παρασιτοκτόνων. Τα χέρια των εργαζομένων βρέθηκε ότι είχαν τη μεγαλύτερη προοπτική για δερματική επιβάρυνση και μετέπειτα εισροή της ουσίας στον οργανισμό, ενώ σημαντική ήταν και η επιβάρυνση στην περιοχή της πλάτης και στις γάμπες. Ως προς τις δραστηριότητες, αυτές που σχετίζονταν με την ανάμειξη και τη μεταφορά των παρασιτοκτόνων εμπειρείχαν και το μεγαλύτερο κίνδυνο ρύπανσης.

Στην ίδια έρευνα εκτιμήθηκε και η αποτελεσματικότητα του προστατευτικού ρουχισμού. Μία ομάδα ψεκαστών φορούσε πλαστικά γιλέκα, πλαστικά γάντια και πλαστικά επιπόδια, ενώ η ομάδα ελέγχου φορούσε τα ίδια ρούχα χωρίς τα πλαστικά προστατευτικά. Κατά την εφαρμογή του methyl parathion, τα επίπεδα των υπολειμμάτων ήταν χαμηλότερα στην ομάδα που φορούσε τα πλαστικά προστατευτικά. Κατά την εφαρμογή του monocryptos, δεν μπορούσαν να εξαχθούν σαφή συμπεράσματα, άλλα αναφέρθηκαν προβλήματα με τον προστατευτικό ρουχισμό που αφορούσαν στην αίσθηση θερμότητας που προκαλούσαν καθώς και στη ευκολία με την οποία σκίζόταν τα πλαστικά γάντια (Phoon, 1997).

### **1.6.2. Ποιότητα ατμόσφαιρας σε εσωτερικούς μη επαγγελματικούς χώρους**

Η οικιακή χρήση παρασιτοκτόνων σε κήπους και σε σπίτια δεν προκαλεί υψηλά επίπεδα ανθρώπινης έκθεσης στις χρησιμοποιούμενες ουσίες. Η έκθεση αυτή προκαλείται από ακούσια επαφή με τα υπολείμματα της ουσίας (από αέρος, από το νερό, από οικιακές επιφάνειες και από τρόφιμα), επαφή που προκαλεί την απορρόφηση, διανομή, μεταβολισμό και τελικά την αποβολή της ουσίας από τα ούρα,

τα κόπρανα, τον ιδρώτα και την αναπνοή μικρών τμημάτων της ουσίας και των μεταβολιτών της. Η διαδικασία αυτή είναι φυσική άμυνα του οργανισμού απέναντι στην συσσώρευση τοξικών ποσοτήτων φυσικών και χημικών ουσιών στον οργανισμό.

Για να εκτιμήσουμε αποτελεσματικά τον κίνδυνο που από την εφαρμογή παρασιτοκτόνων, πρέπει να υπολογίσουμε βέλτιστα την έκθεση που προκύπτει από την εφαρμογή (Krieger, 1998). Οι μέθοδοι επιτήρησης του εσωτερικού αέρα και των επιφανειών περιέχουν αβεβαιότητα ως προς το μέγεθος και τη δυναμική της οικιακής έκθεσης σε παρασιτοκτόνα. Για την προσομείωση της χρήσης ψεκαστών πλάτης σε εσωτερικό χώρο, χρησιμοποιούνται ενήλικες ντυμένοι με βαμβακερά ρούχα, οι οποίοι για 20 λεπτά κινούνταν έντονα άλλα ελεγχόμενα και πραγματοποιούσαν ενέργειες που περιλάμβαναν επαφή, με σκοπό την αναπαράσταση της καθημερινής έκθεσης του δέρματος σε παρασιτοκτόνα σε εσωτερικούς χώρους.

Το επόμενο βήμα στην αναπαράσταση της πραγματικότητας είναι η συνεχής ανάλυση ούρων ατόμων που κατοικούν σε οικίες στις οποίες γίνεται συνηθισμένη εφαρμογή παρασιτοκτόνων με ψεκαστές πλάτης. Αρχικά δεδομένα από αυτές τις αναλύσεις έχουν δείξει ότι τα παιδιά μπορούν να απορροφήσουν 3-10 φορές περισσότερα υπολείμματα σε σχέση με τους γονείς τους, για ίδιο χρόνο παραμονής εντός της οικείας. Σε καμιά περίπτωση, όμως, οι ποσότητες αυτές δεν είναι πάνω από τα τοξικά επίπεδα.

Σε μια άλλη μελέτη, 7 μέλη μιας οικογενείας (18-88 ετών) ζούσαν για 16-24 ώρες την ημέρα σε μια κατοικία 140m<sup>2</sup>, 2 ορόφων και 10 δωματίων στην Νότια Καλιφόρνια. Χρησιμοποιήθηκαν 6 ψεκαστές, και μετά από 3ήμερη μελέτη κατά την οποία η αποβολή TCP, ενός μεταβολίτη του εντομοκτόνου chlorpyrifos, από τα ούρα των μελών της οικογένειας αυξανόταν καθημερινά, ακολούθησε εκτενέστερη χρονικά μελέτη. Η αποβολή TCP ήταν μεγαλύτερη την πρώτη εβδομάδα της δεύτερης μελέτης, ενώ επανήλθε στην συνέχεια, ως αποτέλεσμα της πολύ αργής απομείωσης του εντομοκτόνου στο εσωτερικό του σπιτιού. Τα επίπεδα της ουσίας στο περιβάλλον μειώνονται πολύ γρηγορότερα – σε ώρες – σε σχέση με τα επίπεδα συγκέντρωσης στον άνθρωπο, που μειώνονται σε μερικές ημέρες (Krieger, 1998).

### **1.6.3. Έκθεση σε παρασιτοκτόνα κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης, σε οικιακό περιβάλλον**

Η χρήση παρασιτοκτόνων σε εσωτερικούς μη επαγγελματικούς χώρους έχει πάρει μεγάλες διαστάσεις, κι ειδικά στις αστικές περιοχές. Ιδιαίτερη ανησυχία προκαλεί η έκθεση των εγκύων στα παρασιτοκτόνα, μια και πειράματα σε ζώα έδειξαν πιθανές επιπτώσεις στην υγιή ανάπτυξη του νευρικού συστήματος σε έμβρυα και νεογνά. Διενεργήθηκε έτσι μια έρευνα (Berkowitz *et al*, 2003) σε γυναίκες κάθε ηλικίας, εθνικότητας και κοινωνικής τάξης που προσέρχονταν στο νοσοκομείο Mount Sinai της Νέας Υόρκης. Συμπληρώθηκαν ερωτηματολόγια και συλλέχθηκαν ούρα από 386 γυναίκες, τα οποία κατέδειξαν την σημαντική έκθεση των γυναικών σε παρασιτοκτόνα σε εσωτερικούς χώρους, με 70% των περιπτώσεων έκθεσης να έχει γίνει κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης.

Τα επίπεδα μεταβολιτών όπως 3,5,6-τριχλωρο-2-πυριδινολη (TCP, μέση συγκέντρωση 11.3μg/g κρεατινίνης), φαινοξυβενζοϊκό οξύ (PBA, μέση συγκέντρωση 19.3μg/g κρεατινίνης) και πενταχλωροφαινόλης (PCP, μέση συγκέντρωση 7.3μg/g κρεατινίνης) ήταν υψηλότερα από τα επίπεδα που είχαν αναφερθεί σε άλλες μελέτες γενικού ενήλικου πληθυσμού. Δεν βρέθηκαν συσχετίσεις μεταξύ των ερωτηματολογίων και των ουρικών μεταβολιτών, ενώ δεν υπήρχαν και σαφείς τάσεις ανάλογα με την κοινωνικοοικονομική κατάσταση των γυναικών και τα χαρακτηριστικά της κατοικίας τους. Η έρευνα έδειξε σημαντική εποχική διακύμανση στα επίπεδα του PBA, που ταιριάζει με τις περιόδους ψεκασμού των πυρεθροειδών παρασιτοκτόνων. Το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι πρέπει να εκτιμηθούν οι επιπτώσεις των παρασιτοκτόνων στα έμβρυα και στα νεογνά και να αναζητηθούν άλλες εναλλακτικές στην διαχείριση των παρασίτων από έγκυες άλλα και από τον γενικό πληθυσμό (Berkowitz *et al*, 2003).

### **1.6.4. Ενώσεις που προκαλούν ενδοκρινολογικές διαταραχές – έκθεση σε οικιακό περιβάλλον**

Χημικά που έχει πιστοποιηθεί ότι προκαλούν ενδοκρινολογικές διαταραχές (Endocrine-Disrupting Compounds, EDC) τυγχάνουν ευρύτατης χρήσης. Πραγματοποιήθηκε (Rudel *et al*, 2003) δειγματοληψία σε 120 οικίες στην περιοχή της Νέας Υόρκης, στις οποίες αναζητήθηκαν και αναλύθηκαν 89 οργανικές ουσίες που

ανήκουν στα EDC. 52 από αυτά ανιχνεύτηκαν στον αέρα και 66 στη σκόνη που συλλέχθηκε από τα σπίτια. Μάλιστα, για 30 από αυτές τις ενώσεις ήταν η πρώτη φορά που αναφέρθηκε η παρουσία τους σε οικιακό περιβάλλον. Ανά οικεία, ο αριθμός των ενώσεων που εντοπίστηκαν κυμαίνονταν από 13 ως 28 στον αέρα, και από 6 ως 42 στη σκόνη.

Οι ενώσεις που βρέθηκαν σε μεγαλύτερη συγκέντρωση περιελάμβαναν φθαλικά (πλαστικοποιητές), φαινυλφαινόλη (απολυμαντικό), μεταβολίτες καθαριστικών και κολλητικές ουσίες, με τυπικές συγκεντρώσεις της τάξης των 50-1500 ng/m<sup>3</sup>. Πολύ συχνή ήταν και η εμφάνιση επιβραδυντικών της φωτιάς υλικών. Όσον αφορά στα παρασιτοκτόνα, ανιχνεύτηκαν 33 διαφορετικά είδη στον αέρα και 27 στην σκόνη, με τις permethrins να είναι το πιο άφθονο. Τα απαγορευμένα heptachlor, chlordane, methoxychlor, και DDT επίσης ανιχνεύτηκαν, υποδηλώνοντας περιορισμένη απομείωση του στους εσωτερικούς χώρους. Για 15 από τις ενώσεις, οι προσδιοριζόμενες συγκεντρώσεις ξεπερνούσαν τα όρια ασφαλείας της αρμόδιας υπηρεσίας των ΗΠΑ για ενδοκρινολογικές διαταραχές, ενώ για 28 από αυτές οι υπάρχουσες κατευθύνσεις δεν περιελάμβαναν ενδοκρινολογικά όρια (Rudel *et al*, 2003).

Σε δείγματα πλάσματος που συλλέχθηκαν ανάμεσα στο 1998 και το 2001 από 230 μητέρες και νεογνά (όλοι μέλη μιας συγκεκριμένης κοινότητας) στο Columbia Center for Children's Environmental Health της Νέας Υόρκης, εντοπίστηκαν 29 παρασιτοκτόνα (Whyatt *et al*, 2003). Σε πρότερη μελέτη είχε επισημανθεί η ευρεία χρήση παρασιτοκτόνων κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης των γυναικών αυτής της κοινότητας. Ταυτοποιήθηκαν ακόμα 8 παρασιτοκτόνα σε δείγματα αέρα που συλλέχθηκαν από τις μητέρες κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης. Τα παρασιτοκτόνα που ανιχνεύθηκαν στα περισσότερα δείγματα πλάσματος ήταν τα οργανοφωσφορικά chlorpyrifos και diazinon, τα καρβαμδικά bendiocarb και 2-ισοπροποξυφαινόλη και τα μυκητοκτόνα dicloran και phthalimide. Τα επίπεδα των παρασιτοκτόνων στα δείγματα πλάσματος από τον ομφαλό και από την μητέρα ήταν όμοια και έντονα συσχετιζόμενα ( $p < 0.001$ , εκτός από το επίπεδο του phthalimide). Τα Chlorpyrifos, diazinon και propoxur εντοπίστηκαν σε όλα τα δείγματα αέρα (κυμαίνονταν από 0.7-6,010 ng/m<sup>3</sup>). Ειδικά τα δύο τελευταία, τα diazinon και propoxur βρέθηκαν σε πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε γυναίκες που δήλωσαν ότι χρησιμοποιούσαν εξολοθρευτές εντόμων και εντομοκτόνα σε μεταλλικές φιάλες με προωθητικά αέρια, σε αντίθεση με αυτές που δεν χρησιμοποιούσαν τέτοια προϊόντα ή κατέφευγαν σε λιγότερο τοξικές μεθόδους.

Έντονη είναι και η συσχέτιση ανάμεσα στα δείγματα πλάσματος και τα δείγματα αέρα για αυτά τα 3 ( $p < 0.05$ ), που μειώνονταν με την πάροδο των ετών. Το συμπέρασμα της μελέτης ήταν ότι η έκθεση σε παρασιτοκτόνα είναι μεν πολύ συχνή άλλα σταδιακά μειώνεται, και ότι τα παρασιτοκτόνα μεταφέρονται στο έμβρυο κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης (Whyatt *et al*, 2003).

Σε έρευνα που έγινε σε 2 διαμερίσματα (Gurunathan *et al*, 1998), εξετάστηκε η συγκέντρωση του παρασιτοκτόνου chlorpyrifos πάνω σε παιδικά παιχνίδια μετά το πέρας του χρόνου που προβλέπεται για είσοδο στο δωμάτιο (μετά την εφαρμογή του παρασιτοκτόνου). Τεκμηριώθηκε ότι ένα ημιπτητικό παρασιτοκτόνο συσσωρεύεται πάνω και μέσα σε παιχνίδια και σε άλλες απορροφητικές επιφάνειες μέσω μιας φυσικής διαδικασίας 2 φάσεων που συνεχίζεται για τουλάχιστον 2 εβδομάδες μετά την αρχική εφαρμογή του. Μια σύνοψη της παραπάνω διαδικασίας απέδωσε μια εκτιμώμενη ημερήσια απορροφηθείσα δόση 208  $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{ημέρα}$  (για ένα παιδί 3-6 ετών χωρίς να έχει μάλιστα εκτιμηθεί η καταποθείσα ποσότητα). Η προβλεπόμενη έκθεση από τη δερματική και τη στοματική οδό (μη σχετιζόμενη με κατάποση τροφών όμως) ήταν 39 και 61% αντίστοιχα. Μάλιστα, η εκτιμώμενη ημερήσια τιμή θα μπορούσε να φτάσει ακόμα και τα 356  $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{ημέρα}$ , ανάλογα και με την συμπεριφορά του παιδιού.

Επαναλαμβανόμενες εφαρμογές του παρασιτοκτόνου μπορούν να οδηγήσουν σε συσσώρευση της ουσίας σε διάφορα υλικά όπως μαξιλάρια και παιχνίδια, μετατρέποντας τα έτσι σε μόνιμη πηγή έκθεσης για το παιδί. Συμπερασματικά, θα έπρεπε να επανεξετασθούν οι χρόνοι επανεισόδου σε χώρο στον οποίο έχει γίνει εφαρμογή, ενώ σημαντική θα ήταν και η προσθήκη μιας οδηγίας για αποθήκευση των συχνά χρησιμοποιούμενων παιχνιδιών και μαξιλαριών πριν από την εφαρμογή παρασιτοκτόνου (Gurunathan *et al*, 1998).

### **1.6.5. Έκθεση εργαζομένων σε παρασιτοκτόνα που χρησιμοποιούνται στα θερμοκήπια**

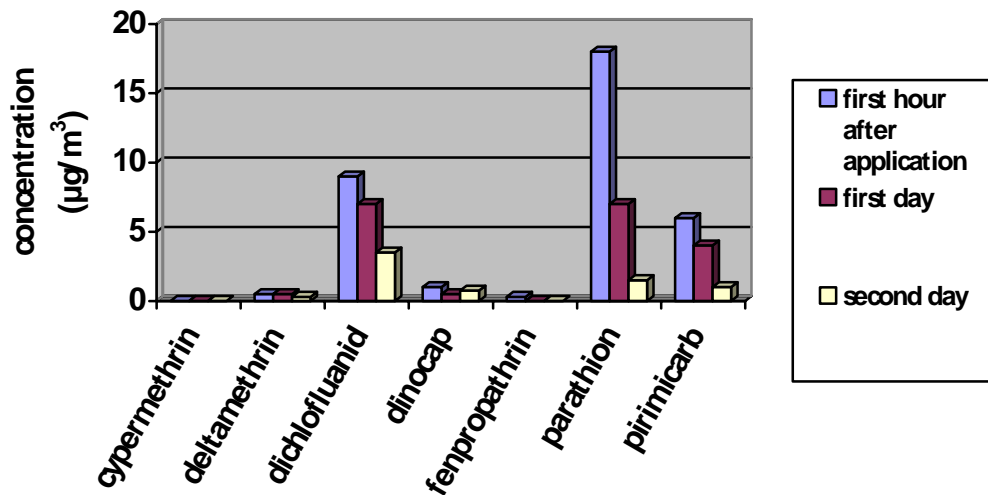
Η επαγγελματική έκθεση στα παρασιτοκτόνα κατά τη διάρκεια της εφαρμογής τους εγκυμονεί κινδύνους για την υγεία των εργαζομένων και μελετάται σε διάφορες χώρες. Οι θερμοκηπιακές καλλιέργειες απαιτούν ευρεία χρήση παρασιτοκτόνων και επομένως η έκθεση των εργαζομένων σε αυτά είναι μεγάλη (Egea-Gonzalez *et al*, 1996). Στα θερμοκήπια κυρίως η έκθεση σε παρασιτοκτόνα μέσω της αναπνευστικής οδού θεωρείται σημαντικότερη από αυτήν σε εξωτερικούς χώρους διότι τα τοιχώματα των

θερμοκηπίων δεν επιτρέπουν τη γρήγορη διανομή και διάλυση των υπολειμμάτων λόγω ελλιπούς αερισμού (Siebers *et al*, 1996). Εντούτοις, λίγα είναι γνωστά για το μέγεθος της έκθεσης σε παρασιτοκτόνα λόγω περιορισμένου αριθμού αναλύσεων υπολειμμάτων στον αέρα.

Στην Αλμέρια της Ισπανίας πραγματοποιήθηκε μελέτη για τη συμπεριφορά δύο πολύ κοινών μυκητοκτόνων τα οποία χρησιμοποιούνται τόσο σε μεγάλες καλλιέργειες όσο και σε οπωροκηπευτικά. Αυτά είναι το διασυστηματικό procymidone και το vinclozolin το οποίο δρα εξ' επαφής. Τα δείγματα αέρα συλλέχθηκαν από 3 τυχαίες περιοχές μέσα στο θερμοκήπιο. Μελετήθηκε η συμπεριφορά των υπολειμμάτων από δείγματα που πάρθηκαν κατά τη διάρκεια της εφαρμογής καθώς και δειγμάτων τα οποία πάρθηκαν αμέσως μετά από αυτήν, μετά από 5, 12 και 24 ώρες. Βρέθηκε ότι οι τιμές των υπολειμμάτων δεν παρουσίασαν σημαντικές διαφορές στις τρεις περιοχές μέσα στο θερμοκήπιο και η παρουσία τους μειώθηκε ελάχιστα ακόμα και μετά από 24h από την εφαρμογή. Τα επίπεδα των τιμών που προέκυψαν από την προσωπική παγίδα που μετέφερε ο ψεκαστής κατά τη διάρκεια της εφαρμογής, δεν διέφεραν σημαντικά από τις αντίστοιχες των άλλων περιοχών του θερμοκηπίου (Egea-Gonzalez *et al*, 1996).

Σε άλλη έρευνα που διεξήχθη σε θερμοκήπια αγγουριού, τομάτας, χρυσάνθεμου και βιγόνιας στην Κολονία της Γερμανίας, μελετήθηκε η συμπεριφορά των υπολειμμάτων σε βάθος χρόνου τεσσάρων ημερών μετά την εφαρμογή, δύο μυκητοκτόνων (dinocap, dichlofluanid) και πέντε εντομοκτόνων (parathion, pirimicarb, deltamethrin, cypermethrin, fenpropathrin). Βρέθηκε ότι κατά τη διάρκεια των τεσσάρων ημερών που κράτησαν οι μετρήσεις, τα πυρεθροειδή ανιχνεύτηκαν περιστασιακά. Για όλα τα παρασιτοκτόνα που χρησιμοποιήθηκαν οι υψηλότερες τιμές μετρήθηκαν στην καλλιέργεια αγγουριού και οι χαμηλότερες σε αυτήν της βιγόνιας, πιθανώς λόγω της μεγαλύτερης συχνότητας εφαρμογής των παρασιτοκτόνων στο αγγούρι. Παρ' όλα αυτά, σε όλα τα δείγματα οι τιμές των υπολειμμάτων βρέθηκαν κάτω από τα επιτρεπόμενα όρια παρουσίας των παραπάνω ουσιών στον αέρα και κάτω από τα επιτρεπόμενα όρια ημερήσιας πρόσληψης (ADI) που έχουν θεσπιστεί από διεθνείς οργανισμούς. Παρατηρήθηκε σταθερότητα στα μόρια όλων των ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν, των οποίων οι τιμές δεν παρουσίασαν σημαντική μείωση έως και την δεύτερη μέρα μετά την εφαρμογή εκτός από την περίπτωση του parathion, του οποίου όμως η αρχική τιμή μετά την εφαρμογή ανιχνεύτηκε υψηλότερη από αυτές των άλλων φαρμάκων. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η πιθανή έκθεση των

εργαζομένων στις συγκεντρώσεις των φαρμάκων κατά τη διάρκεια της πρώτης ώρας μετά την εφαρμογή, κατά τη διάρκεια του ωραρίου εργασίας (7:30π.μ.-4:30μ.μ) την ημέρα της εφαρμογής και του ωραρίου εργασίας την επόμενη μέρα μετά την εφαρμογή.



**Διάγραμμα 1.6.1 Συγκεντρώσεις παρασιτοκτόνων στον αέρα θερμοκηπίου**

Γενικά, έρευνες από διάφορους συγγραφείς έδειξαν ότι στα θερμοκήπια οι ποσότητες των υπολειμμάτων που ανιχνεύονται είναι κάτω από  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  με εξαίρεση κάποιων πολύ ενεργών ουσιών όπως lindane και captan (Siebers *et al*, 1996).

Όσο αφορά στις συνήθειες παρενέργειες που παρουσιάζονται στους εργαζόμενους στα θερμοκήπια, από έρευνα που πραγματοποιήθηκε στην Τουρκία κυρίως σε θερμοκήπια γαρύφαλλων όπου χρησιμοποιούνταν κυρίως βρωμιούχο μεθύλο, οργανοφωσφορικά, μυκητοκτόνα και ακαρεοκτόνα, αυτές ήταν: κοπώσεις, πονοκέφαλοι, αλλαγές στη διάθεση, ερεθισμοί στα μάτια και προβλήματα στην όραση, αναπνευστικά προβλήματα, ζαλάδες, βήχας, ναυτίες κ.α. Βρέθηκε ότι οι εργαζόμενοι κινδύνευαν περισσότερο όταν έρχονταν σε επαφή με το φάρμακο παρά με την έκθεση σε αυτό μέσω της αναπνευστικής οδού (Ergonen *et al*, 2005).

## 2. Υλικά και Μέθοδοι

### 2.1. Γενικά

Η εργασία οργανώθηκε σε δύο ξεχωριστά πειράματα, από τα οποία το πρώτο πραγματοποιήθηκε στις εγκαταστάσεις του Αγροτικού Συνεταιρισμού Ζαγοράς Πηλίου, όπου μεταχειρίστηκαν και αποθηκεύτηκαν μήλα ποικιλίας Starking Delicious Ζαγοράς και το δεύτερο στις εγκαταστάσεις των Ψυγείων Παπαστεργίου Α.Ε. στην Αγιά Λαρίσης, όπου μεταχειρίστηκαν και αποθηκεύτηκαν μήλα ποικιλίας Granny Smith.

Η μετασυλλεκτική μεταχείριση των μήλων στα πλαίσια των δύο πειραματικών περιελάμβανε μεταχειρίσεις μήλων, που είχαν συλλεχθεί και περάσει από διαλογητήριο την προηγούμενη μέρα,

- με διαβροχή με διάλυμα διφαινυλαμίνης στο διαβρέκτη (Drencher) και στις δύο εγκαταστάσεις (Αγιά και Ζαγορά) και
- με υποκαπνισμό στους θαλάμους συντήρησης με διφαινυλαμίνη (Fogging-DPA), μόνο για το πείραμα που πραγματοποιήθηκε στα ψυγεία της Ζαγοράς.

Από το Σεπτέμβριο του 2006 έως και το Μάρτιο του 2007 πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες αέρα σε διάφορους χώρους των προαναφερθέντων εγκαταστάσεων τόσο κατά την περίοδο κατά την οποία υπήρχε έντονη δραστηριότητα μετασυλλεκτικών μεταχειρίσεων και όσο και σε περιόδους με μειωμένη αλλά και με απουσία μετασυλλεκτικής δραστηριότητας.

Οι δειγματοληψίες σχεδιάστηκαν ώστε να καλύπτουν χωροταξικά όλους τους χώρους των δύο εγκαταστάσεων όπου διακινούνταν ή εργαζόταν το προσωπικό, δηλαδή τους χώρους όπου λειτουργούσαν τα διαβρεκτικά μηχανήματα (drenchers), τους θαλάμους αποθήκευσης των μήλων, τους χώρους όπου εκτελούνταν διάφορες διοικητικές (γραφεία) ή άλλες εργασίες (π.χ. διαλογητήριο), αλλά και στον περιβάλλοντα χώρο των εγκαταστάσεων των ψυγείων (ελεύθερη ατμόσφαιρα, φυλάκιο εισόδου).

Οι δειγματοληψίες αέρα πραγματοποιήθηκαν με αναρρόφηση αέρα διαμέσου παγίδων, οι οποίες στο τέλος της ημέρας οδηγούνταν στο Εργαστήριο Αναλυτικής



Χημείας και Γεωργικής Φαρμακολογίας και ακολουθούσε εντός 24 ωρών η επεξεργασία και η εκχύλιση των παγίδων. Μετά τη χρωματογραφική ανάλυση για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης της διφαινυλαμίνης στο κάθε εκχύλισμα και με βάση τα στοιχεία της δειγματοληψίας του αέρα (ροή αέρα, χρόνος δειγματοληψίας) υπολογιζόταν η συγκέντρωση της διφαινυλαμίνης στα αέρια δείγματα.

## 2.2 Μετασυλλεκτικές μεταχειρίσεις

Μεταχείριση Drencher-DPA. Στον Αγροτικό Συνεταιρισμό της Ζαγοράς για τη διαβροχή των μήλων στο Drencher χρησιμοποιήθηκε το σκεύασμα NO SCALD DPA 31,8 EC της ΑΛΦΑ ΓΕΩΡΓΙΚΑ ΕΦΟΔΙΑ Α.Ε.Β.Ε σε δόση 4,5 L σκευάσματος σε 1 tn νερό, που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση 1431 mg δ.ο./L. Ο χρόνος διαβροχής των μήλων στο drencher ήταν 30 sec. Ακολούθως οι παλέτες με τα διαβρεγμένα μήλα αφήνονταν για χρονικό διάστημα κάποιων ωρών ( 2-4h) σε κοντινό χώρο μέχρι να στεγνώσουν και ακολούθως οδηγούνταν στους θαλάμους ψύξης.

Στο Drencher των ψυγείων Παπαστεργίου Α.Ε. χρησιμοποιήθηκε το σκεύασμα Xedamine 20 EC της PREPAC Α.Ε.Β.Ε σε δόση 10 L σκευάσματος σε 1 tn νερό που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση 2000 mg δ.ο / L. Ο χρόνος διαβροχής των μήλων στο drencher ήταν 30 sec και ακολουθούσαν η ίδια διαδικασία που περιγράφηκε για τη Ζαγορά.

Μεταχείριση Fogging-DPA. Ο υποκαπνισμός των θαλάμων με διφαινυλαμίνη έγινε με καπνογόνα των 600 g τύπου FruitFog-DPA με περιεκτικότητα 25% σε DPA της FOMESA, Espania σε θάλαμο χωρητικότητας 50 τόνων μήλων (τοποθετήθηκαν 6 καπνογόνα, οπότε στο θάλαμο απελευθερώθηκαν 900g DPA).



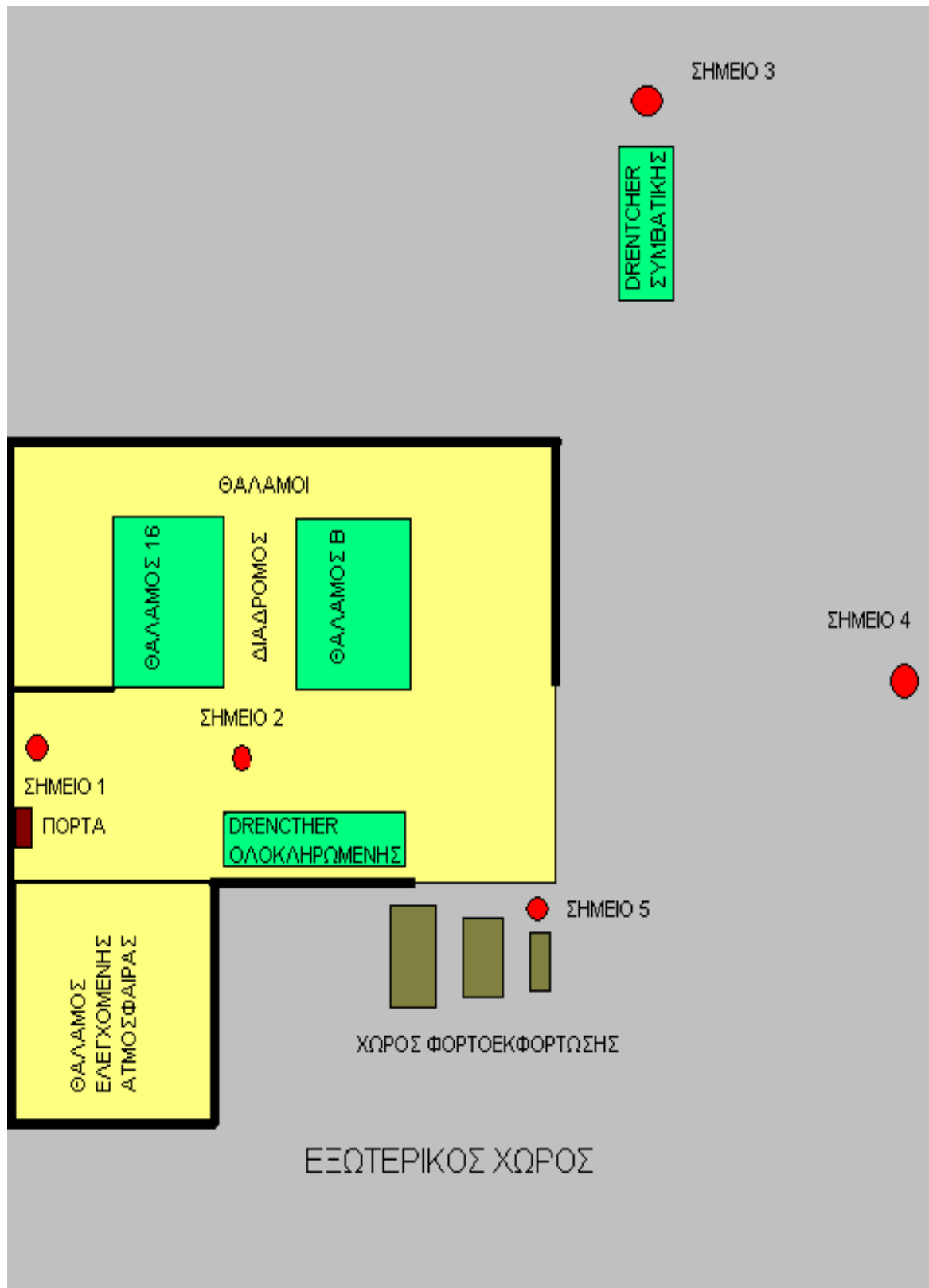
**Εικόνα 2.2.1** Σκευάσματα DPA FruitFog και NO SCALD DPA που χρησιμοποιήθηκαν στο πειραματικό στη Ζαγορά



**Εικόνα 2.2.2** Παλέτα με μήλα που περνά από Drencher στην Αγιά.

## 2.3 Δειγματοληψία

Όπως προαναφέρθηκε, έγινε προσπάθεια να καλυφτούν ταυτόχρονα αρκετά σημεία δειγματοληψίας, όμως περιοριστικός παράγοντας ήταν ο αριθμός των απαιτούμενων αντλιών και έτσι οι δειγματοληψίες περιορίστηκαν σε τρία με τέσσερα σημεία ταυτόχρονα. Οι θέσεις των σημείων δειγματοληψίας παρουσιάζονται στις παρακάτω εικόνες 2.3.1 (σελ. 43) και 2.3.3 (σελ. 48), για τη Ζαγορά και την Αγιά, αντίστοιχα.



**Εικόνα 2.3.1 Κάτοψη Χώρου και θέσεις δειγματοληψίας αέρα στο Αγροτικό Συνεταιρισμό Ζαγοράς**

### 2.3.1. Σημεία δειγματοληψίας στη Ζαγορά

Στη Ζαγορά Πηλίου, οι μηλοπαραγωγοί του συνεταιρισμού έφερναν και παρέδιδαν τα μήλα στο χώρο φορτοεκφόρτωσης, τα οποία ταυτοποιούνταν από τους αρμόδιους υπαλλήλους και διέρχονταν τοποθετημένα σε παλέτες από το Drencher προκειμένου να διαβραχούν με διάλυμα διφαινυλαμίνης. Στη συνέχεια οι παλέτες παραλαμβάνονταν με κλαρκ από την έξοδο του διαβρέκτη (Drencher) και αφήνονταν πλησίον του drencher για να στραγγίσουν τα νερά και έπειτα οδηγούνταν σε διάφορους θαλάμους προς αποθήκευση.

Οι δραστηριότητες του Συνεταιρισμού (διαλογητήριο, συσκευαστήριο, 2-3 συστήματα διαβροχής, θάλαμοι αποθήκευσης (συμβατικοί θάλαμοι και θάλαμοι ελεγχόμενης ατμόσφαιρας), γραφεία , χώροι φορτοεκφόρτωσης ήταν οργανωμένοι σε δύο επίπεδα και η μεταφορά των μήλων εντός των χώρων του Συνεταιρισμού γινόταν κυρίως μέσω εσωτερικού ανελκυστήρα, ή μέσω εσωτερικών διαδρόμων. Κατά την περίοδο της μελέτης σαν σημείο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ο χώρος με το Drencher που βρίσκεται στο κάτω επίπεδο των εγκαταστάσεων του Συνεταιρισμού και δεχόταν προς επεξεργασία μήλα ολοκληρωμένης παραγωγής ( Εικόνα 2.3.1. - DRENCHER ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗΣ).



**Εικόνα 2.3.2. Χώρος Drencher ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗΣ**

Ο χώρος αυτός είναι σχεδόν εσωτερικός, καλυμμένος από παντού εκτός από ένα άνοιγμα, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.3.1. και 2.3.2. , όπου πραγματοποιούταν η

εκφόρτωση των μήλων από τους παραγωγούς. Ο χώρος αυτός επικοινωνούσε με τους θαλάμους αποθήκευσης και ψυχοσυντήρησης των μήλων με εσωτερικούς διαδρόμους αλλά και με ανελκυστήρα.

Οι χώροι του διαλογητηρίου, των γραφείων, του συσκευαστηρίου αλλά και άλλοι θάλαμοι συντήρησης μήλων βρίσκονται στο επάνω επίπεδο των εγκαταστάσεων, όπου γίνονταν και η φόρτωση των προς πώληση μήλων. Τα δύο επίπεδα επικοινωνούν με εσωτερικό ανελκυστήρα, μέσω του οποίου μεταφέρονταν και τα προϊόντα.

Στον Πίνακα 2.3.1. παρουσιάζονται όλες οι θέσεις δειγματοληψίας στις εγκαταστάσεις του Αγροτικού Συνεταιρισμού Ζαγοράς.

**Πίνακας 2.3.1 Θέσεις Δειγματοληψιών αέρα στον Αγροτικό Συνεταιρισμό Ζαγοράς**

<b>ΘΕΣΕΙΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΩΝ</b>	<b>ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ</b>
Σημείο 1	15 m από το Drencher ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗΣ
Σημείο 2	8 m από το Drencher ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗΣ
Σημείο 3	60 m από το Drencher ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗΣ. Πλησίον του Drencher ΣΥΜΒΑΤΙΚΗΣ σε υπόστεγο που ερχόταν σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα από τρεις (3) πλευρές.
Σημείο 4	30 m από το Drencher τοποθετημένο στον προαύλιο χώρο (στην περίφραξη)
Σημείο 5	Χώρος φορτοεκφόρτωσης, περίπου 5 m από το Drencher ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗΣ
Σημείο 6 - Διαλογητήριο	Στον επάνω όροφο από το Drencher ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗΣ
Φυλάκειο εισόδου	>100 m από το Drencher ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗΣ
Θάλαμος 16	12 m από το Drencher ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗΣ (Θάλαμος όπου έγινε υποκαπνισμός)
Θάλαμος Β	Απέναντι από το θάλαμο 16

Οι θέσεις των σημείων 1, 2 και 5 βρίσκονταν στο χώρο όπου δραστηριοποιούνταν το DRENCHER ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗΣ (Εικόνες 2.3.1 και 2.3.2.). Η θέση 1 ήταν στο χώρο όπου αφήνονταν οι παλέτες να στραγγίσουν μετά το πέρασμά τους από το Drencher, ενώ η θέση 2 ήταν απέναντι από το drencher και φυσικά πλησίον του χώρου όπου στράγγιζαν οι παλέτες.

Η θέση δειγματοληψίας 3 αφορά το χώρο κοντά στο δεύτερο drencher, το οποίο λειτουργούσε σε εξωτερικό των εγκαταστάσεων χώρο και δέχονταν μήλα συμβατικής παραγωγής ( Εικόνα 2.3.1. - Drencher ΣΥΜΒΑΤΙΚΗΣ) και ήταν τοποθετημένο σε υπόστεγο το οποίο από τις τρεις (3) πλευρές ήταν ανοιχτό στον εξωτερικό αέρα.

Η θέση δειγματοληψίας 4 αφορά το χώρο στον εξωτερικό ατμοσφαιρικό αέρα περίπου 30 μέτρα απέναντι από τη θέση 3 και 70 μέτρα από την 5 και βρίσκεται στην περιήραξη των εγκαταστάσεων του Συνεταιρισμού.

Δειγματοληψίες αέρα πραγματοποιήθηκαν και στο εσωτερικό του επάνω επιπέδου των εγκαταστάσεων του Συνεταιρισμού, στο Σημείο 6, δίπλα από τα γραφεία του Συνεταιρισμού και δίπλα από το διαλογητήριο και το πλυντήριο των μήλων. Περιστασιακά πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες εξωτερικού αέρα και στο φυλάκιο στην πύλη εισόδου στις εγκαταστάσεις του Συνεταιρισμού, θέση που απέχει περίπου 100 μέτρα αντιδιαμετρικά από τους χώρους όπου λειτουργούσαν τα δύο drenchers που αναφέρθηκαν προηγουμένως.

Άλλες θέσεις δειγματοληψίας αφορούσαν τις θέσεις δειγματοληψίας εσωτερικού αέρα μέσα σε θαλάμους ψυχοσυντήρησης των μήλων είτε σε συμβατικούς θαλάμους (Θάλαμος Β – ΘΒ), είτε στο θάλαμο όπου έγινε η μετασυλλεκτική μεταχείριση με υποκαπνισμό (Θάλαμος 16 - Θ16).

Οι επισκέψεις που πραγματοποιήθηκαν κατά το χρονικό διάστημα από Σεπτέμβριο 2006 έως και Μάρτιο 2007 για τις ανάγκες των πειραματικών στον Αγροτικό Συνεταιρισμό Ζαγοράς, παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.3.2.

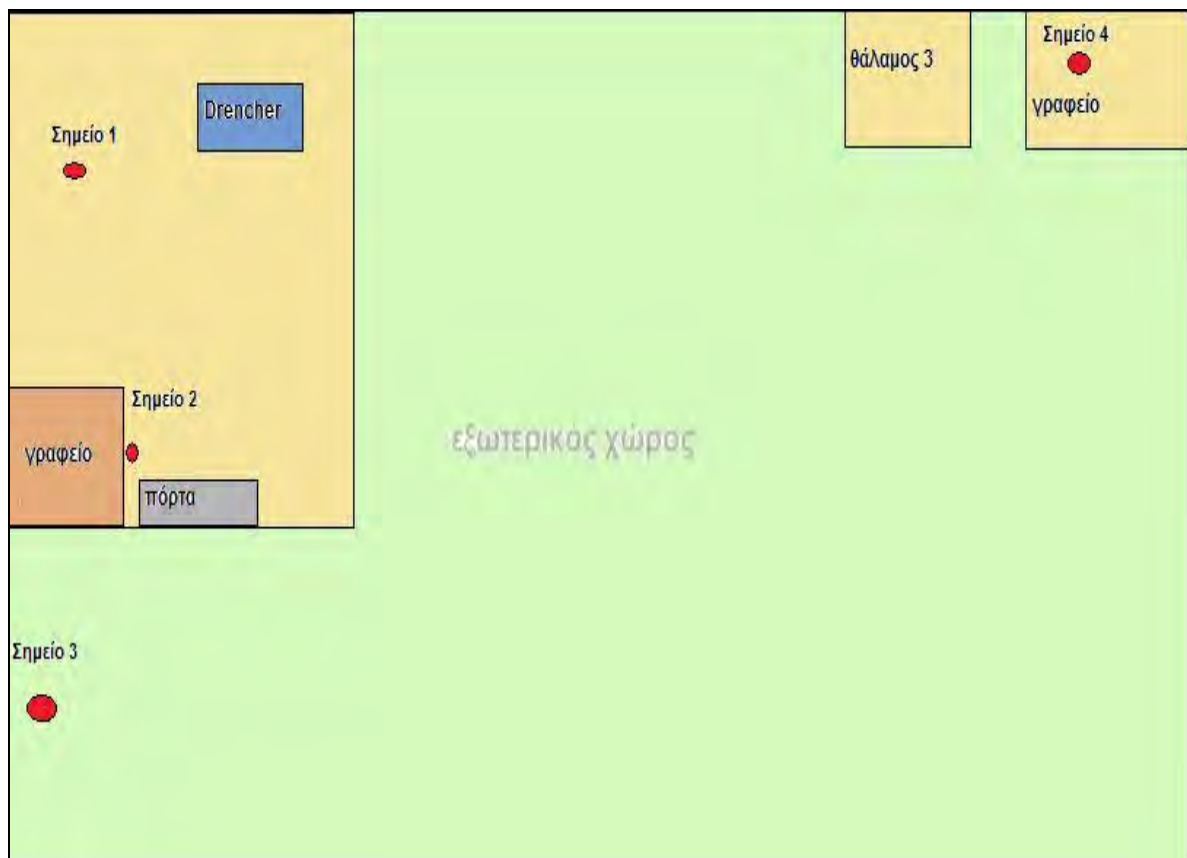
**Πίνακας 2.3.2 Δειγματοληψίες αέρα στον Αγροτικό Συνεταιρισμό Ζαγοράς**

ΗΜΕΡΟ-ΜΗΝΙΑ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΑΕΡΑ	ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΕΠΙΣΚΕΨΗΣ	ΣΗΜΕΙΑ ΔΕΙΓ/ΨΙΑΣ	ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ
20-9-06	22-26°C	9:00-14:30	1,2,3,5 και Θ16	Drencher ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗΣ σε λειτουργία από 10:20- 18:06 Drencher ΣΥΜΒΑΤΙΚΗΣ από 10:05-11:10
3-10-06	20-25 °C	16:00-21:00	1,2,4, 6	Drencher ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗΣ σε λειτουργία από 10:00-19:50
6-10-06	17-28 °C	9:00-23:00	1,2,4, 6, Φυλάκιο	Drencher ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗΣ λειτούργησε από 10:10-14:02 και 15:05-20:35
9-10-06	22-23 °C	9:20-14:00	1, 2, 6, Θ16, ΘΒ	Έγινε υποκαπνισμός με DPA στο Θ16
30-10-06	14-16 °C	8:30-12:	1, 2, 6, Θ16	Drencher εκτός λειτουργίας
20-11-06	11 °C	13:30-14:30	1, 2, 6, Θ16	Drencher εκτός λειτουργίας
11-12-06	7 °C	9:00-10:30	6, Θ16, ΘΒ	Drencher εκτός λειτουργίας
10-1-07		9:00-10:30	1, 2, 6, Θ16	Drencher εκτός λειτουργίας
6-3-07	13 °C	10:00-14:00	1, 2, 6, Θ16, ΘΒ	Drencher εκτός λειτουργίας

### 2.3.2. Σημεία δειγματοληψίας στην Αγιά

Το Drencher στο συνεταιρισμό της Αγιάς βρίσκονταν σε ένα χώρο κλειστό, στο οποίο μόνο από τη μια πλευρά υπήρχε άνοιγμα (πόρτα). Στο χώρο αυτό γινόταν η υποδοχή των μήλων για τη μετασυλλεκτική τους διαβροχή στο Drencher και στον ίδιο χώρο παρέμεναν οι παλέτες με τα μήλα μετά την έξοδό του από το Drencher για να στραγγίσουν τα νερά.

Οι θέσεις δειγματοληψίας 1 και 2 αφορούν θέσεις σε αυτό τον κλειστό χώρο που ήταν τοποθετημένο και λειτουργούσε το Drencher. Το σημείο 2 βρισκόταν δίπλα στο γραφείο όπου σύχναζε το προσωπικό που ήταν επιφορτισμένο με τις διαδικασίες υποδοχής και διαβροχής των μήλων. Σε κλειστό χώρο επίσης, γραφείο προσωπικού, αναφέρεται και η θέση δειγματοληψίας 4, αρκετά μέτρα όμως μακριά από τον χώρο του Drencher. Δειγματοληψίες αέρα πραγματοποιήθηκαν και σε εξωτερικό χώρο στο προαύλιο (Σημείο 3), αλλά και σε θάλαμο στον οποίο τοποθετούνταν μήλα που είχαν δεχθεί μεταχείριση στο Drencher. (Θάλαμος 3)



**Εικόνα 2.3.3. Κάτοψη Χώρου και θέσεις δειγματοληψίας αέρα στις εγκαταστάσεις Ψυγείων Παπαστεργίου στην Αγιά.**



Στον Πίνακα 2.3.3. παρουσιάζονται όλες οι θέσεις δειγματοληψίας στις εγκαταστάσεις Ψυγείων Παπαστεργίου Α.Ε. στην Αγιά.

**Πίνακας 2.3.3. Θέσεις Δειγματοληψιών αέρα στις εγκαταστάσεις στην Αγιά**

ΘΕΣΕΙΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΩΝ	ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ
Σημείο 1	8 m από το Drencher
Σημείο 2	20 m από το Drencher
Σημείο 3	50 m από το Drencher. Βρισκόταν στον προαύλιο χώρο στην περίφραξη
Σημείο 4	150m από το Drencher τοποθετημένο σε εσωτερικό χώρο (γραφείο)
Θάλαμος 3	>100 m από το Drencher. Θάλαμος αποθήκευσης μήλων μετά τη μετασυλλεκτική μεταχείριση

Οι επισκέψεις του πειράματος πραγματοποιήθηκαν κατά το χρονικό διάστημα από Νοέμβριο 2006 έως και Απρίλιο 2007, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.3.4.

**Πίνακας 2.3.4 Δειγματοληψίες αέρα στις εγκαταστάσεις στην Αγιά**

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΑΕΡΑ	ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΕΠΙΣΚΕΨΗΣ	ΣΗΜΕΙΑ ΔΕΙΓ/ΨΙΑΣ	ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ
1-11-06	14-21°C	9:00-15:30	1, 2, 3, 4, Θ3	Drencher σε λειτουργία από 9:00-12:40
9-12-06	13-15 °C	11:00- 13:30	2,3,4, Θ3	Drencher εκτός λειτουργίας
4-1-07	6-8 °C	17:00- 19:00	2,3,4, Θ3	Drencher εκτός λειτουργίας
3-3-07	17-20 °C	11:00- 14:30	2,3,4, Θ3	Drencher εκτός λειτουργίας
17-4-07	24 °C	9:30-12:00	2,3,4, Θ3	Drencher εκτός λειτουργίας

Το Drencher στο συνεταιρισμό της Αγιάς βρίσκονταν σε ένα χώρο κλειστό (δωμάτιο), στο οποίο μόνο από τη μια πλευρά υπήρχε άνοιγμα (πόρτα). Οι θέσεις δειγματοληψίας 1 και 2 αφορούν τον κλειστό χώρο στον οποίο ήταν τοποθετημένο και λειτουργούσε το Drencher σε διαφορετικές αποστάσεις από αυτό. Το σημείο 2 βρίσκονταν δίπλα στο γραφείο όπου σύχναζε το προσωπικό. Σε κλειστό χώρο επίσης, γραφείο προσωπικού, αναφέρεται και η θέση δειγματοληψίας 4, αρκετά μέτρα όμως μακριά από τον χώρο του Drencher. Δειγματοληψίες αέρα πραγματοποιήθηκαν και σε εξωτερικό χώρο στο προαύλιο (Σημείο 3), αλλά και σε θάλαμο στον οποίο τοποθετούνταν μήλα που είχαν δεχθεί μεταχείριση στο Drencher. (Θάλαμος 3)

### **2.3.3. Σύστημα δειγματοληψίας**

Η δειγματοληψία γινόταν με διέλευση ορισμένου όγκου αέρα με τη βοήθεια ατομικών αντλιών τύπου SKC, Model 224-44XR, διαμέσου ειδικών παγίδων, που προετοιμαζόταν στο εργαστήριο. Ο όγκος του αέρα ο οποίος περνούσε από την παγίδα σε κάθε δειγματοληψία υπολογιζόταν ως γινόμενο του χρόνου δειγματοληψίας επί της μετρούμενης ροής δειγματοληψίας του αέρα. Η ροή δειγματοληψίας ήταν σταθερή κατά τη διάρκεια κάθε δειγματοληψίας χάρη στην παρουσία ρυθμιστή ροής σε κάθε σύστημα δειγματοληψίας, ο οποίος είχε ρυθμιστεί και κλειδώσει η ρύθμισή του πριν την έναρξη των δειγματοληψιών.

Οι συνήθεις χρόνοι δειγματοληψίας ήταν από 30 - 60 λεπτά. Η ροή δειγματοληψίας ελεγχόταν με ροόμετρο ροής στην αρχή, στη μέση και στο τέλος του χρόνου κάθε δειγματοληψίας. Η πραγματική ροή υπολογιζόταν από τις ενδείξεις δύο επιπέδων του ροομέτρου με βάση την καμπύλη βαθμονόμησης του.

Συνολικά το σύστημα δειγματοληψίας αποτελείτο από την παγίδα, την αναροφητική αντλία και το ρυθμιστή ροής και συνοδευόταν από το ροόμετρο ροής. Οι παγίδες ήταν αυτοσχέδιες και προετοιμάζονταν στο εργαστήριο την προηγούμενη ημέρα κάθε δειγματοληψίας. Κάθε παγίδα περιείχε το προσροφητικό υλικό σε ποσότητα 2gr πακτωμένο σε πάχος περίπου 1 cm. Το προσροφητικό υλικό συγκρατιόταν στην αρχή και στο τέλος του από δύο στρόγγυλα λεπτά δισκία από αδρανές πορώδες υλικό. Το προσροφητικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε στις δειγματοληψίες αέρα στη Ζαγορά και στην Αγιά ήταν το Supelpack-2 (Supelco, Bellafontaine, USA).

Η επιλογή του υλικού αυτού έγινε από προκαταρκτική μελέτη δοκιμών διάφορων υλικών, όπως τα C-18, Florisil, XAD-2, XAD-4, που είχε πραγματοποιηθεί προγενέστερα στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας και Γεωργικής Φαρμακολογίας για την αξιολόγησή τους στη χρήση τους ως προσροφητικών στον προσδιορισμό φυτοπροστατευτικών ουσιών στον αέρα ( Tsiropoulos et al., 2005)

## **2.4 Έλεγχος υπολειμμάτων DPA στα δείγματα αέρα**

### **2.4.1. Χημικές ουσίες (διαλύτες και αναλυτικά πρότυπα)**

- Ακετόνη τύπου *Pesticide residue analysis*
- Διφαινυλαμίνη (DPA), αναλυτικό πρότυπο καθαρότητας 99,7%
- Μητρικό πρότυπο διάλυμα διφαινυλαμίνης σε ακετόνη συγκέντρωσης 1050 µg/ml.
- Διάλυμα εργασίας DPA σε ακετόνη συγκέντρωσης 50 µg/ml, το οποίο παρασκευάστηκε από το μητρικό πρότυπο διάλυμα με κατάλληλη αραιώση.
- Πρότυπα διαλύματα βαθμονόμησης: Από το διάλυμα εργασίας παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα DPA συγκεντρώσεων 0,1 - 0,2 - 0,5 – 1 – 2 - 5 και 10 µg/ml σε ακετόνη για τη βαθμονόμηση του χρωματογραφικού σήματος.

### **2.4.2. Εκχύλιση**

Το προσροφητικό υλικό κάθε παγίδας μαζί με τα δύο δισκία μεταφέρονταν σε γυάλινο κυλινδρικό φιαλίδιο των 10 ml, όπου ακολουθούσε η εκχύλισή του με 2 ml ακετόνης σε παλίνδρομο ανακινήτηρα για 20 min. Μετά από φυγοκέντριση στις 3500rpm για 10 min μέρος από το υπερκείμενο εκχύλισμα μεταφερόταν σε φιαλίδια χρωματογραφίας για την έκχυση στο χρωματογραφικό σύστημα.

### **2.4.3. Χρωματογραφική ανάλυση**

Για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων διφαινυλαμίνης στα αέρια δείγματα χρησιμοποιήθηκε σύστημα αεριοχρωματογράφου τύπου Hewlett-Packard 6890 εφοδιασμένου με ανιχνευτή αζώτου φωσφόρου (NPD), αυτόματο εισαγωγέα

(autosampler,) και τριχοειδή χρωματογραφική στήλη (30m x 0,25mm x 0,25μm) τύπου EC-5 με επικάλυψη 5% dimethyl και 95% dimethyl siloxane ως σταθερή φάση. Η καταγραφή και επεξεργασία του χρωματογραφικού σήματος έγινε σε Η/Υ με το πρόγραμμα Chem Station της Hewlett-Packard. Οι συνθήκες λειτουργίας του αεριοχρωματογράφου ήταν:

- ❖ Εισαγωγέας τύπου split-splitless, σε κατάσταση pulsed splitless (40 psi για 1,1 min)
- ❖ Θερμοκρασία εισαγωγέα 240°C
- ❖ Όγκος εκχυόμενου δείγματος 2 μL
- ❖ Φέρον αέριο Ήλιο (He) με ροή 1 ml/min.
- ❖ Θερμοκρασιακό πρόγραμμα χρωματογραφικού φούρνου :

Αρχική θερμοκρασία 70° C για 2 min, άνοδος με ρυθμό 12° C/min, μέχρι τους 220°C, άνοδος με ρυθμό 6° C/min μέχρι τους 250° C, άνοδος με ρυθμό 20° C/min μέχρι τους 280°C και διατήρηση στους 280°C για 10 min (συνολικός χρόνος ανάλυσης 36,5 min)

- ❖ Ανιχνευτής αζώτου-φωσφόρου (NPD) σε θερμοκρασία 320° C
- ❖ Αέρια ανιχνευτή: Αέρας 60 ml/min, Υδρογόνο (H<sub>2</sub>) 3 ml/min και Άζωτο (N<sub>2</sub>) για make up 5 ml/min.



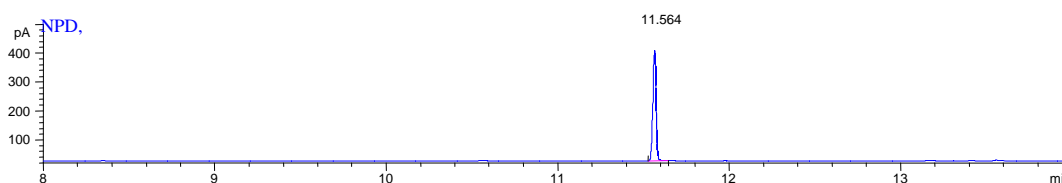
**Εικόνα 2.4.1 Χρωματογραφικό σύστημα GC**

### 3. Αποτελέσματα και συζήτηση

#### 3.1. Αξιολόγηση αναλυτικής μεθοδολογίας προσδιορισμού υπολειμμάτων διφαινυλαμίνης

Η αναλυτική μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων διφαινυλαμίνης στον αέρα αξιολογήθηκε ως προς την ακρίβεια, την ορθότητά της αλλά και ως προς την εκλεκτικότητα, τα όρια ποσοτικού προσδιορισμού της διφαινυλαμίνης στον αέρα.

Η ταυτοποίηση της διφαινυλαμίνης (DPA) στα χρωματογραφήματα των εκχυλισμάτων των δειγμάτων αέρα όπως προέκυψαν από την ανάλυση στο αεροχρωματογραφικό σύστημα GC-NPD έγινε με βάση το χρόνο κατακράτησής της. Ο χρόνος κατακράτησης της DPA με τις εφαρμοζόμενες χρωματογραφικές συνθήκες είναι 11,56 min όπως φαίνεται στο παρακάτω χρωματογράφημα



**Εικόνα 3.1.1 Χρωματογράφημα προτύπου διαλύματος DPA σε σύστημα GC-NPD.**

Τα δείγματα του μάρτυρα ( είτε εκχύλισμα αχρησιμοποίητου προσροφητικού είτε δείγματα αέρα από περιοχές απομακρυσμένες από τους χώρους των μετασυλλεκτικών εγκαταστάσεων) όπως ήταν αναμενόμενο, δεν εμφάνισαν κορυφές στους χρόνους κατακράτησης της κορυφής της διφαινυλαμίνης και ως εκ τούτου δεν παρουσιάστηκε δυσκολία στην επεξεργασία των χρωματογραφημάτων.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης της διφαινυλαμίνης στα δείγματα έγινε με την τεχνική του εξωτερικού προτύπου με τη χρήση καμπύλης αναφοράς. Κατασκευάστηκαν οι καμπύλες αναφοράς για πρότυπα διαλύματα συγκεντρώσεων από 0,10 έως 10  $\mu\text{g/ml}$  ( $n=7$ ) σε ακετόνη και μελετήθηκε η γραμμικότητα του ανιχνευτή. Κάθε καμπύλη αναφοράς περιγράφεται από την εξίσωση  $S = aC + K_b$ , όπου

S: η επιφάνεια της κορυφής της ουσίας στο χρωματογράφημα

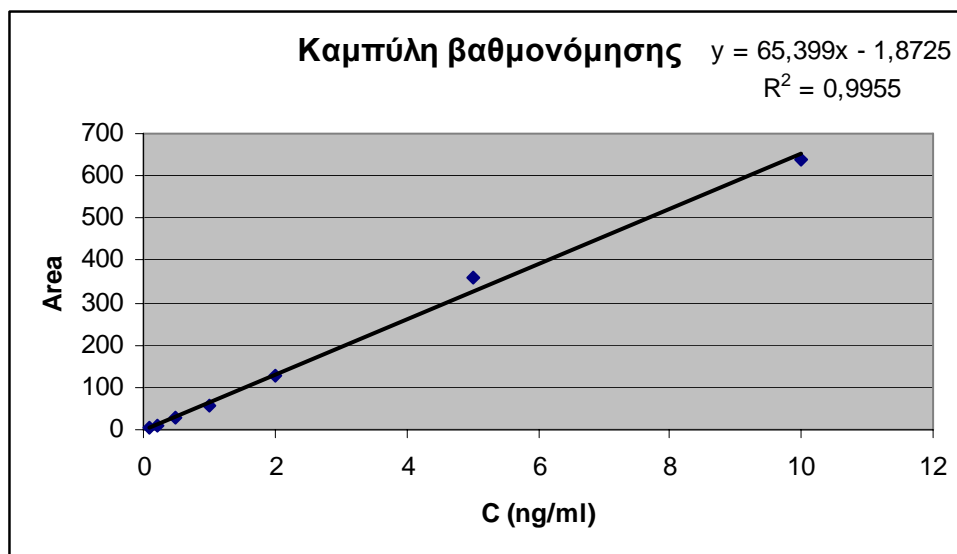
C: η συγκέντρωση της ουσίας στο πρότυπο διάλυμα

$K_a$ : η κλίση της ευθείας και

$K_b$ : η τεταγμένη επί την αρχή

Στο Διάγρ. 3.1.1 παρουσιάζεται η καμπύλη αναφοράς (βαθμονόμησης) της διφαινυλαμίνης με χρήση προτύπων διαλυμάτων σε διαλύτη για το σύστημα GC-NPD. Επίσης, παρουσιάζεται και η εξίσωση συσχέτισης του χρωματογραφικού σήματος με την ενέσιμη συγκέντρωση καθώς και ο συντελεστής συσχέτισης  $R^2$  όπως προέκυψε από την επεξεργασία των αποκλίσεων με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων.

Μετά από έλεγχο που πραγματοποιήθηκε με σύγκριση των τιμών του χρωματογραφικού σήματος προτύπων διαλυμάτων σε ακετόνη και προτύπων διαλυμάτων σε ακετονικό εκχύλισμα προσροφητικού υλικού δεν παρατηρήθηκε καμία επίδραση υποστρώματος στην απόκριση του ανιχνευτή και ως εκ τούτου όλες οι πρότυπες καμπύλες (καμπύλες βαθμονόμησης) παράχθηκαν από εκχύσεις προτύπων διαλυμάτων διφαινυλαμίνης σε ακετόνη.



**Διάγραμμα 3.1.1 Καμπύλη αναφοράς του συστήματος GC-NPD για πρότυπα διαλύματα διφαινυλαμίνης σε διαλύτη**

Κάτω από καθορισμένες και σταθερές πειραματικές συνθήκες η επιφάνεια (εμβαδόν) των κορυφών των χρωματογραφημάτων είναι μέτρο ποσοτικοποίησης των αντίστοιχων συστατικών στο εξεταζόμενο δείγμα. Έτσι, η συγκέντρωση της DPA για κάθε αναλυτικό δείγμα (ακετονικό εκχύλισμα του προσροφητικού υλικού) υπολογίστηκε από την επιφάνεια των κορυφών των χρωματογραφημάτων χρησιμοποιώντας παράλληλα την καμπύλη αναφοράς. Οι συγκεντρώσεις της DPA στον αέρα εκφράστηκαν τελικά σε  $\mu\text{g DPA}/\text{m}^3$ . Αυτό προκύπτει ως εξής:

- Από την καμπύλη βαθμονόμησης υπολογίζεται η συγκέντρωση του αναλύτη  $C_i$  (σε  $\mu\text{g/ml}$ ) στο ενέσιμο διάλυμα στο χρωματογραφικό σύστημα.
- Υπολογίζεται η ποσότητα του αναλύτη  $2C_i$  (σε  $\mu\text{g}$  δ.ο.) που περιέχεται στο εκχύλισμα (2 ml ακετόνης). Η ποσότητα αυτή του αναλύτη ισούται με την εκροφηθείσα ποσότητα από το προσροφητικό υλικό με την εκχύλιση. Η ποσότητα αυτή του αναλύτη είναι η ποσότητα που παγιδεύτηκε (προσροφήθηκε) στο προσροφητικό υλικό κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας .
- Υπολογίζεται η συγκέντρωση του αναλύτη στον αέρα  $C_{\text{air}} = 2C_i/V_s$  ανάγοντας την ποσότητα του αναλύτη που προσροφήθηκε στον όγκο του αέρα που διήλθε από την παγίδα ( όγκος δειγματοληψίας) και εκφράζεται τελικά σε  $\mu\text{g}$  δ.ο./ L ή σε  $\mu\text{g DPA/m}^3$  .

Η ορθότητα και η ανάκτηση αξιολογήθηκαν με πειράματα ανάκτησης μετά από τεχνητό εμβολιασμό του προσροφητικού υλικού στην παγίδα με γνωστή ποσότητα προτύπου ακετονικού διαλύματος διφαινυλαμίνης, διέλευση αέρα (με συνθήκες χρόνου και ροής ανάλογες της δειγματοληψίας) και ακολούθως εκχύλιση του προσροφητικού υλικού της παγίδας και χρωματογραφικό προσδιορισμό του αναλύτη όπως περιγράφεται στην παράγραφο 2.4.2 και 2.4.3.

Στη συνέχεια υπολογίστηκε η ποσότητα της διφαινυλαμίνης που ανακτήθηκε σε σχέση με αυτή που εφαρμόστηκε με τον εμβολιασμό. Τα πειράματα ανάκτησης πραγματοποιήθηκαν εις πενταπλούν για κάθε επίπεδο φόρτισης και για καθένα από τα δύο επίπεδα ροής του αέρα δια μέσου της παγίδας. Τα αποτελέσματα, δηλαδή η % ανάκτηση και η επαναληψιμότητα, η οποία εκφράζεται ως σχετική τυπική απόκλιση (RSD) της μεθόδου, παρουσιάζονται στους Πίνακες 3.1.1 και 3.1.2.

Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα, η ορθότητα της μεθόδου είναι ικανοποιητική, καθώς οι τιμές των ανακτήσεων (μέση τιμή πέντε επαναλήψεων) για την DPA είναι εντός της περιοχής 70-110% που θεωρείται αποδεκτή για αναλύσεις υπολειμμάτων, ενώ η ακρίβεια θεωρείται επίσης ικανοποιητική, καθώς η σχετική τυπική απόκλιση κυμάνθηκε από 2-9%.

**Πίνακας 3.1.1** Μέσες τιμές ανάκτησης (%) της διφαινυλαμίνης και τιμές σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD) εμβολιασμένου προσροφητικού υλικού σε διαφορετικά επίπεδα συγκεντρώσεων για n=5 μετά από διέλευση περιβάλλοντα του εργαστηρίου ατμοσφαιρικού αέρα με ροή 2 L/min για 30min

Προσροφητικό υλικό	Ανάκτηση % ± RSD			
	0.10 µg	0.50 µg	1.0 µg	10 µg
Supelpack-2	98 ± 2	92 ± 9	97 ± 4	95 ± 5
C-18	84 ± 7	77 ± 5	86 ± 9	93 ± 7
Florisil	81 ± 10	79 ± 5	76 ± 9	88 ± 7
XAD-2	94 ± 7	79 ± 5	79 ± 9	90 ± 7
XAD-4	104 ± 7	97 ± 5	90 ± 9	83 ± 7

**Πίνακας 3.1.2.** Μέσες τιμές ανάκτησης (%) της διφαινυλαμίνης και τιμές σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD) εμβολιασμένου προσροφητικού υλικού (1,0 µg) σε διαφορετικές συνθήκες διέλευσης περιβάλλοντα ατμοσφαιρικού αέρα από την παγίδα.

Προσροφητικό υλικό	Ανάκτηση % ± RSD (n=5)		
	1 L/min, 60 min	2 L/min, 60 min	2 L/min, 30 min
Supelpack-2	94 ± 6	92 ± 7	101 ± 5
C-18	94 ± 5	90 ± 3	91 ± 4
Florisil	86 ± 8	89 ± 12	91 ± 7
XAD-2	87 ± 8	79 ± 9	91 ± 4
XAD-4	84 ± 6	87 ± 5	91 ± 4

Στους ανωτέρω Πίνακες παρουσιάζεται συνολικά η μελέτη αξιολόγησης διάφορων προσροφητικών υλικών ως προς την ικανότητά τους να προσροφούν ικανοποιητικά τη διφαινυλαμίνη και να είναι δυνατή η εκρόφησή της με την ακολουθούμενη εκχύλιση. Η αξιολόγηση έγινε ως προς τέσσερα διαφορετικά επίπεδα φόρτισης (εμβολιασμού) του προσροφητικού υλικού, ως προς τις συνθήκες διέλευσης του αέρα (ροή και χρόνος δειγματοληψίας) και ως προς τη σταθερότητα της



διφαινυλαμίνης στο κάθε προσροφητικό υλικό για διαφορετικά χρονικά διαστήματα και διαφορετικές συνθήκες αποθήκευσης ( Πίνακες 3.1.1 , 3.1.2 και 3.1.3).

**Πίνακας 3.1.3.** Μέσες τιμές ανάκτησης (%) της διφαινυλαμίνης και τιμές σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD) εμβολιασμένου προσροφητικού υλικού (1,0 μg) σε διαφορετικές συνθήκες αποθήκευσης της παγίδα μετά από διέλευση περιβάλλοντα ατμοσφαιρικού αέρα από την παγίδα με ροή 2 L/min για 30min.

**Ανάκτηση % ± RSD ( n =5)**

Προσροφητικό υλικό	Θερμοκρασία δωματίου	Θερμοκρασία δωματίου	-4 °C
	1 ημέρα	1 εβδομάδα	1εβδομάδα
Supelpack-2	88 ± 4	75 ± 7	95 ± 6
C-18	84 ± 4	80 ± 6	89 ± 7
Florisil	79 ± 4	75 ± 5	76 ± 8
XAD-2	81 ± 6	80 ± 6	83 ± 2
XAD-4	89 ± 3	82 ± 8	80 ± 5

Όλα τα προσροφητικά υλικά έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα ως προς την ανακτησιμότητα της διφαινυλαμίνης και ως προς τη μη επίτευξη του όγκου διαφυγής της διφαινυλαμίνης από τα δοκιμασθέντα προσροφητικά με τις συγκεκριμένες συνθήκες δειγματοληψίας. Επομένως όγκοι ατμοσφαιρικού αέρα έως και 120 L μπορούν να διέλθουν από την παγίδα για τη δειγματοληψία της διφαινυλαμίνης χωρίς να υπάρχει κίνδυνος διαφυγής της ( Πίνακας 3.1.2).

Με βάση και τα χρωματογραφικά σήματα που προέκυπταν από τις εκχυλίσεις των διαφορετικών προσροφητικών υλικών επιλέχθηκαν δύο προσροφητικά υλικά, που έδιναν το καθαρότερο χρωματογράφημα και τη σταθερότερη γραμμή βάσης, ως τα καλλίτερα για να χρησιμοποιηθούν στη δειγματοληψία της διφαινυλαμίνης στον αέρα. Τα υλικά αυτά είναι κατά σειρά αξιολόγησης το Supelpack-2 και το C-18. Μετά τις πρώτες δοκιμαστικές δειγματοληψίες που έγιναν στη Ζαγορά και με τα δύο αυτά υλικά αποφασίστηκε σε όλες οι δειγματοληψίες, που θα πραγματοποιούνταν στα πλαίσια αυτής της μελέτης, να χρησιμοποιηθεί το Supelpack-2 ως προσροφητικό υλικό.

Σαν **όριο ανίχνευσης** (Limit of Detection-LOD) της μεθόδου, με βάση ότι η σχέση σήματος προς θόρυβο ισούται με 3, θεωρήθηκαν τα 0,02 µg/ml για την DPA σε ενέσιμο διάλυμα στο χρωματογραφικό σύστημα..

Σαν **όριο προσδιορισμού** (Limit of Quantification-LOQ) της μεθόδου, συντηρητικά υπολογιζόμενο με βάση τη σχέση  $LOQ = 3 \cdot LOD$ , θεωρήθηκαν τα 0,06 µg/ml για την DPA σε ενέσιμο διάλυμα στο χρωματογραφικό σύστημα. Η ενέσιμη αυτή συγκέντρωση σύμφωνα με την ακολουθούμενη επεξεργασία του προσροφητικού υλικού και για δειγματοληψία 1 ώρας με τη μέγιστη ροή των 2 L/min αντιστοιχεί σε συγκέντρωση διφαινυλαμίνης στον αέρα ίση με 1,0 µg/m<sup>3</sup>.

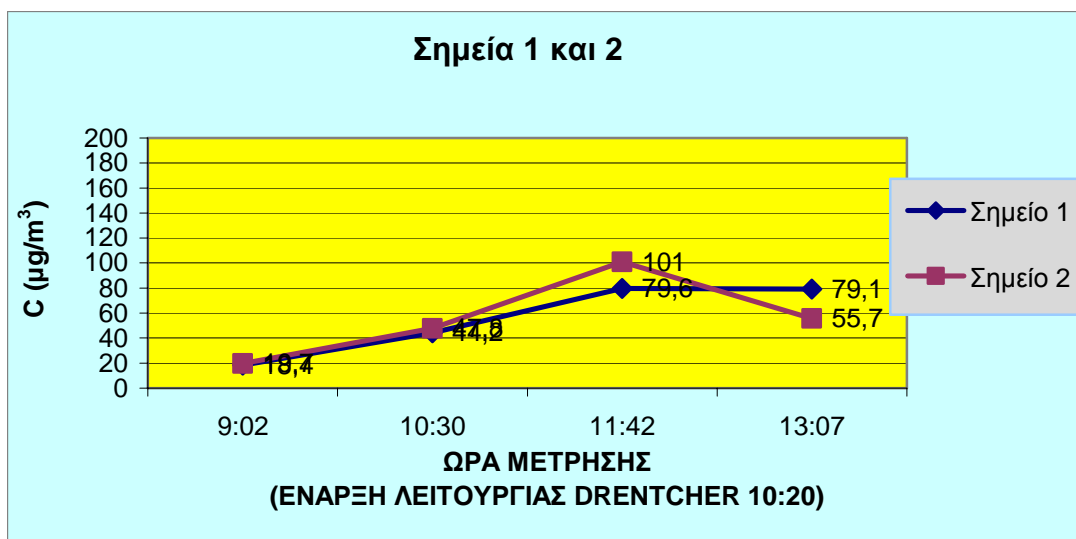
### **3.2 Συγκεντρώσεις υπολειμμάτων διφαινυλαμίνης στον αέρα -Ζαγορά**

Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων γίνεται αρχικά με χρονολογική σειρά για κάθε δειγματοληψία και στο τέλος πραγματοποιείται συνολική ανακεφαλαίωση για όλο το χρονικό διάστημα των μετρήσεων.

#### **20-09-2006**

Στις 10:20 π.μ. της ημέρας αυτής, το Drencher τέθηκε σε λειτουργία, η οποία συνεχίστηκε απρόσκοπτα έως το χρονικό διάστημα του τέλους των μετρήσεων και μετά. Στο διάγραμμα 3.2.1 παρουσιάζεται η διακύμανση των συγκεντρώσεων της διφαινυλαμίνης (DPA ) στον αέρα στα σημεία 1 και 2 στο χώρο του Drencher ολοκληρωμένης παραγωγής την 20-9-06.

Παρατηρούμε ότι στα Σημεία 1 και 2 η συγκέντρωση της DPA στο χώρο παρουσιάζει μια αυξανόμενη πορεία από την έναρξη λειτουργίας του Drencher. Αρχικά πριν την έναρξη λειτουργίας του Drencher καταγράφηκαν στον αέρα συγκεντρώσεις της DPA σε επίπεδα περίπου 20µg/m<sup>3</sup>, που μπορούν να θεωρηθούν σαν συγκεντρώσεις υποβάθρου για το συγκεκριμένο χώρο. Αξίζει να σημειωθεί ότι το Drencher λειτούργησε στο συνεταιρισμό και τις δύο (2) προηγούμενες ημέρες.



**Διάγραμμα 3.2.1 Συγκέντρωση DPA στον αέρα στα Σημεία 1 και 2 του Αγροτικό Συνεταιρισμό Ζαγοράς την 20-9-06**

Στο χώρο των Σημείων 1 και 2 παρατηρείται συνεχής αύξηση των τιμών και μια σχετική σταθεροποίηση σε υψηλά επίπεδα τις τελευταίες ώρες λόγω συνεχούς λειτουργίας του Drencher και κατά συνέπεια εμπλουτισμού της ατμόσφαιρας σε διφαινυλαμίνη.

Από τη σύγκριση των δύο τελευταίων μετρήσεων στο Σημείο 2 με τις αντίστοιχες του Σημείου 1, συμπεραίνουμε ότι στις 11:20 σημειώθηκε μια υψηλότερη τιμή από αυτή του Σημείου 1 γεγονός το οποίο αποδίδεται στο ότι το Σημείο 2 βρισκόταν σε μικρότερη απόσταση από το Drencher σε σχέση με το 1. Τα επίπεδα της DPA στις 13:05 στο Σημείο 2 σημειώνονται χαμηλότερα από αυτά του 1 και αυτό γιατί ο χώρος γύρω από το 1 επιβαρύνεται περισσότερο τις τελευταίες ώρες λόγω της πτητικοποίησης των μορίων DPA από τα μεταχειρισθέντα μήλα αλλά κυρίως από τα απόνερα από τις παλέτες που στράγγιζαν μόλις έβγαιναν από το Drencher και στοιβάζονταν στο χώρο εκείνο.

Από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στον εξωτερικό χώρο (Σημείο 3), στο Drencher στο οποίο διαβρέχονταν τα μήλα συμβατικής καλλιέργειας, και στο Σημείο 5 (χώρος φορτοεκφόρτωσης), φαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις της διφαινυλαμίνης ήταν πιο χαμηλές από τις αντίστοιχες των Σημείων 1 και 2 ακόμα και μετά από αρκετές ώρες λειτουργίας του μηχανήματος λόγω καλύτερου αερισμού των χώρων αυτών. Εντούτοις και στις θέσεις δειγματοληψίας του εξωτερικού χώρου οι τιμές της

συγκέντρωσης της διφαινυλαμίνης παρουσιάζουν μια ανάλογη αυξητική τάση με την πάροδο του χρόνου λόγω συσσώρευσης της ουσίας στον αέρα.

Από τη σύγκριση των δύο (2) τελευταίων μετρήσεων με τις αντίστοιχες του Σημείου 1, συμπεραίνουμε ότι στις 11:20 σημειώθηκε μια αρκετά υψηλότερη τιμή από αυτή του Σημείου 1 γεγονός το οποίο οφείλεται στο ότι το Σημείο 2 βρισκόταν σε πολύ μικρότερη απόσταση από το Drencher σε σχέση με το 1. Τα επίπεδα της DPA στις 13:05 στο Σημείο 2 σημειώνονται χαμηλότερα από αυτά του 1 και αυτό γιατί ο χώρος γύρω από το 1 επιβαρύνεται περισσότερο τις τελευταίες ώρες λόγω της διάχυσης των μορίων DPA από την εξάτμιση των απόνερων τα οποία προέρχονταν από τις παλέτες που στράγγιζαν μόλις έβγαιναν από το Drencher και στοιβάζονταν στο χώρο εκείνο.

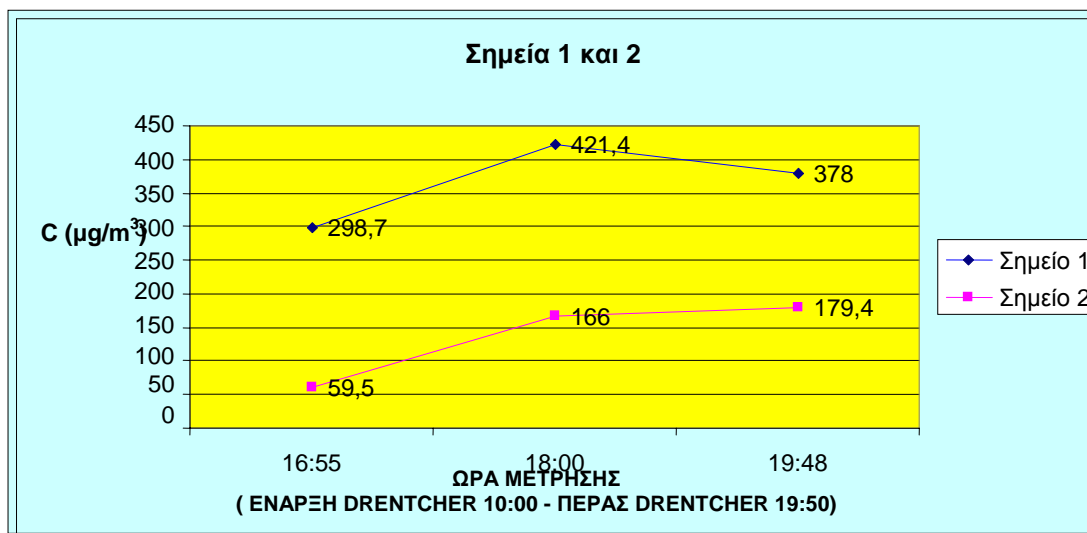
Από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στον εξωτερικό χώρο, στο Drencher στο οποίο διαβρέχονταν τα μήλα συμβατικής καλλιέργειας (Σημείο 3) και στον χώρο φορτοεκφόρτωσης (Σημείο 5), φαίνεται (Πίνακας 3.2.1.) ότι οι τιμές διφαινυλαμίνης ήταν πιο χαμηλές από τις αντίστοιχες των Σημείων 1 και 2 ακόμα και μετά από αρκετές ώρες λειτουργίας του μηχανήματος λόγω καλύτερου αερισμού των χώρων αυτών. Εντούτοις και στις θέσεις δειγματοληψίας του εξωτερικού χώρου οι τιμές των υπολειμμάτων παρουσιάζουν μια ανάλογη αυξητική τάση με την πάροδο του χρόνου λόγω συσσώρευσης των μορίων της ουσίας στον αέρα.

**Πίνακας 3.2.1 Τιμές DPA στον αέρα στα Σημεία 5 και 3 του Αγροτικό Συνεταιρισμό Ζαγοράς την 20-9-06**

ΩΡΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	ΤΙΜΗ DPA ΣΤΟΝ ΑΕΡΑ
<b>Σημείο 5</b>	
9:07	2,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
10:30	3,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
11:47	6,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
13:00	3,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
<b>Σημείο 3</b>	
9:43	26,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
13:10	53 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

**3/10/2006**

Ανάλογη ήταν και η πορεία των τιμών που προέκυψαν από τις δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν κατά την επίσκεψή μας τις απογευματινές ώρες της 3/10/2006, ενώ το Drencher ήταν σε λειτουργία από τις 10:00 π.μ. Σημειώνεται ότι το Drencher τέθηκε εκτός λειτουργίας στις 19:50.



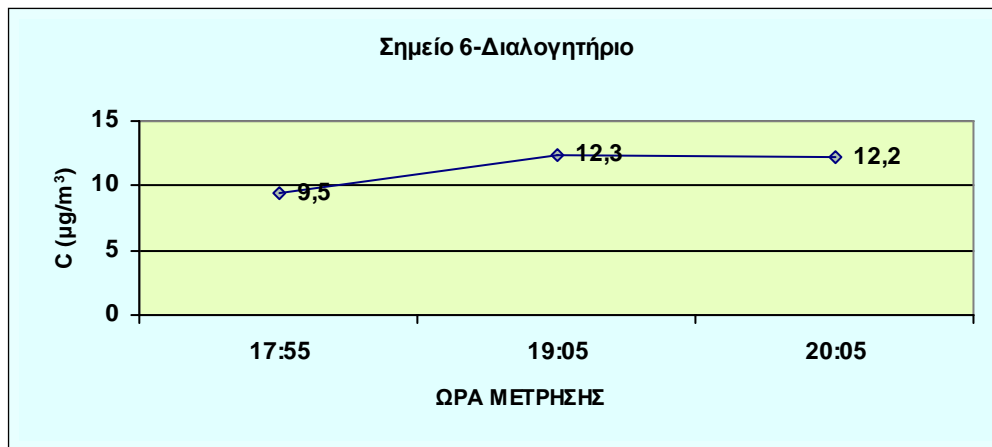
### **Διάγραμμα 3.2.2 Συγκέντρωση DPA στον αέρα στα Σημεία 1 και 2 του Αγροτικού Συνεταιρισμού Ζαγοράς την 3-10-06**

Παρατηρείται ότι η διακύμανση των συγκεντρώσεων της DPA στα Σημεία 1 και 2 είναι ανάλογη με αυτή της 20-9-2006 και ότι οι τιμές στο Σημείο 1 είναι υψηλότερες σε σχέση με το Σημείο 2, αφού αυτό βρισκόταν δίπλα στις παλέτες που στραγγίζαν αμέσως μετά τη διαβροχή τους από το Drencher και λειτουργούσαν σαν επιμέρους πηγή ρύπανσης του χώρου.

Ωστόσο, οι τιμές των συγκεντρώσεων της DPA που παρατηρήθηκαν στα Σημεία αυτά είναι σαφώς υψηλότερες αυτών που παρατηρήθηκαν στις 20-9-2006. Η διαφορά αυτή αποδίδεται στο ότι στις 3-10-2006 η δειγματοληψία έγινε τις απογευματινές ώρες, αφού δηλαδή το Drencher βρισκόταν σε λειτουργία από το πρωί. Επομένως η διαδικασία της διαβροχής είχε εφαρμοστεί για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα αλλά και η ποσότητα των μύλων που διεβράχισαν και παρέμειναν να στραγγίσουν ήταν μεγαλύτερη καθώς και τα απόνερα που συσσωρεύτηκαν ήταν περισσότερα.

Οι τιμές που προέκυψαν από τις μετρήσεις στο χώρο του διαλογητηρίου (Σημείο 6), ήταν όπως ανεμένετο χαμηλότερες από αυτές στο χώρο του Drencher (Drencher

Ολοκλ. Παραγωγής), αφού το διαλογητήριο βρίσκονταν στον επάνω όροφο του κτιρίου, άρα πολύ μακρύτερα από την κύρια πηγή ρύπανσης (Drencher).



**Διάγραμμα 3.2.3 Συγκέντρωση DPA στο χώρο του Διαλογητηρίου στον Αγρ. Συν. Ζαγοράς την 3-10-06**

Παρομοίως, λόγω της απόστασης από το Drencher της ολοκλ. Παραγωγής και καλύτερου αερισμού στον εξωτερικό χώρο, εξηγούνται και οι χαμηλότερες τιμές συγκέντρωσης DPA που μετρήθηκαν στον αέρα στον χώρο του προαυλίου (Σημεία 3 και 4) σε σχέση με αυτές που μετρήθηκαν το ίδιο χρονικό διάστημα στον αέρα στα Σημεία 1 και 2. Σημειώνεται ότι το Drencher συμβατικής παραγωγής που βρίσκονταν κοντά στα Σημεία 3 και 4 ήταν εκτός λειτουργίας, επομένως η κύρια πηγή ρύπανσης είναι το Drencher της ολοκλ. Παραγωγής.

Η υψηλότερη τιμή του σημείου 3 σε σχέση με αυτή του 4 πιθανώς οφείλεται στην περισσότερο βεβαρημένη ατμόσφαιρα στον χώρο αυτό λόγω λειτουργίας του Drencher συμβατικής την προηγούμενη ημέρα.

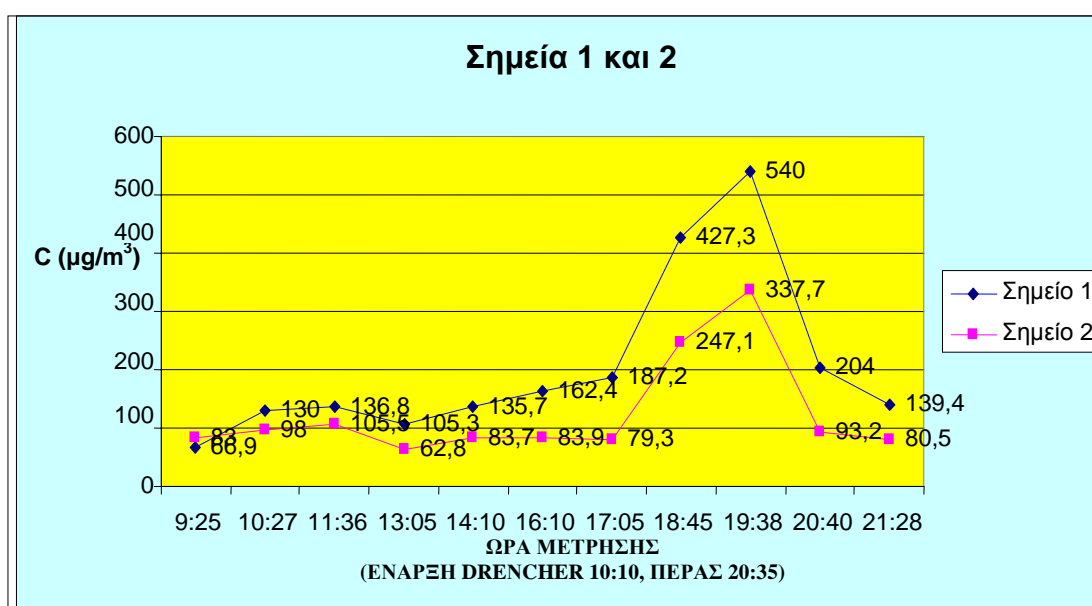
**Πίνακας 3.2.2 Συγκεντρώσεις DPA στον αέρα στα Σημεία 3 και 4 στον Αγρ. Συν. Ζαγοράς την 3-10-06**

ΩΡΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ DPA ΣΤΟΝ ΑΕΡΑ
<b>Σημείο 4</b>	
18:54	10 µg/m <sup>3</sup>
19:50	13,2 µg/m <sup>3</sup>
<b>Σημείο 3</b>	
17:47	20,3

**6/10/2006**

Στις 6/10/2006 πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες αέρα κατά τη διάρκεια μιας ολόκληρης ημέρας ώστε να καταγραφεί πλήρως η ημερήσια διακύμανση των τιμών της DPA στον αέρα. Άρχισαν από τις 9:00 και περατώθηκαν στις 23:00. Την ημέρα αυτή το Drencher τέθηκε σε λειτουργία στις 10:10 έως τις 14:02 και από τις 15:05 έως τις 20:35, όταν και σταμάτησε για την τρέχουσα καλλιεργητική περίοδο.

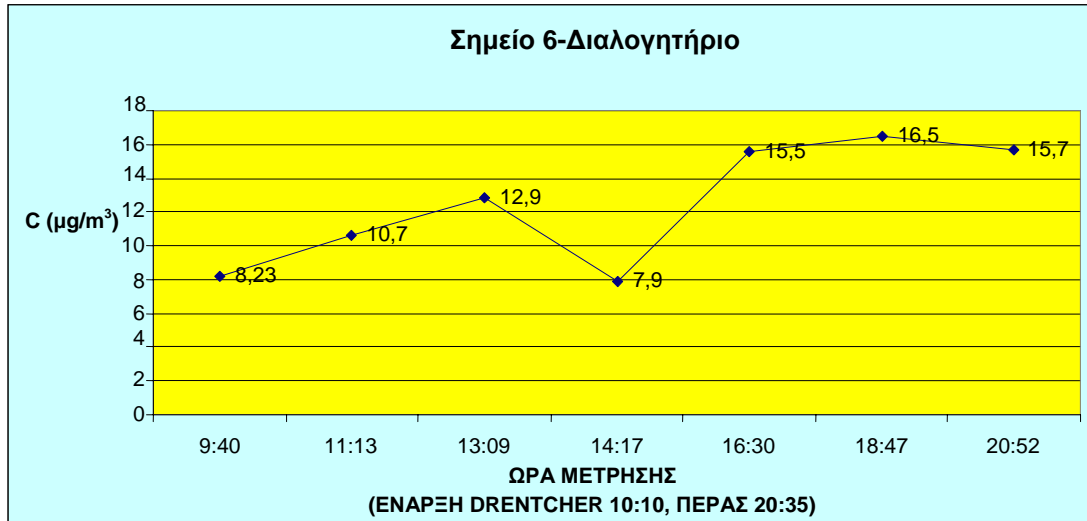
Στα διαγράμματα που ακολουθούν (Διαγρ. 3.2.5 και 3.2.6) η διακύμανση της συγκέντρωσης των τιμών της DPA στους χώρους όπου πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία αέρα.



**Διάγραμμα 3.2.4 Συγκέντρωση DPA στα Σημεία 1 και 2 στον Αγρ. Συν. Ζαγοράς την 6-10-06**

Στα Σημεία 1 και 2 την ημέρα αυτή σημειώθηκαν οι υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης DPA στον αέρα από όλη τη διάρκεια του πειράματος, με αποκορύφωμα την ώρα 19:38 όπου καταγράφηκε τιμή που υπερβαίνει τα 500µg/m<sup>3</sup>. Οι συγκεντρώσεις στο Σημείο 1 υπερέχουν των συγκεντρώσεων στο Σημείο 2 αφού αυτό βρισκόταν δίπλα στις παλέτες που στράγγιζαν αμέσως μετά τη διαβροχή τους από το Drencher και λειτουργούσαν σαν επιμέρους πηγή ρύπανσης του χώρου όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως.

Παρατηρείται επίσης η ύπαρξη υπολειμμάτων διφαινυλαμίνης στον αέρα ακόμα και πριν την έναρξη της λειτουργίας του Drencher ( $66,9$  και  $83 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), γεγονός που οφείλεται στην ήδη επιβαρυσμένη ατμόσφαιρα από τις προηγούμενες ημέρες. Οι τιμές αυτές είναι υψηλότερες από αυτές που παρατηρήθηκαν την πρώτη ημέρα δειγματοληψίας.

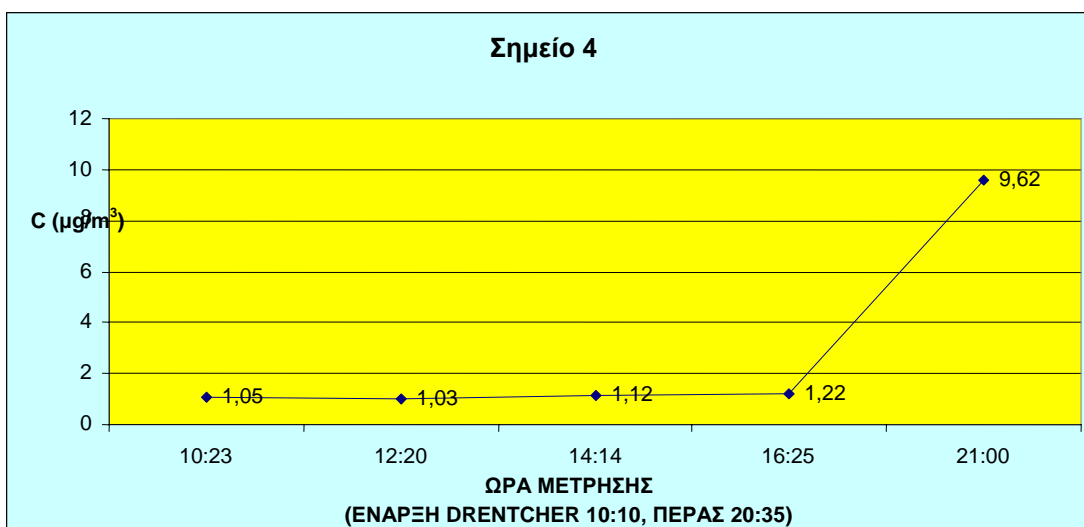


### **Διάγραμμα 3.2.5 Συγκέντρωση DPA στο διαλογητήριο στον Αγρ. Συνεταιρισμό Ζαγοράς την 6-10-06**

Η διακύμανση των συγκεντρώσεων της διφαινυλαμίνης παρουσιάζει αυξητική τάση στη διάρκεια της ημέρας. Ωστόσο η κάμψη της καμπύλης όπως αυτή προέκυψε από τις μετρήσεις στις 14:17 πιθανώς οφείλεται στο διάλειμμα της λειτουργίας του Drencher από τις 14:02 έως τις 15:05.

Στον εξωτερικό χώρο μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο χώρο του Σημείου 4 (Διαγρ. 3.2.6) και επιπλέον στην κεντρική είσοδο του συνεταιρισμού όπου έδρευε ο φύλακας (απόσταση από Drencher  $> 100\text{m}$ ). Η συγκέντρωση της DPA στο σημείο αυτό βρέθηκε  $6,51 \mu\text{g}/\text{m}^3$  στις 20:00, τιμή η οποία αν και χαμηλότερη από όλα τα άλλα σημεία, δείχνει ότι υπάρχει ένα κατώφλι παρουσίας της DPA στον αέρα ακόμα και σε τόσο μεγάλη ακτίνα.





**Διάγραμμα 3.2.6 Συγκέντρωση DPA στο Σημείο 4 στον Αγρ. Συνεταιρισμό  
Ζαγοράς την 6-10-06**

Στο χώρο του Σημείου 4 οι τιμές των υπολειμμάτων διφαινυλαμίνης στον αέρα σε όλη τη διάρκεια της ημέρας είναι αρκετά χαμηλές και σχεδόν σταθερές, με εξαίρεση στις 21:00 όπου η τιμή σχεδόν δεκαπλασιάζεται πιθανώς λόγω της συνεχούς συσσώρευσης στον αέρα των μορίων DPA από τις πρώτες ώρες λειτουργίας του Drencher.

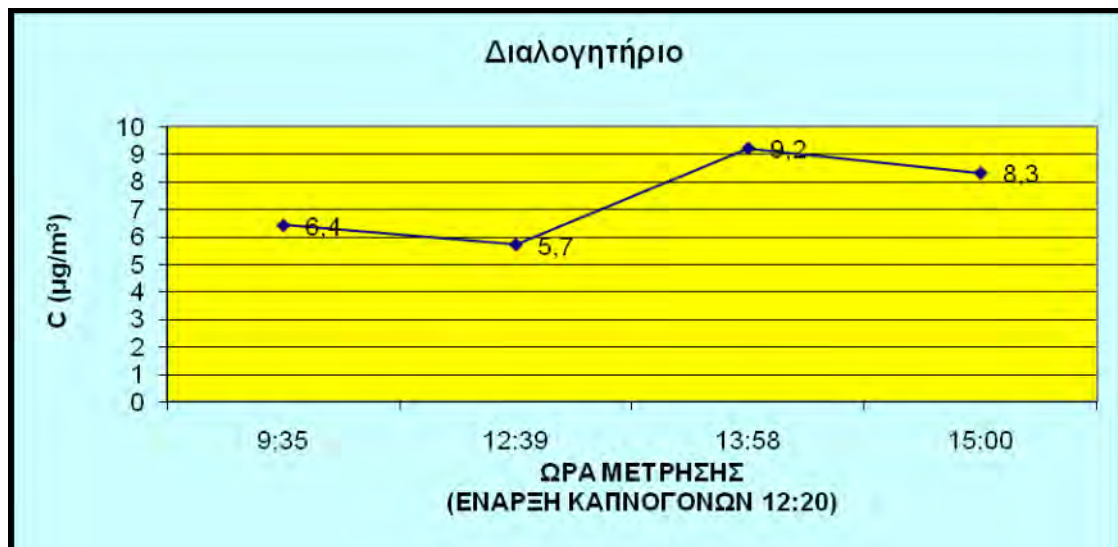
### **9/10/2006**

Στις 9/10/2006, όπως προαναφέρθηκε, το Drencher ήταν εκτός λειτουργίας από τις 6-10-06. Την ημέρα εκείνη όμως πραγματοποιήθηκε ο υποκαπνισμός του θαλάμου 16 με καπνογόνα διφαινυλαμίνης. Στον συγκεκριμένο θάλαμο τοποθετούνταν μήλα τα οποία δεν είχαν διαβρεχτεί στο Drencher και η μόνη μεταχείριση που δέχτηκαν ήταν αυτή του υποκαπνισμού. Επομένως οι παρατηρήσεις στην περίπτωση αυτή αφορούν την επιβάρυνση του αέρα στους γύρω χώρους με DPA που προέρχεται από τις διαρροές του θαλάμου υποκαπνισμού, επιπλέον της επιβάρυνσης υποβάθρου που υπάρχει στο χώρο.

Λαμβάνοντας υπόψη ότι ο υποκαπνισμός τελέστηκε στις 12:20 μέσα στον θάλαμο 16, προέκυψαν οι παρακάτω τιμές από δείγματα αέρα που συλλέχθηκαν πριν και μετά από αυτόν ( Πίνακας 3.2.3.):

**Πίνακας 3.2.3 Τιμές DPA στον εσωτερικό αέρα του θαλ. 16 πριν και μετά τον υποκαπνισμό την 9-10-06**

ΩΡΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ DPA ΣΤΟΝ ΑΕΡΑ
<b>Θ-16</b>	
10:56	8,62 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
15:10	288 $\mu\text{g}/\text{m}^3$



**Διάγραμμα 3.2.7 Συγκέντρωση DPA στο Διαλογητήριο στον Αγρ. Συνεταιρισμό Ζαγοράς την 9-10-06**

Από το διάγραμμα 3.2.7, προκύπτει ότι ο χώρος του διαλογητηρίου, ο οποίος βρίσκεται στον πάνω όροφο από τον θάλαμο 16, δεν επηρεάζεται σημαντικά από τον υποκαπνισμό.

Οι μετρήσεις στον χώρο του Σημείου 2 ( Πίνακας 3.2.4.) έδειξαν ότι και ο χώρος αυτός που βρίσκονταν ο διαβρέκτης επηρεάστηκε ελαφρώς από τον υποκαπνισμό αφού παρατηρήθηκε μικρή άνοδος της συγκέντρωσης διφαινυλαμίνης αμέσως μετά το τέλος της διαδικασίας υποκαπνισμού στο Θ 16.

**Πίνακας 3.2.4 Συγκεντρώσεις DPA στο Σημείο 2 την 9-10-06**

<b>Σημείο 2</b>	
<b>ΩΡΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ</b>	<b>ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ DPA ΣΤΟΝ ΑΕΡΑ</b>
9:26	25,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
12:44	39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Τα αποτελέσματα των επόμενων ημερών που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα 3.2.5.

**Πίνακας 3.2.5 Συγκεντρώσεις DPA στον αέρα στον Αγρ. Συν. Ζαγοράς**

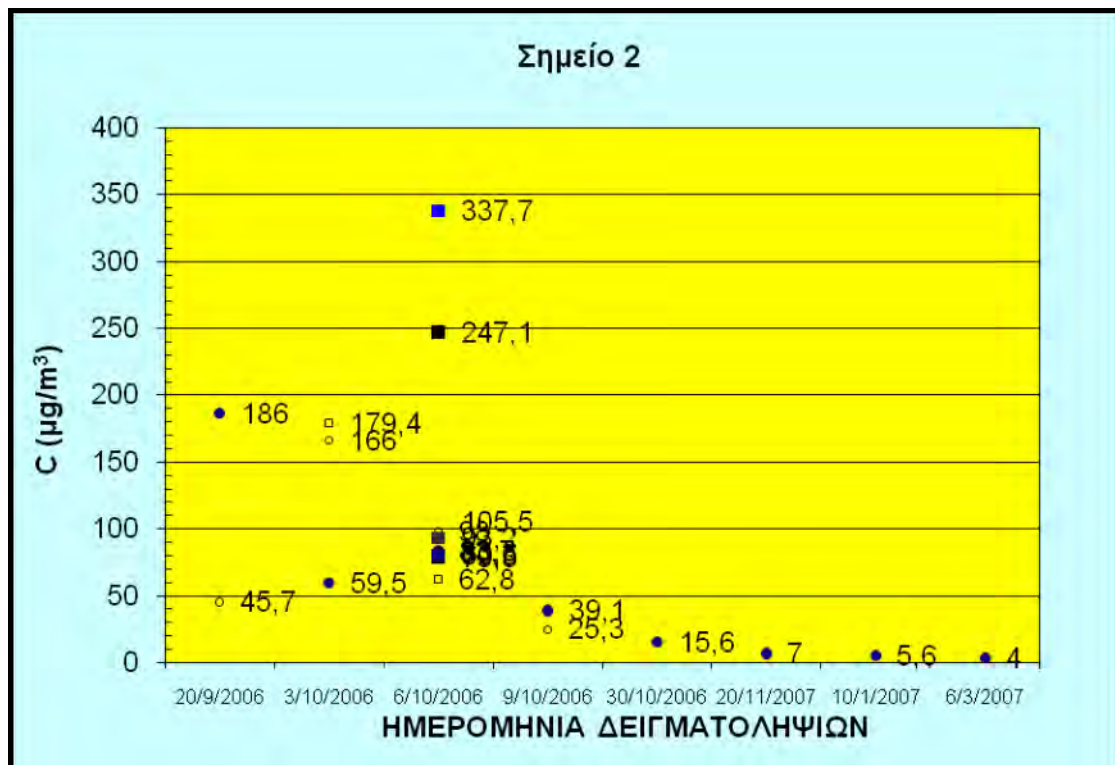
<b>ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ</b>	<b>ΣΗΜΕΙΑ ΔΕΙΓ/ΨΙΑΣ</b>	<b>ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ DPA (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>
<b>30-10-06</b>	1	13,1-15,1-18,4
	2	15,6
	16	55,5-41-36,6
	Διαλογητήριο	6,6-4,2
<b>20-11-06</b>	1	7,5
	2	7
	16	7,2
	Διαλογητήριο	4
<b>11-12-06</b>	16	8,8
	Θάλαμος Β	10,1
<b>10-1-07</b>	1	6,2-6,6-6,9
	2	5,6
	16	9,6
	Διαλογητήριο	3,7
<b>6-3-07</b>	1	4,8
	2	4
	16	3,4
	Διαλογητήριο	5,5
	Θάλαμος Β	4,7-5,5

### 3.2.1. Πορεία υπολειμμάτων διφαινυλαμίνης στον αέρα του Συνεταιρισμού Ζαγοράς σε όλη τη διάρκεια του πειράματος

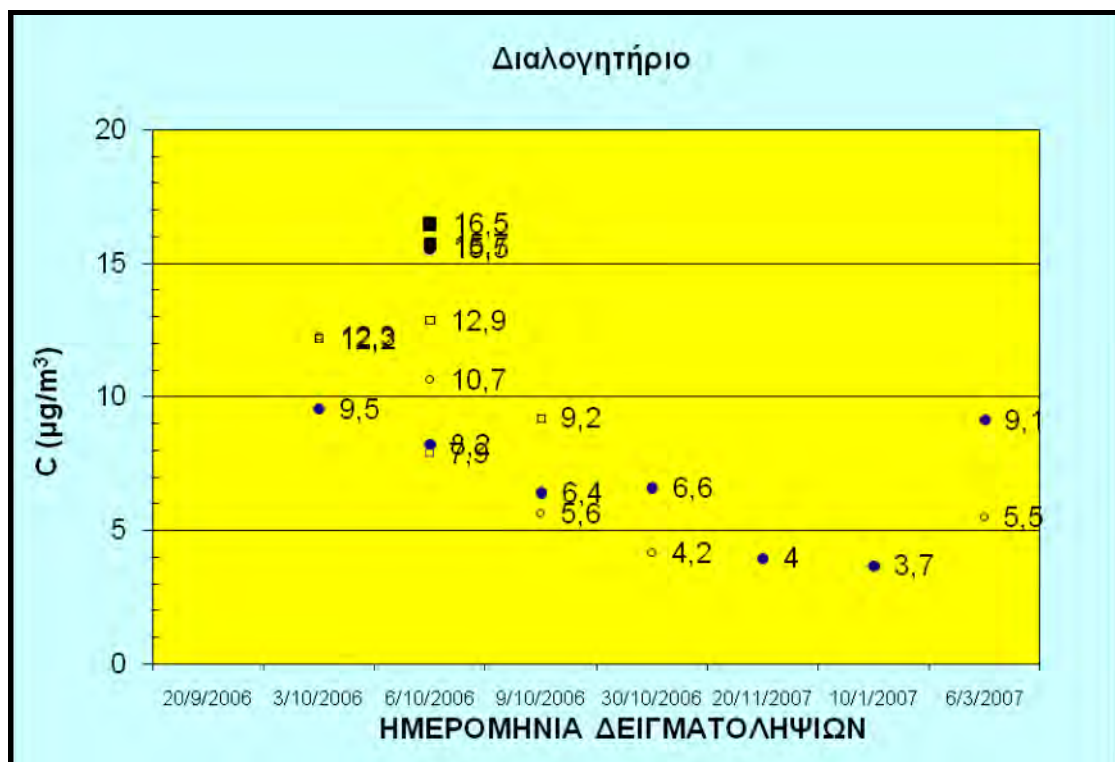
Στα παρακάτω διαγράμματα ( 3.2.8. – 3.2.12.) παρουσιάζονται όλα τα αποτελέσματα για τις τιμές των υπολειμμάτων διφαινυλαμίνης στον αέρα των εγκαταστάσεων του Αγροτικού Συνεταιρισμού Ζαγοράς για κάθε σημείο δειγματοληψίας συγκεντρωτικά για όλες τις επισκέψεις - δειγματοληψίες, ώστε να προκύψει η πορεία των υπολειμμάτων διφαινυλαμίνης σε βάθος χρόνου περίπου επτά μηνών ( Σεπτέμβριος 2006 – Μάρτιος 2007).



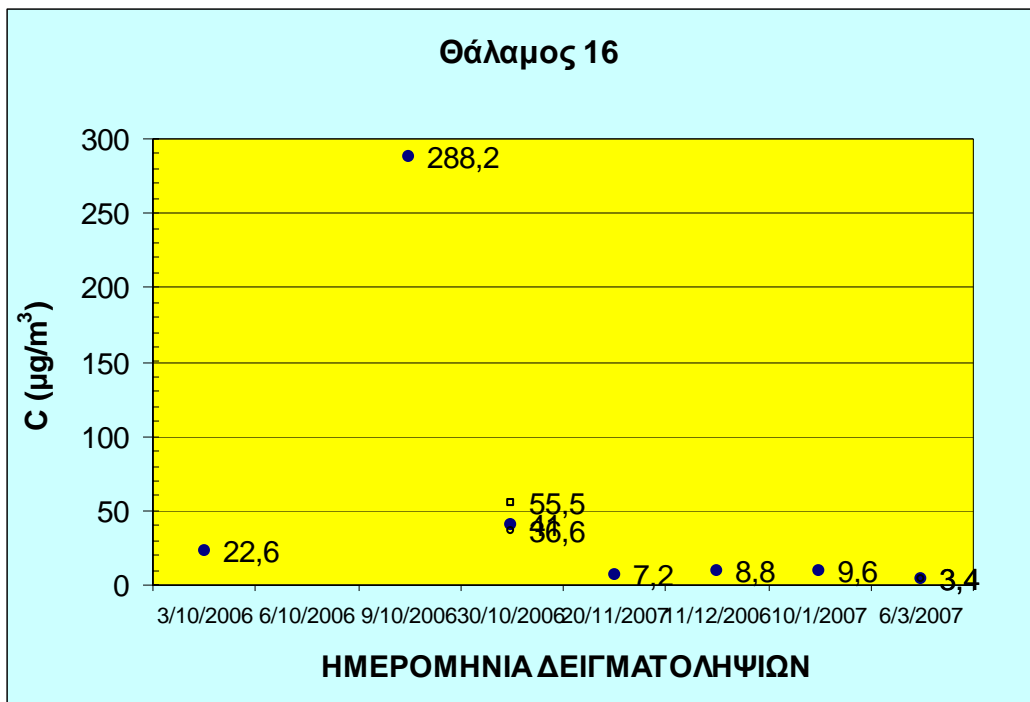
Διάγραμμα 3.2.8 Διακύμανση συγκέντρωσης DPA στον αέρα του Σημείου 1 στον Αγρ. Συν. Ζαγοράς για χρονικό διάστημα 7 μηνών



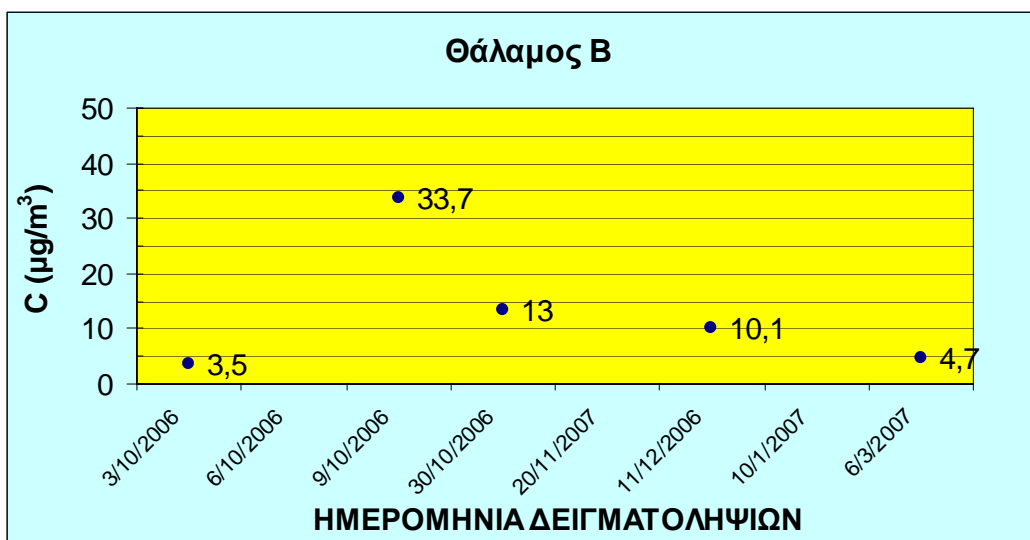
**Διάγραμμα 3.2.9 Διακύμανση συγκέντρωσης DPA στον αέρα του Σημείου 2 στον Αγρ. Συν. Ζαγοράς για χρονικό διάστημα 7 μηνών**



**Διάγραμμα 3.2.10 Διακύμανση συγκέντρωσης DPA στον αέρα του Διαλογητηρίου στον Αγρ. Συν. Ζαγοράς για χρονικό διάστημα 7 μηνών**



**Διάγραμμα 3.2.11 Διακύμανση συγκέντρωσης DPA στον αέρα του Θαλάμου 16 στον Αγρ. Συν. Ζαγοράς για χρονικό διάστημα 7 μηνών**



**Διάγραμμα 3.2.12 Διακύμανση συγκέντρωσης DPA στον αέρα του Θαλάμου B στον Αγρ. Συν. Ζαγοράς για χρονικό διάστημα 7 μηνών**

Από τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτει πως σε όλους τους χώρους καταγράφεται μια καθοδική πορεία των υπολειμμάτων διφαινυλαμίνης, από τις 6-10-06 όπου και σημειώθηκαν οι υψηλότερες τιμές. Όπως προαναφέρθηκε μέχρι την ημέρα εκείνη το Drencher λειτουργούσε για πολλές ώρες καθημερινά από τις 18-9-06, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την ήδη βεβαρημένη ατμόσφαιρα με διφαινυλαμίνη την ημέρα εκείνη.

Η καθοδική πορεία που παρατηρείται από την 6-10-06 και έπειτα, οφείλεται στο ότι το Drencher τέθηκε εκτός λειτουργίας, άρα δεν υπήρχε η πρωτογενής πηγή ρύπανσης.

Εξαίρεση στην πορεία των τιμών DPA αποτελεί ο χώρος του διαλογητηρίου όπου κατά την τελευταία μέτρηση παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης της DPA. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο γεγονός ότι κατά το χρονικό αυτό διάστημα (Φεβρουάριο-Μάρτιο) στο διαλογητήριο εξάγονταν από τα ψυγεία τα μήλα που είχαν μετασυλλεκτικά δεχθεί επεξεργασία με DPA και τακτοποιούνταν σε συσκευασίες προκειμένου να διοχετευτούν στην αγορά. Επομένως ο χώρος εκεί επιφορτιζόταν επιπλέον από τα μεταχειρισμένα με διφαινυλαμίνη μήλα.

Στα μεταχειρισμένα με DPA μήλα οφείλονται και τα υπολείμματα που βρέθηκαν στον θάλαμο Β οι τιμές των οποίων φαίνονται στο διάγραμμα 3.2.12. Στον θάλαμο αυτό τοποθετούνταν διαβρεγμένα από το Drencher μήλα από την πρώτη μέρα παραλαβής μήλων στον συνεταιρισμό (18-9-06) έως και την τελευταία μέρα λειτουργίας του συστήματος (6-10-06), η ποσότητα των οποίων τους επόμενους μήνες σταδιακά μειωνόταν αφού τα μήλα διοχετεύονταν στην αγορά. Για το λόγο αυτό η τιμή στις 11-12-06 σημειώθηκε μεγαλύτερη από αυτήν στις 6-3-07 όταν η αποθηκευμένη στον θάλαμο ποσότητα των μήλων ήταν ελάχιστη.

Η πρώτη μέτρηση στον θάλαμο 16 παρουσίασε μια αρκετά υψηλή τιμή παρότι στον θάλαμο αυτό τοποθετούνταν αμεταχειριστά μήλα, πιθανώς λόγω της σχετικά μικρής απόστασης του θαλάμου από το Drencher και του κακού αερισμού στον διάδρομο που βρίσκονταν ο θάλαμος (αρκετά κλειστός χώρος). Επιπρόσθετα η πόρτα του θαλάμου ήταν ανοιχτή προκειμένου να επιτευχθεί συνεχής πλήρωσή του με παλέτες μήλων.

Μια άλλη παρατήρηση που προκύπτει είναι ότι ακόμα και έξι μήνες μετά, ανιχνεύονται υπολείμματα της ουσίας σε επίπεδα  $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  έως  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  σε όλους τους χώρους, το οποίο φαινόμενο οφείλεται ότι στις εγκαταστάσεις, στους τοίχους και στα διάφορα υλικά μέσα που υπήρχαν στον συνεταιρισμό, έχει επικαθίσει ή προσροφηθεί διφαινυλαμίνη και διαχέεται σταδιακά στον αέρα. Το γεγονός αυτό συμφωνεί και με τη βιβλιογραφία όπου παρατηρήθηκαν υπολείμματα DPA σε αμεταχειριστά μήλα που αποδόθηκαν σε απόθεμα υπολειμμάτων στον ψυκτικό θάλαμο από προηγούμενη καλλιεργητική περίοδο και μάλιστα το επίπεδο των υπολειμμάτων στον αέρα, τα καφάσια και τους τοίχους ήταν 15 φορές μικρότερο σε σχέση με αυτά που έχει ένας θάλαμος με μήλα που έχουν μεταχειριστεί με DPA (Bramlage *et al.*, 1996).

Παρακάτω παρουσιάζονται τα υπολείμματα διφαινυλαμίνης στα μήλα που αντίστοιχα μεταχειρίστηκαν με υποκαπνισμό (Fogging-DPA) κατά την αποθήκευσή τους στον θάλαμο 16 και με διαβροχή στο διαβρέκτη (Drencher - DPA) πριν την αποθήκευσή τους σε συμβατικό θάλαμο ψυχοσυντήρησης ( Πίνακας 3.2.6.).

**Πίνακας 3.2.6 Συγκεντρώσεις DPA σε μήλα στον Αγρ. Συν. Ζαγοράς μετά από διάφορες μεταχειρίσεις**

Μεταχείριση	Ημέρες από τη μεταχείριση	Συγκέντρωση DPA (mg/kg ± SD)
<b>Fogging-DPA</b>	0	2,45±0,51
	20	1,41±0,25
	40	1,34±0,18
	60	1,32±0,12
	90	1,13±0,18
	145	0,38±0,08
<b>Drencher- DPA</b>	0	2,80±0,13
	20	2,66±0,42
	40	2,10±0,24
	60	2,04±0,36
	90	1,90±0,22
	145	1,51±0,23

Η αρχική συγκέντρωση DPA που εμφανίζουν τα μήλα λίγες ώρες μετά το fogging οφείλεται στην επικάθιση των μορίων της ουσίας στα μήλα από τις πολύ υψηλές συγκεντρώσεις αυτών στον αέρα του θαλάμου. Στα μήλα όμως αυτά παρατηρείται ταχύτερος ρυθμός υποβάθμισης των υπολειμμάτων τους σε σχέση με τα μήλα που μεταχειρίστηκαν στο Drencher. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία σε μήλα που είναι ευαίσθητα στο Scald και αναμένεται να παραμείνουν στην συντήρηση για μεγάλο χρονικό διάστημα (πάνω από 5 μήνες), κρίνεται απαραίτητη και δεύτερη εφαρμογή DPA με υποκαπνισμό με καταλληλότερη περίοδο τους 2-3 μήνες από την αποθήκευση στους ψυκτικούς θαλάμους (Moggia και Yuri, 2003) .

Η προσέγγιση αυτή συνάδει και με τα αποτελέσματα του παρόντος πειράματος στον αέρα αφού οι τιμές που μετρήθηκαν στις ημερομηνίες 30/10/2006 και 20/11/2006 (20 και 40 ημέρες αντίστοιχα μετά την μεταχείριση) στον θάλαμο 16 ( Πίνακας 3.2.7.)



παρουσιάζουν κατακόρυφη πτώση σε σχέση με τις μετέπειτα οι οποίες σταθεροποιούνται.

**Πίνακας 3.2.7 Συγκεντρώσεις DPA στον θάλαμο 16 στον Αγρ. Συν. Ζαγοράς**

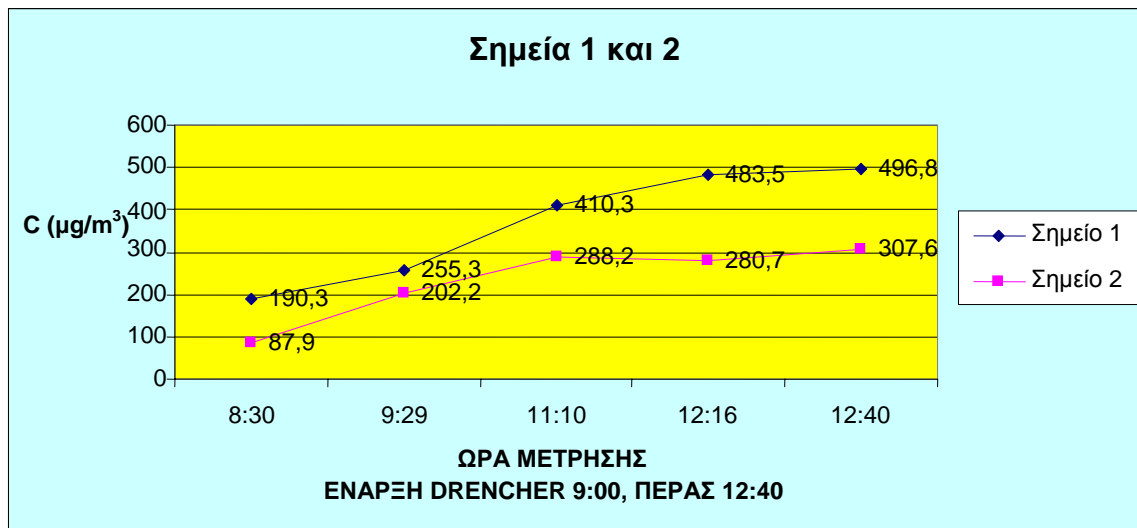
Μεταχείριση	ΘΑΛΑΜΟΣ 16	
	Ημέρες από τη μεταχείριση	Συγκέντρωση DPA στον αέρα (μg/m <sup>3</sup> )
<b>Fogging-DPA</b>	0	288,1
	20	55,5
	40	7,2
	60	8,8
	90	9,6
	145	3,4

### **3.3 Συγκεντρώσεις υπολειμμάτων διφαινυλαμίνης στον αέρα στην Αγιά**

Όπως προαναφέρθηκε το πείραμα επαναλήφθηκε στο γεωργικό συνεταιρισμό της Αγιάς Λαρίσης, όπου μεταχειρίζονται μήλα ποικιλίας Granny Smith, η οποία είναι οψιμότερη της Red Delicious.

#### **1-11-2006**

Την πρώτη μέρα των μετρήσεων το Drencher τέθηκε σε λειτουργία από τις 9:00 έως τις 12:40. Σημειώνεται ότι το Drencher βρισκονταν σε λειτουργία και τις δυο προηγούμενες ημέρες. Στο διάγραμμα 3.2.13 παρουσιάζεται η διακύμανση της συγκέντρωσης της DPA στον αέρα στα σημεία 1 και 2 τα οποία βρισκονταν στο χώρο όπου λειτουργούσε το Drencher.

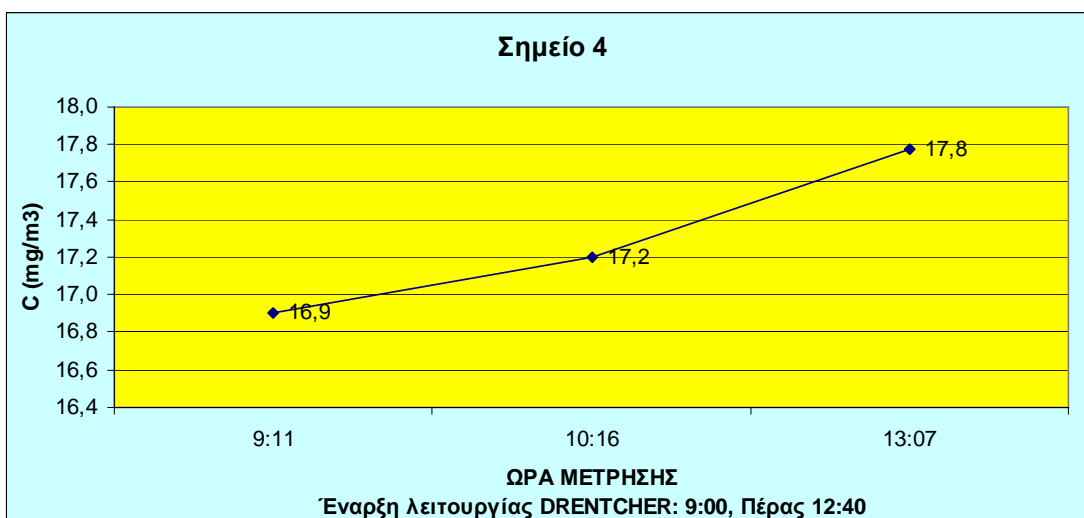


**Διάγραμμα 3.3.1. Συγκέντρωση DPA στα Σημεία 1 και 2 στον Αγρ. Συν. Αγιάς την 1-11-06**

Παρατηρείται ότι οι τιμές ακόμα και πριν την έναρξη του Drencher εμφανίζονται αρκετά υψηλές σε σχέση με τις αντίστοιχες της Ζαγοράς, διότι ο χώρος που είναι τοποθετημένο το Drencher είναι κλειστός και δεν υπάρχει επαρκής αερισμός όπως στη Ζαγορά όπου ο χώρος ερχόταν σε επαφή με τον εξωτερικό αέρα από δυο πλευρές. Επομένως λόγω της λειτουργίας του συστήματος κατά την προηγούμενη ημέρα, αρκετά μεγάλα ποσοστά υπολειμματος της ουσίας έχουν παραμείνει στην ατμόσφαιρα, αν και στην Αγιά το Drencher λειτούργησε λιγότερες ημέρες από τη Ζαγορά, λόγω μικρότερου όγκου παραγωγής μήλων.

Οι τιμές στο Σημείο 1 σημειώνονται σαφώς μεγαλύτερες από του Σημείου 2, αφού αυτή έχει τοποθετηθεί σε μικρότερη απόσταση από το Drencher. Επιπλέον το Σημείο 2 βρίσκεται δίπλα στο άνοιγμα της πόρτας.

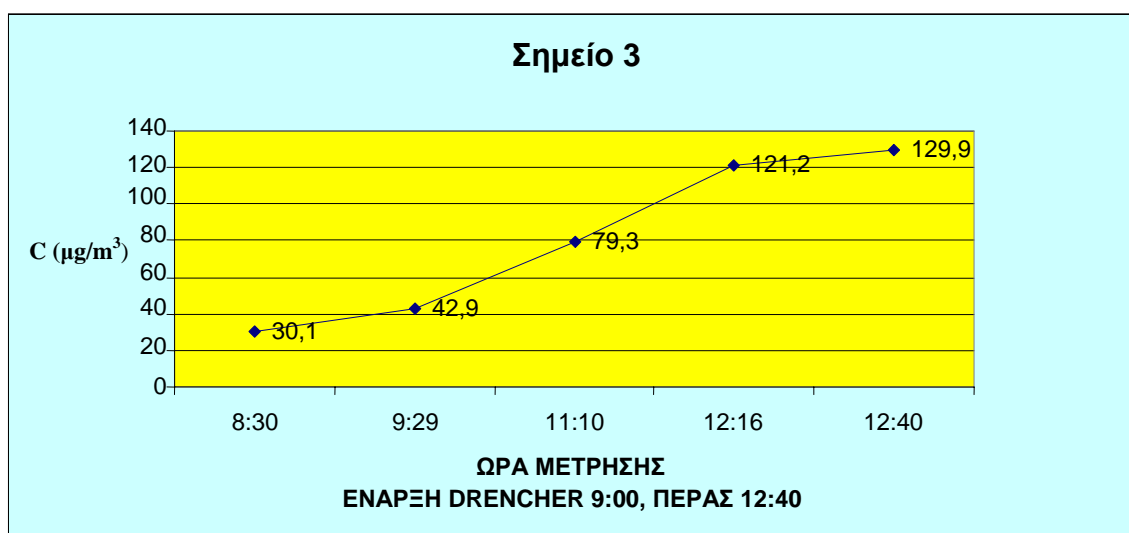
Οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων DPA στο σημείο 4 το οποίο αναφέρεται σε γραφεία προσωπικού αρκετά μέτρα μακριά από το Drencher, παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα.



**Διάγραμμα 3.3.2 Συγκέντρωση στο Σημείο 4 στον Αγρ. Συν. Αγιάς την 1-11-06**

Αναμενόμενα χαμηλότερες σε σχέση με αυτές των Σημείων 1 και 2 προέκυψαν οι συγκεντρώσεις στο Σημείο 4 λόγω της μεγάλης απόστασης από το Drencher, των οποίων η τάση παρουσιάζεται σχεδόν σταθερή.

Μετρήσεις που έλαβαν χώρα στον εξωτερικό προαύλιο χώρο είναι αυτές που αναφέρονται στο Σημείο 3.



**Διάγραμμα 3.3.3 Συγκέντρωση στο Σημείο 3 στον Αγρ. Συν. Αγιάς την 1-11-06**

Ανάλογη με αυτήν στα Σημεία 1 και 2 είναι και η διακύμανση της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων DPA στο Σημείο 3 αν και εμφανίζονται χαμηλότερες, αφού το Σημείο 3 βρίσκεται κοντά, αλλά έξω από την πόρτα του δωματίου που λειτουργεί το Drencher και έρχεται σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα.

Δειγματοληψία αέρα πραγματοποιήθηκε και στον θάλαμο 3 όντας κενός, στον οποίο όμως μετά το τέλος της ημέρας αυτής άρχισαν να στοιβάζονται οι παλέτες με τα μεταχειρισμένα από το Drencher μήλα. Το υπόλειμμα που ανιχνεύτηκε ήταν  $6,59 \mu\text{g}/\text{m}^3$  και οφείλεται στην ύπαρξη μορίων της ουσίας στα τοιχώματα του θαλάμου από την αποθήκευση μήλων τις προηγούμενες χρονιές, την οποία διοχετεύουν σταδιακά στον αέρα.

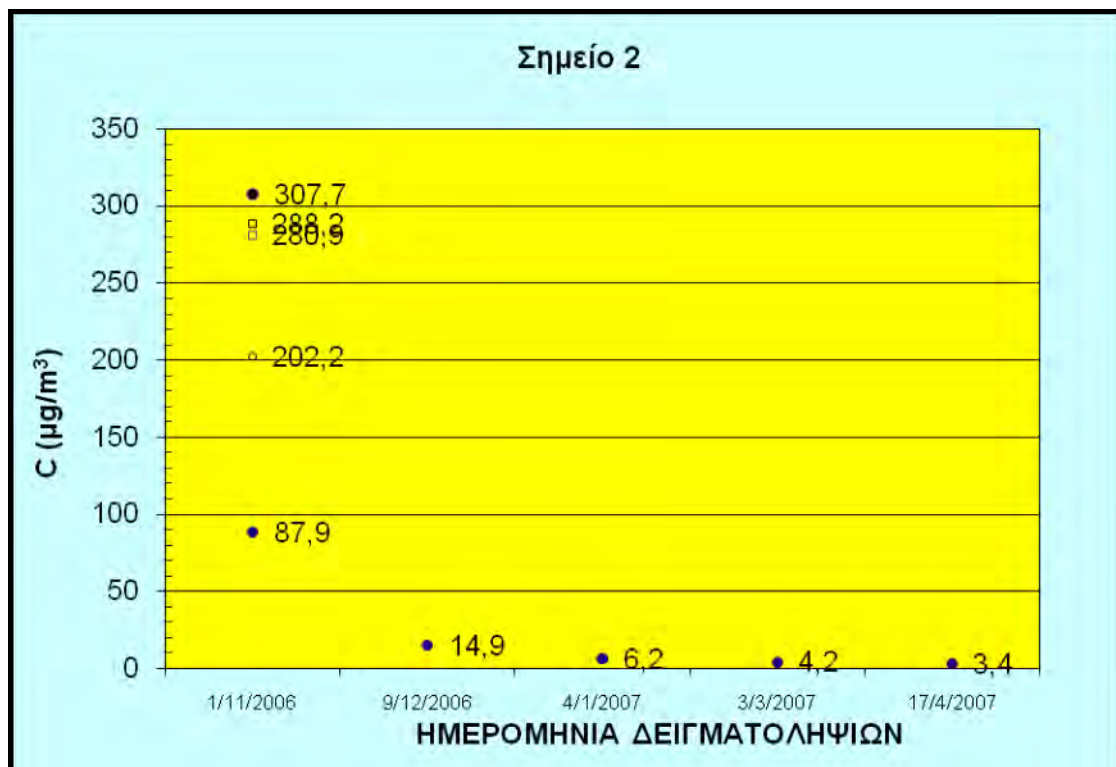
Οι τιμές συγκέντρωσης διφαινυλαμίνης στον αέρα των εγκαταστάσεων των ψυγείων Παπαστεργίου, που προέκυψαν από τις μετρήσεις των επόμενων δειγματοληψιών στα διάφορα σημεία παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα 3.3.1. :

**Πίνακας 3.3.1 Συγκεντρώσεις DPA στον αέρα του Αγρ. Συν. Αγιάς**

<b>ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ</b>	<b>ΣΗΜΕΙΑ ΔΕΙΓ/ΨΙΑΣ</b>	<b>ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ DPA (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>
<b>9-12-06</b>	2	14,9
	4	1,3
	Θάλαμος 3	4,8
<b>4-1-07</b>	2	6,2
	4	2,6
	Θάλαμος 3	4,8
<b>3-3-07</b>	2	4,2
	4	2,7-1,1
	Θάλαμος 3	3,2
<b>17-4-07</b>	2	3,4
	4	0,9
	Θάλαμος 3	3,1

### 3.3.1. Πορεία υπολειμμάτων διφαινυλαμίνης στον αέρα του Συνεταιρισμού Αγιάς σε όλη τη διάρκεια του πειράματος

Στα παρακάτω διαγράμματα (3.3.4. -3.3.6.) φαίνονται οι τιμές των μετρήσεων διφαινυλαμίνης στον αέρα των εγκαταστάσεων των ψυγείων Παπαστεργίου από όλες τις επισκέψεις, ώστε να προκύψει η διακύμανση των υπολειμμάτων διφαινυλαμίνης σε βάθος χρόνου. Σε όλες τις περιπτώσεις των θέσεων δειγματοληψίας, η διακύμανση των υπολειμμάτων διφαινυλαμίνης φαίνεται να παρουσιάζει μια καθοδική τάση. Οι τελικές τιμές την άνοιξη του 2007 αποδίδονται σε συγκεντρώσεις υποβάθρου στο χώρο των ψυγείων που οφείλονται στην εκρόφηση της διφαινυλαμίνης από υλικά ( τοίχους, ...). Οι τιμές της διφαινυλαμίνης την περίοδο αυτή κυμαίνονται από  $<1,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$  στο χώρο των γραφείων έως  $3,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  στους χώρους όπου λειτουργούσε το φθινόπωρο ο διαβρέκτης και στους θαλάμους ψυχοσυντήρησης που είχαν αποθηκευτεί τα μεταχειρισθέντα μήλα και τα τοιχώματα και τα δάπεδα είχαν εκτεθεί περισσότερο (χρονικά και ποσοτικά) στα υπολείμματα της διφαινυλαμίνης.



Διάγραμμα 3.3.4 Συγκέντρωση DPA στο Σημείο 2 στον Αγρ. Συν. Αγιάς σε διάστημα 6 μηνών



Διάγραμμα 3.3.5 Συγκέντρωση DPA στο Σημείο 4 στον Αγρ. Συν. Αγιάς σε διάστημα 6 μηνών



Διάγραμμα 3.3.6 Συγκέντρωση DPA στο Θάλαμο 3 στον Αγρ. Συν. Αγιάς σε διάστημα 6 μηνών

Κατά την τελευταία μέτρηση η τιμή των υπολειμμάτων σχεδόν μηδενίζεται, αφού το σημείο 4 απείχε απόσταση μεγαλύτερη των 100m από τον χώρο του Drencher και δεν παρουσιάστηκαν μεγάλες συγκεντρώσεις σε όλη τη διάρκεια του πειράματος ώστε να υπάρξει μεγάλη προσρόφηση της ουσίας στους τοίχους και τα υλικά μέσα.

Η τελική τιμή υπολείμματος που ανιχνεύεται στον αέρα του θαλάμου 3 οφείλεται στην διάχυση της DPA στον αέρα από την εναπομείνασα αποθηκευμένη ποσότητα μίλων που ακόμα υπήρχαν εκεί και από την προσροφημένη στους τοίχους ουσία.

### 3.4. Εκτίμηση έκθεσης εργαζομένων

Λαμβάνοντας υπόψη τις συγκεντρώσεις της διφαινυλαμίνης στον αέρα, οι οποίες προέκυψαν από τις μετρήσεις του πειραματικού μέρους, ακολουθεί μια εκτίμηση της έκθεσης των εργαζομένων μέσω αναπνοής στην ουσία κατά τη διάρκεια ενός τυπικού οκτάωρου. Σύμφωνα με το NIOSH η μέγιστη καθημερινή έκθεση σε DPA για εργασία 10h είναι  $10 \text{ mg/m}^3$ , ενώ σύμφωνα με το ACGIH το όριο παραμένει το ίδιο αλλά η έκθεση μπορεί να είναι μέχρι 8 h. Τα παραπάνω όρια θεωρούνται αξιόπιστα μόνο όταν η DPA εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό διαμέσου της αναπνοής. Αν υπάρχει και επαφή μέσω δέρματος τότε η συγκέντρωση στον οργανισμό πολλαπλασιάζεται και ο κίνδυνος δυσμενών επιδράσεων λόγω υπερέκθεσης αυξάνεται δραματικά. Οι μετρηθείσες τιμές διφαινυλαμίνης στον αέρα των δύο εγκαταστάσεων είναι εμφανώς χαμηλότερες της οριακής τιμής κατωφλίου (TLV,  $10 \text{ mg/m}^3$ ) που έχει θεσπισθεί από το WHO για έκθεση των εργαζομένων σε διφαινυλαμίνη για εργασιακό διάστημα 40ωρών εβδομαδιαίως.

Μια άλλη εκτίμηση αφορά τη σύγκριση των τιμών έκθεσης με αυτήν της Επιτρεπόμενης Ημερήσιας Ποσότητας Πρόσληψης (ADI), η οποία στην περίπτωση της διφαινυλαμίνης ισούται με  $0,02 \text{ mg/kg/day}$  (FAO/WHO, 1984). Η σύγκριση αυτή γίνεται κατά σύμβαση καθόσον η τιμή της ADI έχει προσδιορισθεί από τοξικολογικές μελέτες για έκθεση δια του στόματος (oral exposure) και όχι για αναπνευστική έκθεση και είναι γνωστό ότι κάθε οδός έκθεσης λειτουργεί διαφορετικά (Siebers *et al*, 1996). Παρόλα αυτά παραμένει η προσέγγιση αυτή ένα ενδεικτικό στοιχείο της έκθεσης που υφίστανται οι εργαζόμενοι μέσω της εισπνοής, το οποίο συγκρίνεται με μια τοξικολογική παράμετρο, όπως είναι το ADI. Επίσης χρειάζεται να αναφερθεί ότι η αναπνευστική έκθεση των εργαζομένων είναι μέρος της συνολικής έκθεσης καθόσον

στη συνολική έκθεση θα πρέπει να συνυπολογισθεί και η δερματική αλλά και η στοματική έκθεση.

Για τον υπολογισμό της έκθεσης μέσω αναπνοής (inhalation exposure) θεωρήθηκε ότι ένας ενήλικας μέσου βάρους 75 Kg αναπνέει  $10\text{m}^3$  αέρα στην διάρκεια ενός οκταώρου. Επομένως με βάση την προαναφερθείσα τιμή ADI, η μέγιστη επιτρεπόμενη ποσότητα πρόσληψης σε μια ημέρα ισούται με  $0,02\text{ mg/kg/day} * 75\text{ kg} = 1,5\text{ mg/day}$ .

Επισημαίνεται ότι οι παρακάτω εκτιμήσεις αφορούν μόνο την έκθεση μέσω της αναπνοής, μη συμπεριλαμβανομένου και της δερματικής έκθεσης που μπορεί να υπάρξει όταν ένας εργαζόμενος έρχεται σε επαφή με μεταχειρισμένα μήλα ή με απόνερα που απορρέουν από το διαβρέκτη, αλλά και από πιθανή στοματική έκθεση μέσω της κατανάλωσης μήλων ή άλλων προϊόντων που ενδέχεται να φέρουν υπολείμματα διφαινυλαμίνης.

#### **3.4.1. Εκτίμηση έκθεσης στη διφαινυλαμίνη μέσω αναπνοής των εργαζομένων στον συνεταιρισμό Ζαγοράς**

Στο αρχικό χρονικό διάστημα των μετρήσεων από 20-9-06, μέχρι την 6-10-06, όπου παρατηρείται ανοδική πορεία των υπολειμμάτων της διφαινυλαμίνης και στο οποίο σημειώθηκαν οι υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης διφαινυλαμίνης στο χώρο που βρισκόταν το Drencher που δεχόταν τα μήλα ολοκληρωμένης παραγωγής (Σημεία 1 και 2) μια μέση τιμή συγκέντρωσης της ουσίας στη διάρκεια μιας ημέρας ισούται με  $300\text{ }\mu\text{g/m}^3$ , δηλαδή με  $0,3\text{ mg/m}^3$ . Εφόσον ο όγκος του εισπνεόμενου αέρα σε ένα οκτάωρο υπολογίζεται σε  $10\text{ m}^3$ , προκύπτει ότι τις ημέρες εκείνες η έκθεση μέσω αναπνοής που δέχτηκαν η εργαζόμενοι, που κινούνταν στον χώρο λειτουργίας του διαβρέκτη (Drencher ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗΣ), είναι ίση με  $3\text{ mg ουσίας/day}$ . Η τιμή αυτή, που υπολογίστηκε για το πιο επιβεβαρυμένο σενάριο στις εγκαταστάσεις μετασυλλεκτικής μεταχείρισης και αποθήκευσης μήλων, είναι διπλάσια της τιμής ADI. Το γεγονός αυτό χρήζει ιδιαίτερης προσοχής, επισημαίνει μία επιβεβαρυμένη κατάσταση ατμοσφαιρικής ρύπανσης εσωτερικού χώρου που απαιτεί διαχείριση ώστε να μην υπάρξουν βλαβερές συνέπειες στην υγεία των εργαζομένων.

Σύμφωνα με τους ανωτέρω υπολογισμούς ένας εργαζόμενος σωματικού βάρους 75kg στον συγκεκριμένο χώρο (Σημεία 1 και 2 στον Αγροτικό Συνεταιρισμό Ζαγοράς) επιδέχεται αναπνευστική έκθεση ίση με την ADI μόλις σε ένα τετράωρο εργασίας. Εάν



ένας εργαζόμενος παραμένει τρεις ώρες στον χώρο του Drencher και τις υπόλοιπες πέντε του ωραρίου εργασίας βρίσκεται στο διαλογητήριο, τότε εισπνέει αντίστοιχα  $3,75 \text{ m}^3$  και  $4,25 \text{ m}^3$  αέρα στον κάθε χώρο. Επομένως, σύμφωνα με τις μέσες τιμές των συγκεντρώσεων διφαινυλαμίνης για το διάστημα από 20-9-06 μέχρι 6-10-06, που προέκυψαν στον κάθε χώρο, ο εργαζόμενος προσλαμβάνει διαμέσου της αναπνοής  $0,84 \text{ mg}$  ( $0,75 + 0,09$ ) διφαινυλαμίνης, τιμή που δεν ξεπερνά την τιμή της ADI για έναν άνθρωπο σωματικού βάρους  $75 \text{ kg}$ .

Στον χώρο του Σημείου 6 στις εγκαταστάσεις του Αγροτικού Συνεταιρισμού Ζαγοράς, όπου βρίσκονταν το διαλογητήριο, τα γραφεία και κινούνταν μεγάλος αριθμός εργατών, μια μέση τιμή συγκέντρωσης διφαινυλαμίνης για το αντίστοιχο χρονικό διάστημα ( Σεπτέμβριο και Οκτώβριο 2006) είναι  $12 \text{ μg/m}^3$  που αντιστοιχεί σε έκθεση μέσω αναπνοής ίση με  $0,12 \text{ mg}$  ουσίας/ημέρα, τιμή που είναι υποδεκαπλάσια της τιμής ADI.

Η εκτίμηση της έκθεσης στους θαλάμους ψυχοσυντήρησης δεν έχει πρακτική σημασία, αφού οι εργαζόμενοι εισέρχονταν σε αυτούς για πολύ μικρό χρονικό διάστημα και συνήθως προς το τέλος των περιόδων συντήρησης για την έξοδο των μύλων και την προώθησή τους στο εμπόριο.

Συμπερασματικά, προκύπτει ότι η μέση τιμή συγκέντρωσης διφαινυλαμίνης στον αέρα κατά τη διάρκεια οκταώρου, που αντιστοιχεί στην ADI για έναν άνθρωπο  $75 \text{ kg}$ , δεν θα πρέπει να ξεπερνάει τα  $150 \text{ μg/m}^3$ , ώστε οι χώροι να είναι ασφαλείς για την υγεία των εργαζομένων. Τέτοιες τιμές συγκεντρώσεων διφαινυλαμίνης στον αέρα δεν παρατηρήθηκαν σε κανέναν από τους εξωτερικούς χώρους του Συνεταιρισμού Ζαγοράς, όπου πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις. Επίσης σε καμία από τις μετρούμενες θέσεις δεν παρατηρήθηκε υπέρβαση των  $150 \text{ μg/m}^3$  σε οποιοδήποτε χώρο (εσωτερικό ή εξωτερικό), κατά το χρονικό διάστημα μετά το τέλος της λειτουργίας του Drencher που πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ( από αρχές Οκτωβρίου 2006 έως και το Μάρτιο του 2007).

### **3.4.2. Εκτίμηση έκθεσης στη διφαινυλαμίνη μέσω αναπνοής των εργαζομένων στον συνεταιρισμό Αγιάς**

Στην πρώτη ημέρα των μετρήσεων στην οποία παρατηρήθηκαν οι υψηλότερες τιμές υπολειμμάτων διφαινυλαμίνης καθώς το Drencher βρισκονταν σε λειτουργία, μια μέση

τιμή συγκέντρωσης DPA στον αέρα στο χώρο που βρισκόταν το Drencher είναι ίση με  $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Η έκθεση μέσω αναπνοής που δέχεται ένας εργαζόμενος στη διάρκεια οκτάωρης εργασίας με βάση την τιμή αυτή, αναλογεί σε 2 mg ουσίας. Με σωματικό βάρος 75 kg και εισπνεόμενο όγκο αέρα  $10\text{m}^3$  στη διάρκεια του οκταώρου, ο εργαζόμενος εκτίθεται σε ποσότητα DPA ίση με  $0,027 \text{ mg}/\text{kg}/\text{day}$  τιμή μεγαλύτερη από αυτήν της ADI ( $0,02 \text{ mg}/\text{kg}/\text{day}$ ). Στον συγκεκριμένο χώρο, ένας εργαζόμενος σωματικού βάρους 75 kg επιδέχεται αναπνευστική έκθεση ίση με την ADI μέσα σε ένα εξάωρο εργασίας.

Ομοίως υπολογίζεται η αναπνευστική έκθεση και στους άλλους χώρους του συνεταιρισμού που διακινούνταν οι εργαζόμενοι, για τους οποίους όμως δεν συντρέχουν λόγοι ανησυχίας αφού οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων διφαινυλαμίνης ήταν πολύ χαμηλότερες από  $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (συγκέντρωση που αντιστοιχεί στην ADI για έναν άνθρωπο 75 kg).

## 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Για τον προσδιορισμό της διφαινυλαμίνης στον αέρα χώρων μετασυλλεκτικών μεταχειρίσεων αναπτύχθηκε αναλυτική μέθοδος δειγματοληψίας σε στερεό προσροφητικό υλικό τύπου Supelpack-2, εκρόφησης με εκχύλιση στερεού-υγρού και προσδιορισμού με αέρια χρωματογραφία με ανιχνευτή αζώτου φωσφόρου (GC-NPD). Η μέθοδος αξιολογήθηκε με τεχνητές φορτίσεις σε διαφορετικά επίπεδα φορτίσεων και για διαφορετικά συστήματα όγκου και ροής δειγματοληψίας και βρέθηκε να εμφανίζει ικανοποιητική ακρίβεια και ορθότητα, ενώ δεν παρατηρήθηκε διαφυγή της διφαινυλαμίνης για όγκους δειγματοληψίας μέχρι 120L. Με βάση αυτό τον όγκο δειγματοληψίας το όριο ποσοτικοποίησης της μεθόδου βρέθηκε να είναι 1μg διφαινυλαμίνης /m<sup>3</sup> αέρα.

Με βάση αυτή την αναλυτική μεθοδολογία πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της διφαινυλαμίνης στον εσωτερικό και εξωτερικό αέρα των εγκαταστάσεων μετασυλλεκτικών μεταχειρίσεων και αποθήκευσης μήλων στον Αγροτικό Συνεταιρισμό Ζαγοράς και στα ψυγεία Παπαστεργίου στην Αγία Λαρίσης. Από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια του πειραματικού μέρους που διήρκεσε από τον Σεπτέμβριο του 2006 έως το Μάρτιο του 2007, οι συγκεντρώσεις της διφαινυλαμίνης που μετρήθηκαν στους χώρους των προαναφερθέντων εγκαταστάσεων κυμάνθηκαν από 3,0 μg/m<sup>3</sup> έως 540 μg/m<sup>3</sup> και σε γενικές γραμμές ήταν ανάλογες της έντασης της μετασυλλεκτικής δραστηριότητας στα διαβρεκτικά μηχανήματα (drenchers), των συνθηκών που επικρατούσαν στο εκάστοτε σημείο που πραγματοποιήθηκε η δειγματοληψία και τη θέση του σημείου σε σχέση με τη θέση του drencher.

Στους χώρους στους οποίους λειτουργούσαν τα Drenchers, παρατηρήθηκαν οι υψηλότερες τιμές των συγκεντρώσεων διφαινυλαμίνης στον αέρα, οι οποίες σχετίζονταν με την ένταση λειτουργίας των Drencher τόσο κατά τη διάρκεια μιας ημέρας όσο και αθροιστικά μετά την πάροδο κάποιων ημερών λειτουργίας. Αναλυτικότερα, τα υπολείμματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις σε μια ημέρα που το Drencher βρισκόταν σε πλήρη λειτουργία, ήταν χαμηλότερα τις πρωινές ώρες, πριν την έναρξη λειτουργίας του ( 9:25, 83μg/m<sup>3</sup> ) και υψηλότερα προς το τέλος της ημέρας (19:38, 540μg/m<sup>3</sup>) όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο διάγραμμα 3.2.4 που αναφέρεται

στις 6/10/2006 όταν οι μετρήσεις διήρκεσαν μια ολόκληρη ημέρα. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην συνεχή τροφοδοσία του περιβάλλοντα χώρου με διφαινυλαμίνη αφενός λόγω της δραστηριότητας του drencher και αφετέρου λόγω της πτητικοποίησης της διφαινυλαμίνης από την επιφάνεια των μεταχειρισθέντων μήλων και των απόνευρων των παλετών μετά την έξοδό τους από το drencher.

Στους συγκεκριμένους αυτούς χώρους λειτουργίας των drenchers, στις 6/10/2006 και 1/11/2006 στη Ζαγορά και στην Αγιά, αντίστοιχα, παρατηρήθηκαν οι υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων διφαινυλαμίνης στον αέρα σε σχέση με τις άλλες ημερομηνίες όπου πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις. Αυτό αποδίδεται στο ότι τα Drencher λειτουργούσαν καθημερινά όλες τις προηγούμενες μέρες και τα υπολείμματα διφαινυλαμίνης που συσσωρεύονταν κάθε μέρα είτε στον αέρα, είτε στις επιφάνειες οδήγησαν στην παρατήρηση μιας αθροιστικής τάσης στις συγκεντρώσεις στον αέρα. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνεται και από την σύγκριση των τιμών συγκεντρώσεων διφαινυλαμίνης, που αντιστοιχούν σε ίδια ώρα δειγματοληψίας (πρωινή), πριν την έναρξη του Drencher, αλλά σε διαφορετική ημερομηνία, όπως είναι αυτές στις 9 π.μ. τις 20/9/2006 και 6/10/2006, όπου μετρήθηκαν συγκεντρώσεις διφαινυλαμίνης ίσες με  $18,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  και  $66,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , αντίστοιχα.

Στους εξωτερικούς ανοιχτούς χώρους οι τιμές των συγκεντρώσεων διφαινυλαμίνης παρουσίασαν ανάλογη διακύμανση με την ένταση λειτουργίας των Drenchers και την απόστασή τους από αυτά. Οι τιμές στους χώρους αυτούς ήταν σχετικά χαμηλές αφού τα σημεία δειγματοληψίας βρισκόταν στον εξωτερικό αέρα και επέρχετο ατμοσφαιρική αραίωση της διφαινυλαμίνης.

Στους εσωτερικούς χώρους όπως το διαλογητήριο και τα γραφεία οι συγκεντρώσεις της διφαινυλαμίνης στον αέρα έδειξαν να επηρεάζονται από την υπάρχουσα απόσταση και θέση απ' το Drencher (τις ημέρες που αυτό ήταν σε λειτουργία). Στους εσωτερικούς χώρους όπως οι θάλαμοι ψυχοσυντήρησης, όπου δεν υπήρχε επαρκής αερισμός, οι συγκεντρώσεις της διφαινυλαμίνης στον αέρα έδειξαν μια σχετική εμμονή που αποδίδεται στην παρουσία των μεταχειρισμένων με DPA μήλων που αποθηκεύονταν και ήταν πηγή πτητικοποίησης της διφαινυλαμίνης.

Με την πάροδο του χρόνου η πορεία των υπολειμμάτων DPA στον αέρα παρουσίασε πορεία μείωσης και οι τιμές που ανιχνεύτηκαν στην τελευταία δειγματοληψία στην αρχή της άνοιξης ήταν σε επίπεδα μικρότερα από  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  στους χώρους των

Drenchers και μικρότερα από 3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  στους θαλάμους συντήρησης και τα γραφεία. Η ύπαρξη των συγκεντρώσεων αυτών μπορεί να θεωρηθεί ως ένα υπόβαθρο παρουσίας της διφαινυλαμίνης στους χώρους αυτούς, που οφείλονται στην επικάθιση ή προσρόφηση των μορίων της ουσίας στους τοίχους και τα άλλα υλικά μέσα των εγκαταστάσεων και στη διαρκή εκρόφησή τους στον περιβάλλοντα αέρα.

Οι μετρηθείσες τιμές διφαινυλαμίνης στον αέρα των δύο εγκαταστάσεων είναι εμφανώς χαμηλότερες της οριακής τιμής κατωφλίου (TLV, 10  $\text{mg}/\text{m}^3$ ) που έχει θεσπισθεί από το WHO για έκθεση των εργαζομένων σε διφαινυλαμίνη. Από την εκτίμηση της έκθεσης μέσω αναπνοής που δέχονται οι εργαζόμενοι, προκύπτει ότι τις ημέρες με μεγάλη ένταση λειτουργίας των Drenchers, η τιμή της προκύπτουσας έκθεσης σε κάποιους χώρους μπορεί να είναι και διπλάσια της τιμής ADI, γεγονός που χρήζει ιδιαίτερης προσοχής και απαιτεί κατάλληλες διαχειριστικές ενέργειες. Σαν τέτοια προτεινόμενα μέτρα είναι η διαχείριση του ωραρίου-βάρδιας των εργαζομένων στους χώρους αυτούς ώστε να εναλλάσσονται ανά 4-6/ωρο, η ανάγκη εξοπλισμού με ειδικό ρουχισμό και σύστημα φίλτρου εισπνεόμενου αέρα, αλλά και η δυνατότητα καλλίτερου αερισμού των χώρων (αν και είναι δύσκολο λόγω των καιρικών συνθηκών κατά τη φθινοπωρινή και χειμερινή περίοδο). Αξίζει να σημειωθεί ότι η δυνητική έκθεση των εργαζομένων στην ουσία μπορεί να είναι μεγαλύτερη από την εκτιμηθείσα, αν συνυπολογιστεί και η δερματική έκθεση από πιθανή επαφή των εργαζομένων με μεταχειρισμένα μήλα, με ρυπασμένα νερά που απορρέουν από το Drencher και τις διαβρεγμένες παλέτες ή από τα μόρια της ουσίας που επικάθονται στο δέρμα.

## Βιβλιογραφία

- Alannou R. **ESIS Data Sheet for DPA** European Chemical Substances Information System, [http://ecb.jrc.it/esis-pgm/esis\\_reponse.php?LANG=en&FROM=LISTE\\_EINECS&ENTRÉE=204-539-4](http://ecb.jrc.it/esis-pgm/esis_reponse.php?LANG=en&FROM=LISTE_EINECS&ENTRÉE=204-539-4)
- Berkowitz Gertrud S , Obel Josephine, Deych Elena, Lapinski Robert, Godbold James, Liu Zhisong, Landrigan Philip J , Wolff Mary S.(2003). **Exposure to indoor pesticides during pregnancy in a multiethnic, urban cohort** *Environ Health Perspect.* 2003 , 111 (1): 79-84
- Blanpied, G., Little, C. (1991). **Relationships among bloom dates, ethylene climacteric initiation dates, and maturity-related storage disorders of Jonathan apples grown in Australia** *Postharvest Biol. Technol.*, 1: 3-10.
- Bodar C. W. M., Berthaultb F., de Bruijn J. H. M., Van Leeuwenc C. J. , Pronka M. E. J. and Vermeire T. G.(2003) **Evaluation of EU risk assessments existing chemicals (EC Regulation 793/93)** *Chemosphere* vol.53, Issue 8, p.1039-1047.
- Bramlage, W., Potter, T. and Ju, Z. (1996). **Detection of Diphenylamine on Surfaces of Nontreated Apples (*Malus domestica* Borkh.)**. *J. Agric. Food Chem.*, 44:1348-1351
- California Department of Pesticide Regulation(2001) **Monitoring and evaluating pesticide exposure** *Regulating Pesticides: A Guide to Pesticide Regulation in California*, ch.6 <http://www.cdpr.ca.gov/docs/pressrls/dprguide/chap6.pdf>
- Diamantidis, G., Thomai, T., Genitsariotis, M., Nanos, G., Bolla, N. and Sfakiotakis, E. (2002). **Scald susceptibility and biochemical/physiological changes in respect to low preharvest temperature in ‘Starking Delicious’ apple fruit**. *Scientia Horticulturae*, 92: 361-366.
- Drzyzga O.(2002). **Diphenylamine and derivatives in the environment: a review** *Chemosphere* ,53 (2003) p.809–818.
- Dunlevy B., Dr(2001). **MSDS on Dophenylamine** Irish Department of Education & Science, Limerick Education Centre
- Egea-Gonzalez F. J., Castro-Cano M.L., Martinez-Vidal J. L., Martinez-Galera M., (1996). **Analyses of procymidone and vinclozolin in Greenhouse air** *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* , 67, pp. 143-155

- Emongor, V., Murr, D. and Lougheed, E. (1994). **Preharvest factors that predispose apples to superficial scald.** *Postharvest Biol. Technol.*, 4: 289-300.
- Ergonen A.T., Salacin S., Ozdemir M. H.(2005), **Pesticide use among greenhouse workers in Turkey.** *Journal of Clinical Forensic Medicine* 12 (2005) 205-208
- European Chemicals Bureau(2000) **IUCLID Dataset on DPA** European Commission - European Chemicals Bureau
- Fallik E., Tuvia-Alkalai S., Feng X., Lurie S. (2001). **Ripening characterization and decay development of stored apples after a short pre-storage hot water rinsing and brushing.** *Innovative Food Sci. and Emerging Technologies*, 2: 127-132
- Fan X. & Mattheis J.P.(1999). **Development of Apple Superficial Scald, Soft Scald, Core Flush, and Greasiness Is Reduced by MCP .** *Agric. Food Chem.*, 47 (8), 3063 -3068
- Gong, Y., Tian, M.S.(1998). **Inhibitory effect of diazocyclopentadiene on the development of superficial scald in Granny Smith apple** *Plant Growth Regulation*, pp 117-121
- Gurunathan S., Robson M., Freeman N., Buckley B., Roy A., Meyer R., Bukowski J., Lioy P.J.(1998.) **Accumulation of chlorpyrifos on residential surfaces and toys accessible to children** *Environ Health Perspect.*; 106 (1):9-16
- Harrison P, Holmes P.(2001). **Indoor air quality in the home: Final report on DETR contract EPG 1/5/12** Web Report W7, Leicester, UK, Institute for Environment and Health
- International Labour Conference, 88th Session(2000). **Safety and health in agriculture** International Labour Conference, 88th Session, 30 May - 15 June 2000 Report VI (1)
- International Labour Office Geneva(1993). **Safety in the use of chemicals at work**
- Jemric, T., Lurie, S., Dumija, L., Pavicic, N. and Hribar, J. (2006). **Heat treatment and harvest date interact in their effect on superficial scald of ‘Granny Smith’ apple.** *Scientia Horticulturae*, 107:155–163.
- Kegley S. , Hill B. , Orme S. (2007). **Diphenylamine - Identification, toxicity, use, water pollution potential, ecological toxicity and regulatory information** PAN Pesticide Database, Pesticide Action Network, North America [http://www.pesticideinfo.org/Detail\\_Chemical.jsp?Rec\\_Id=PC33315](http://www.pesticideinfo.org/Detail_Chemical.jsp?Rec_Id=PC33315)

- Keller, G. and Weber, K. (1996). **Magnitude of the residues of diphenylamine in edible tissues and milk of lactating dairy cows.** Study CHW 6524-110 Corning Hazleton, Inc. USA. Unpublished.
- Kim-Kang, H.(1993). **Metabolism of 14C-diphenylamine in stored apples-nature of the residue in plants.** Report RPT00124. Study XBL 91071 XenoBiotic Laboratories, Inc., USA. Unpublished.
- Krieger R. I. (1998). **Non-occupational human pesticide exposure** Personal Chemical Exposure Program, Department of Entomology, University of California <http://agriculture.house.gov/hearings/105/h80624w6.htm>
- Kupferman, E. (2001). **Storage scald of apples.** Washington State University, Tree fruit research and extension center <http://postharvest.tfrec.wsu.edu/EMK2000C.pdf>
- Liu, D.D.W.(1993). **Aerobic soil metabolism of 14C-ringdiphenylamine.** Project XBL 92082. Report RPT00139 XenoBiotic Laboratories, Inc., USA. Unpublished.
- Liu, D.D.W.(1993). **Anaerobic aquatic metabolism of 14C-ring-diphenylamine.** Study 92083. Report RPT00140 XenoBiotic Laboratories, Inc., USA. Unpublished.
- Lurie, S. (1998). **Review: Postharvest heat treatments.** *Postharvest Biol. Technol.*, 14: 257–269.
- Lurie S., Klein J. D., Arie R. B.(1991). **Prestorage heat treatment delays development of superficial scald on Granny Smith' apples** *HortScience*, 1991, vol. 26, no2, pp. 166-167
- Ministry of Environment, Australia (2001). **Air toxics and indoor air quality in Australia** Environment Australia, 2001, State of knowledge report <http://www.environment.gov.au/atmosphere/airquality/publications/sok/appa.html>
- Mirecki June E., Porter Beth, Weiss, Charles A. Jr.(2006). **Environmental Transport and Fate Process Descriptors for Propellant Compounds** US Army corpse of Engineers, Engineer R&D Cenetr, Environmental Labatory
- Moggia, C. and Yuri, J. (2003). **Apple postharvest practices in Chile.** *Washington Tree Fruit Postharvest Conf., Wenatchee, WA.* 1-9. <http://postharvest.tfrec.wsu.edu/PC2003F.pdf>
- Ogawa, J., English H.(1991). **Diseases of temperature zone tree fruit and nut crops** UC, Division of Agriculture and Natural Resources



- Ohlendorf, B.(1991). **Integrated Pest Management for Apples and Peas** UC, Division of Agriculture and Natural Resources
- Pennell D.(2006). **Apples: Pesticide Residue Minimization Crop Guide** Food Standards Agency, UK
- Pesticide Residues in Food (1984), Sponsored jointly by FAO and WHO <http://www.inchem.org/documents/jmpr/jmpmono/v84pr55.htm>
- Phoon W.O.(1997). **Occupational medicine, toxicology, biological monitoring, safety and environmental health, occupational hygiene** Environmental Management and Health, V.8 pp. 193-196 <http://www.emeraldinsight.com/Insight/ViewContentServlet?Filename=Published/EmeraldFullTextArticle/Articles/0830080517.html>
- Rosenberger David A. & Rugh Anne L. **New Options for Decay Control: Fungicides, Sanitation, and the Impact of 1-MCP** Cornell University's Hudson Valley Lab, Highland, NY
- Rudel Ruthann A, Camann David E , Spengler John D, Korn Leo R, Brody Julia G.(2003). **Phthalates, alkylphenols, pesticides, polybrominated diphenyl ethers, and other endocrine-disrupting compounds in indoor air and dust** *Environ Sci Technol.* 2003 Oct 15;37 (20):4543-53
- Scott K. J., Yuen C. M. C., Ghahramani F. (1995). **Ethanol vapour—a new anti-scald treatment for apples** *Postharvest Biology and Technology*, Volume 6, 3-4, 201-208
- Siebers J., Mattusch P. (1996). **Determination of airborne residues in greenhouse after application of pesticides** Federal Biological Research Centre for Agriculture and Forestry (BBA), Chemistry Division and Institute for Plant protection in Horticultural Crops, Messeweg 11/12, D-38104 Braunschweig, 1996
- Spadaro, D., Garibaldi, A. and Gullino, M.L. (2004). **Control of *Penicillium expansum* and *Botrytis cinerea* on apple combining a biocontrol agent with hot water dipping and acibenzolar-S-methyl, baking soda, or ethanol application.** *Postharvest Biol. Technol.*, 33: 141–151.
- Thomai, T., Sfakiotakis, E. Diamantidis, G. and Vasilakakis, M. (1998). **Effects of low preharvest temperature on scald susceptibility and biochemical changes in 'Granny Smith' apple peel.** *Scientia Horticulturae*, 76: 1-15.

- Yu, L., Schoen, R., Duikin, A., Firman, M., Cushman, H. and Fontanilla, A. (1997). **Determination of o-Phen Iphenol. Diphenylamine and Propargite Pesticide Residues in Selected Fruits and Vegetables by Gas Chromatography/Mass Spectrometry.** J. AOAC Intern.: 80(3) , 651-656
- Whyatt Robin M, Barr Dana B, Camann David E, Kinney Patrick L, Barr John R, Andrews Howard F, Hoepner Lori A, Garfinkel Robin, Hazi Yair, Reyes Andria, Ramirez Judyth, Cosme Yesenia, Perera Frederica P(2003). **Contemporary-use pesticides in personal air samples during pregnancy and blood samples at delivery among urban minority mothers and newborns** *Environ Health Perspect.*;111 (5):749-56.
- Wright S. R. (2006). **Inoculum Sources for Penicillium Expansum and Implications for Controlling Blue Mold Decay of Apples** Ohio State University South Centers, Ohio Fruit ICM News, Volume 10 (3).
- Wu, D. (1993) **Diphenylamine rat metabolism study, Study 92081, Report RPT00131** XenoBiotic Laboratories, Inc., USA. Unpublished.
- Zanella, A.(2003) **Control of apple superficial scald and ripening—a comparison between 1-methylcyclopropene and diphenylamine postharvest treatments**, initial low oxygen stress and ultra low oxygen storage Postharvest Biology and Technology, Volume 27, Issue 1, Pages 69-78
- Βασιλακάκης, Μ. (2004). **Γενική και Ειδική Δενδροκομία** Εκδόσεις Γαρταγάνη
- Βασιλακάκης, Μ. (1996). **Στοιχεία Γενικής και Ειδικής Δενδροκομίας** Θεσσαλονίκη
- Βασιλακάκης, Μ. και Θεριός, Ι.(1984) **Μαθήματα Ειδικής Δενδροκομίας** Θεσσαλονίκη
- Δημητρίου Α.(2000). **Έκθεση και Προστασία από τις επικίνδυνες ουσίες Αγωγή υγείας και περιβάλλοντος**, [http://www.rhodes.aegean.gr/sxedia/GRAFDASKALOU/PAIDAGOGIKA/Ep\\_Ousies.doc](http://www.rhodes.aegean.gr/sxedia/GRAFDASKALOU/PAIDAGOGIKA/Ep_Ousies.doc).
- Παναγόπουλος, Χ.(1997). **Ασθένειες καρποφόρων δένδρων και αμπελου** Εκδόσεις Σταμούλη, Αθήνα
- Περιφερειακό Κέντρο Προστασίας Φυτών και Ποιοτικού Ελέγχου Βόλου(2007) **Οδηγίες για συγκομιδή των μήλων στον κατάλληλο χρόνο εμπορικής ωρίμανσης** [http://www.agrotypus.gr/news/news\\_Show.asp?AA=14249](http://www.agrotypus.gr/news/news_Show.asp?AA=14249)