

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

Σχολή Γεωπονικών Επιστημών

**Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής & Αγροτικού
Περιβάλλοντος**

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
Αειφόρος Αγροτική Παραγωγή και Διαχείριση Περιβάλλοντος**

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ ΦΑΡΜΑΚΟΛΟΓΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΞΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Επίδραση μετασυλλεκτικών μεταχειρίσεων στην
υπολειμματικότητα γεωργικών φαρμάκων σε καρπούς κατά τη
συντήρηση μήλων και ροδιών

Γεώργιος Θαλασσινός

Βόλος 2015

**Επίδραση μετασυλλεκτικών μεταχειρίσεων στην υπολειμματικότητα
γεωργικών φαρμάκων σε καρπούς κατά τη συντήρηση μήλων και
ροδιών**

Θαλασσινός Γεώργιος

**Επιβλέπων καθηγητής
Τσιρόπουλος Νικόλαος**

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Τσιρόπουλος Νικόλαος
Καθηγητής

Νάνος Γεώργιος
Καθηγητής

Βέλλιος Ευάγγελος
Επίκουρος Καθηγητής

Copyright © Θαλασσινός Γεώργιος, 2015.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

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

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

Πρόλογος -Ευχαριστίες

Με τη συνεχή επιστημονική και τεχνολογική εξέλιξη σε θέματα φυτοπροστασίας και μετασυλλεκτικής προστασίας των αποθηκευμένων προϊόντων, εγείρονται ερωτήματα σχετικά με την υπολειμματικότητα των νέων δραστικών ουσιών και την αποτελεσματικότητα των νέων τεχνικών που εισάγονται στη γεωργική πρακτική. Η μετασυλλεκτική εφαρμογή φυτοπροστατευτικών ουσιών στους καρπούς δημιουργεί προβλήματα σχετικά με την απόρριψη του διαλύματος μετά την εμβάπτιση των καρπών. Για ορισμένα φυτοπροστατευτικά προϊόντα προτείνεται η εφαρμογή τους 2-3 ημέρες πριν την συγκομιδή των καρπών ώστε να είναι προστατευμένοι από παθογόνα που προκαλούν μετασυλλεκτικές απώλειες. Με τον τρόπο αυτό εξαλείφεται το πρόβλημα της απόρριψης του διαλύματος που θα γινόταν η εμβάπτιση των καρπών και το σκεύασμα δεν χρειάζεται να λάβει ειδική έγκριση για μετασυλλεκτική χρήση.

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η πορεία υποβάθμισης των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών του σκευάσματος Bellis και η πορεία υποβάθμισης των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών του σκευάσματος Switch σε καρπούς μήλων και ροδιών. Το σκεύασμα Switch έχει έγκριση για προσυλλεκτική εφαρμογή και στοχεύει στον έλεγχο μυκήτων που προκαλούν μετασυλλεκτικές απώλειες στους καρπούς των μήλων. Επίσης μελετήθηκε η επίδραση του όζοντος στο ρυθμό υποβάθμισης των υπολειμμάτων (σε μήλα και ρόδια) και στα ποιοτικά χαρακτηριστικά των μήλων. Το όζον ως ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας αναμένεται να αυξήσει το ρυθμό αποδόμησης των υπολειμμάτων ορισμένων δραστικών ουσιών που είναι δυνατόν να οξειδωθούν και να περιορίσει την υποβάθμιση των μήλων αφού από σειρά βιβλιογραφικών αναφορών αναφέρεται ότι οξειδώνει το αιθυλένιο. Επιπλέον, υπάρχουν αρκετές βιβλιογραφικές αναφορές για την δράση του όζοντος εναντίον μυκήτων που προκαλούν μετασυλλεκτικές απώλειες και στον περιορισμό της εξάπλωσης του μολύσματος στους χώρους αποθήκευσης. Οι έρευνες αυτές συγκλίνουν στο συμπέρασμα ότι το όζον μπορεί να ελέγξει αποτελεσματικά τους μύκητες προτού εγκατασταθούν στο εσωτερικό των ιστών και ότι μπορεί να μειώσει τον ρυθμό εξάπλωσης της προσβολής από καρπό σε καρπό κατά

τη διάρκεια ψυχροσυντήρησης των καρπών. Σε περιπτώσεις που υπάρχει μεγάλη πίεση μολύσματος και στην περίπτωση όπου έστω και πολύ μικρά ποσοστά προσβολής των καρπών τους καθιστούν μη εμπορεύσιμους, προτείνεται η συνδυασμένη εφαρμογή κατάλληλου μυκητοκτόνου με την τροποποιημένη ατμόσφαιρα όζοντος. Ακόμη, εκτιμήθηκε η ποιοτική υποβάθμιση μήλων των ποικιλιών Starking Delicious και Granny Smith κατά τη διάρκεια της ψυχροσυντήρησής τους (2, 4 και 6 μήνες) μετά την εφαρμογή μετασυλλεκτικών μεταχειρίσεων που περιελάμβαναν την εφαρμογή της ουσίας 1-MCP και την εφαρμογή ελεγχόμενης ατμόσφαιρας όζοντος σταθερής συγκέντρωσης 300 ppb.

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας και Γεωργικής Φαρμακολογίας του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Ν. Τσιρόπουλου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Τσιρόπουλο για την συνεχή καθοδήγησή του, την εμπιστοσύνη, το ενδιαφέρον και την αμέριστη υποστήριξή του κατά την διάρκεια εκπόνησης της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, καθηγητή κ. Γ. Νάνο και τον επίκουρο καθηγητή κ. Ε. Βέλλιο για την αποδοχή του ρόλου τους, το ενδιαφέρον, την διάθεση του απαραίτητου εργαστηριακού εξοπλισμού για την περάτωση του πειράματος και τις υποδείξεις τους κατά την διόρθωση της παρούσας διατριβής.

Περίληψη

Σκοπός του πειράματος ήταν η καταγραφή της πορείας των υπολειμμάτων ορισμένων φυτοπροστατευτικών ουσιών στα μήλα και στα ρόδια, όπως και η εξέλιξη των ποιοτικών χαρακτηριστικών των μήλων κατά τη συντήρησή τους σε διαφορετικές συνθήκες ψυχοσυντήρησης. Οι διαφορετικές συνθήκες για τα μήλα αφορούσαν στην εφαρμογή ή όχι 1-methyl-cyclopropene (1-MCP) και στην απουσία ή παρουσία όζοντος (ατμόσφαιρα όζοντος συγκέντρωσης 300 ppb) στην ατμόσφαιρα των θαλάμων ψυχοσυντήρησης. Για το πείραμα χρησιμοποιήθηκαν κόκκινα μήλα της ποικιλίας Starking Delicious, πράσινα μήλα της ποικιλίας Granny Smith και ρόδια της ποικιλίας Hicaz. Η μελέτη της πορείας των υπολειμμάτων αφορούσε στα μυκητοκτόνα boscalid και pyraclostrobin στα ρόδια και στα boscalid, fludioxonil, cyprodinil και pyraclostrobin στα μήλα, που εφαρμόστηκαν μετασυλλεκτικά με εμβάπτιση. Η μελέτη διήρκησε έξι μήνες, με δειγματοληψίες ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Ο προσδιορισμός των υπολειμμάτων των μυκητοκτόνων στους καρπούς πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης με ανιχνευτή υπεριώδους (HPLC-UV).

Στα μήλα τα επίπεδα των υπολειμμάτων του boscalid δεν παρουσίασαν μείωση με το χρόνο ψυχοσυντήρησης, ενώ αυτά των fludioxonil, cyprodinil και pyraclostrobin παρουσίασαν στατιστικά σημαντική μείωση που αποδόθηκε στη συνδυασμένη δράση του χρόνου ψυχοσυντήρησης και του όζοντος. Αντίθετα, στα ρόδια ο ρυθμός υποβάθμισης των υπολειμμάτων boscalid και pyraclostrobin στη μεταχείριση σε ατμόσφαιρα όζοντος βρέθηκε να είναι μικρότερος σε σχέση με αυτόν στην κοινή ψυχοσυντήρηση.

Οι παράγοντες συνεκτικότητα σάρκας, οξύτητα χυμού και χρώμα φλοιού των καρπών παρουσίασαν πολύ μικρή μείωση κατά την ψυχοσυντήρησή τους στις μεταχειρίσεις που περιελάμβαναν την εφαρμογή 1-MCP, ενώ κατά τη διάρκεια ψυχοσυντήρησης στα μήλα που δεν δέχθηκαν 1-MCP βρέθηκε σημαντική μείωση των τιμών των παραπάνω παραγόντων. Αντίθετα, η συγκέντρωση των διαλυτών στερεών συστατικών του χυμού δεν επηρεάστηκε σε καμία περίπτωση.

Λέξεις κλειδιά : μήλα, ρόδια, όζον, Switch, Bellis, 1-MCP,

Summary

The present study was conducted in order to monitor the degradation rate of the fungicide residues on stored apples and pomegranates, and the evaluation of the quality characteristics of apples during cold storage. Different treatments for apples involved the implementation or not of 1-methylcyclopropene (1-MCP) and the presence or not of ozone enriched atmosphere (300 ppb) for the whole time of cold storage of fruits. Red - skinned apples were used of the cultivar Starking Delicious, green apples of the cultivar Granny Smith and pomegranates of the cultivar Hicaz.

As fungicides, boscalid and pyraclostrobin to pomegranates and boscalid, fludioxonil, cyprodinil and pyraclostrobin to apples were selected and they were applied postharvest by immersion. Fungicide residues in stored fruits were monitored at regular intervals during six months storage. Residue determination was done by high performance liquid chromatography with UV detector (HPLC-UV).

According the results boscalid residues were not significantly reduced in apples during cold storage, while the rest fungicides (fludioxonil, cyprodinil and pyraclostrobin) showed a statistically significant reduction that was attributed to the combined action of cold storage time and ozone. On the other hand, boscalid residues in pomegranates were significantly reduced during cold storage but not in the case of ozone atmosphere.

About of the apple's qualitative characteristics factors such as flesh hardness, juice acidity and the color of skin showed a slight reduction during cold storage in treatments that involved the application of 1-MCP, while apples that hadn't been treated with 1-MCP showed a significant degradation of their quality characteristics. In contrast, the concentration of soluble solids of the apple juice was not affected in any way.

Key words: apples, pomegranates, ozone, Switch, Bellis, 1-MCP.

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

Υπογραφή

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

Υπογραφή

Περιεχόμενα	Σελ
1. Εισαγωγή.....	1
1.1. Μετασυλλεκτικές μεταχειρίσεις των μήλων.....	1
1.1.1. Εισαγωγικά στοιχεία.....	1
1.1.1.1 Σημασία του σταδίου ωρίμανσης των συγκομισμένων μήλων.....	2
1.1.2. Παραγωγή αιθυλενίου κατά την αποθήκευση των μήλων.....	3
1.1.3. Καφέτιασμα της επιδερμίδας των μήλων και παράγοντες που ευνοούν την ανάπτυξή του.....	4
1.1.4. Χημικές ουσίες που περιορίζουν το καφέτιασμα της επιδερμίδας των μήλων	6
1.1.4.1. Χημική ένωση 1- MCP.....	7
1.1.4.2. Διφαινυλαμίνη.....	9
1.1.5. Ποιοτική υποβάθμιση των μήλων από την έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία.....	12
1.1.6. Παθογόνα που προκαλούν μετασυλλεκτικές απώλειες σε αποθηκευμένα μήλα.....	14
1.1.6.1. Μυκοτοξίνες σε καρπούς μήλων	15
1.2. Μετασυλλεκτικές μεταχειρίσεις των ροδιών.....	15
1.2.1. Εισαγωγικά στοιχεία.....	15
1.2.1.1. Στάδιο συγκομιδής των καρπών.....	16
1.2.2. Φυσιολογικές ασθένειες των ροδιών.....	16
1.2.3. Μετασυλλεκτικά παθογόνα των ροδιών.....	18
1.2.4. Αποθήκευση των ροδιών.....	19
1.2.5. Αντιμετώπιση μετασυλλεκτικών ασθενειών των ροδιών	21
1.3. Μικροβιακό φορτίο των καρπών και πρακτικές για τον περιορισμό του.....	23
1.3.1. Εμβάπτιση καρπών σε χλωριωμένο νερό.....	23
1.3.2. Εφαρμογή όζοντος για τον περιορισμό του μολύσματος.....	24
1.3.2.1. Φάσμα δράσεως όζοντος.....	25
1.3.2.2. Κίνδυνοι που προκύπτουν από την χρήση του όζοντος.....	27
1.4. Χημική καταπολέμηση μετασυλλεκτικών παθογόνων των μήλων.....	28

1.4.1.	Σκευάσματα που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο μετασυλλεκτικών παθογόνων των μήλων.....	28
1.5.	Χρήση βιολογικών παραγόντων και ελεγχόμενης ατμόσφαιρας όζοντος για την καταπολέμηση μετασυλλεκτικών παθογόνων των μήλων.....	32
1.5.1.	Βιολογικοί παράγοντες και συνδυασμός τους με χημικές ουσίες.....	32
1.5.2.	Τροποποίηση της ατμόσφαιρας του χώρου αποθήκευσης και επίδραση στην ανάπτυξη των μετασυλλεκτικών παθογόνων.....	34
1.6.	Στοιχεία για τον μεταβολισμό και την τύχη των δραστικών ουσιών των σκευασμάτων Bellis και Switch.	35
1.6.1.	Εισαγωγικά στοιχεία.....	35
1.6.2.	Σκεύασμα Switch.....	35
1.6.2.1.	Δραστική ουσία – cyprodinil.....	35
1.6.2.2.	Δραστική ουσία - fludioxonil	38
1.6.3.	Σκεύασμα Bellis.....	39
1.6.3.1.	Δραστική ουσία - boscalid.....	39
1.6.3.2.	Δραστική ουσία - pyraclostrobin.....	42
1.7.	Επίδραση του όζοντος στην πορεία υποβάθμισης των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών boscalid, cyprodinil και pyraclostrobin.....	44
1.8.	Σκοπός της εργασίας.....	47
2.	Υλικά και μέθοδοι.....	48
2.1.	Δειγματοληψία και μεταχειρίσεις που δέχθηκαν οι καρποί.....	48
2.1.1.	Μεταχειρίσεις μήλων.....	48
2.1.2.	Μεταχειρίσεις ροδιών.....	49
2.2.	Μετρήσεις ποιοτικών χαρακτηριστικών των μήλων.....	50
2.2.1.	Προσδιορισμός χρώματος φλοιού.....	50
2.2.2.	Προσδιορισμός σκληρότητας σάρκας.....	51
2.2.3.	Προσδιορισμός ολικών διαλυτών στερεών.....	51
2.2.4.	Προσδιορισμός της οξύτητας των μήλων.....	51
2.3.	Προετοιμασία δειγμάτων για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων.....	51
2.3.1.	Εκχύλιση δειγμάτων που προέρχονταν από καρπούς ροδιών και μήλων.....	52
2.4.	Χρωματογραφική ανάλυση.....	53
2.4.1.	Ποιοτική ανάλυση των υπολειμμάτων.....	54
2.4.2.	Ποσοτική ανάλυση των υπολειμμάτων.....	55

2.5. Στατιστική επεξεργασία.....	56
3. Αποτελέσματα.....	57
3.1. Ποιοτικά χαρακτηριστικά μήλων.....	57
3.1.1.1. Συνεκτικότητα της σάρκας των μήλων.....	57
3.1.1.2. Διαλυτά στερεά συστατικά (%)......	59
3.1.1.3. Οξύτητα του χυμού των μήλων.....	61
3.1.1.4. Δείκτης L*, του χρώματος της επιδερμίδας των μήλων..	63
3.1.1.5. Δείκτης C*, του χρώματος της επιδερμίδας των μήλων.	65
3.1.1.6. Δείκτης Hue, του χρώματος της επιδερμίδας των μήλων.....	67
3.1.1.7. Δείκτης a*, του χρώματος της επιδερμίδας των μήλων..	69
3.1.2. Επίδραση των μεταχειρίσεων στα ποιοτικά χαρακτηριστικά των μήλων μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης	70
3.1.3. Φωτογραφίες των μήλων μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης.....	73
3.1.3.1. Μήλα της ποικιλίας Granny Smith.....	73
3.1.3.2. Μήλα της ποικιλίας Starking Delicious.....	76
3.2. Αποτελέσματα προσδιορισμού υπολειμμάτων σε καρπούς μήλων.....	78
3.2.1. Σκεύασμα: Bellis.....	78
3.2.1.1. Δραστική ουσία: boscalid.....	78
3.2.1.2. Δραστική ουσία: pyraclostrobin.....	81
3.2.2. Σκεύασμα: Switch.....	84
3.2.2.1. Δραστική ουσία: fludioxonil.....	84
3.2.2.2. Δραστική ουσία: cyprodinil.....	88
3.2.3. Διαφορές των δύο ποικιλιών μήλων στις συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων.....	91
3.2.4. Ποσοστό απομείωσης των υπολειμμάτων με την πάροδο 6 μηνών ψυχοσυντήρησης.....	92
3.3. Αποτελέσματα προσδιορισμού υπολειμμάτων σε καρπούς ροδιών.....	94
3.3.1. Επίδραση του χρόνου ψυχοσυντήρησης στις τιμές των υπολειμμάτων.....	94
3.3.2. Επίδραση των μεταχειρίσεων στις τιμές των υπολειμμάτων μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης.....	95
4. Συζήτηση.....	97
5. Βιβλιογραφία.....	103

Κατάλογος πινάκων

Σελ.

Πίνακας 1. Μετασυλλεκτική εφαρμογή fludioxonil σε μήλα και οι τιμές των υπολειμμάτων αμέσως μετά την εφαρμογή για τις διάφορες μεθόδους (FAO, 2004b).	39
Πίνακας 2. Υπολείμματα της δραστικής ουσίας boscalid μετά από τέσσερις εφαρμογές σε δύο χρόνους δειγματοληψίας (EFSA, 2010).....	40
Πίνακας 3. Λόγος των υπολειμμάτων που μένουν στο επεξεργασμένο προϊόν σε σχέση με τα υπολείμματα του αρχικού προϊόντος (EFSA, 2010).	41
Πίνακας 4. Σταθερότητα της ουσίας boscalid υπό συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών (EFSA, 2010).	41
Πίνακας 5. Επίδραση της έκθεσης σταφυλιών της ποικιλίας Ruby Seedless σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα όζοντος σε συγκέντρωση 10000 $\mu\text{L/L}$ για 1 h, στα επίπεδα των υπολειμμάτων (Gabler et al., 2010).	44
Πίνακας 6. Ποσοστά μείωσης από την αρχική συγκέντρωση των υπολειμμάτων των διαφόρων δραστικών στη μεταχείριση με το όζον και στο μάρτυρα (ατμοσφαιρικό αέρα) (Karaca et al., 2012)	45
Πίνακας 7. Χρόνος κατακράτησης σε λεπτά της ώρας (min) των τεσσάρων δραστικών ουσιών.	54
Πίνακας 8. Συνεκτικότητα σάρκας των μήλων της ποικιλίας Granny Smith.	57
Πίνακας 9. Συνεκτικότητα σάρκας των μήλων της ποικιλίας Starking Delicious.....	57
Πίνακας 10. Ελάχιστες σημαντικές διαφορές για τους μέσους όρους της συνεκτικότητας σάρκας των μήλων.	58
Πίνακας 11. Διαλυτά στερεά συστατικά για τα μήλα της ποικιλίας Granny Smith.....	59
Πίνακας 12. Διαλυτά στερεά συστατικά για τα μήλα της ποικιλίας Starking Delicious.....	59
Πίνακας 13. Ελάχιστες σημαντικές διαφορές για τους μέσους όρους των διαλυτών στερεών συστατικών.	60
Πίνακας 14. Οξύτητα (g μηλικού οξέως / 100 g χυμού) των μήλων της ποικιλίας Granny Smith.	61
Πίνακας 15. Οξύτητα (g μηλικού οξέως / 100 g χυμού) των μήλων της ποικιλίας Starking Delicious.....	61
Πίνακας 16. Ελάχιστες σημαντικές διαφορές των μέσων όρων της οξύτητας του χυμού των μήλων για τις διάφορες μεταχειρίσεις.....	62
Πίνακας 17. Τιμές της παραμέτρου L^* για τα μήλα της ποικιλίας Granny Smith.	63
Πίνακας 18. Τιμές της παραμέτρου L^* για τα μήλα της ποικιλίας Starking Delicious.....	63
Πίνακας 19. Ελάχιστες σημαντικές διαφορές των μέσων όρων της παραμέτρου L^* , για τις διάφορες μεταχειρίσεις.	64
Πίνακας 20. Τιμές της παραμέτρου C^* για τα μήλα της ποικιλίας Granny Smith	65
Πίνακας 21. Τιμές της παραμέτρου C^* για τα μήλα της ποικιλίας Starking Delicious.	65
Πίνακας 22. Ελάχιστες σημαντικές διαφορές των τιμών της	

παραμέτρου C* για τις διάφορες μεταχειρίσεις.	66
Πίνακας 23. Τιμές της παραμέτρου Hue για τα μήλα της ποικιλίας Granny Smith.....	67
Πίνακας 24. Τιμές της παραμέτρου Hue για τα μήλα της ποικιλίας Starking Delicious.....	67
Πίνακας 25. Ελάχιστες σημαντικές διαφορές των τιμών της παραμέτρου Hue για τις διάφορες μεταχειρίσεις.	68
Πίνακας 26. Ελάχιστες σημαντικές διαφορές των τιμών της παραμέτρου a*, για τις διάφορες μεταχειρίσεις.	69
Πίνακας 27. Συνεκτικότητα σάρκας (N/cm ²) μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης.	70
Πίνακας 28. Διαλυτά στερεά συστατικά μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης.	70
Πίνακας 29. Οξύτητα του χυμού, μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης..	71
Πίνακας 30. Παράμετρος χρώματος L* μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης.	71
Πίνακας 31. Παράμετρος χρώματος C* μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης.	72
Πίνακας 32. Παράμετρος χρώματος HUE μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης.....	72
Πίνακας 33. Παράμετρος χρώματος a* μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης.	73
Πίνακας 34. Υποβάθμιση των υπολειμμάτων (μg / g) της δραστικής ουσίας boscalid σε μήλα της ποικιλίας Granny Smith, σε σχέση με το χρόνο ψυχοσυντήρησής τους.	78
Πίνακας 35. Υποβάθμιση των υπολειμμάτων (μg / g) της δραστικής ουσίας boscalid σε μήλα της ποικιλίας Starking Delicious, σε σχέση με το χρόνο ψυχοσυντήρησής τους.	78
Πίνακας 36. Κριτήριο Duncan για τα υπολείμματα του boscalid (μg/g) στους καρπούς της ποικιλίας Granny Smith μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης.	80
Πίνακας 37. Κριτήριο Duncan για τα υπολείμματα του boscalid (μg/g) στους καρπούς της ποικιλίας Starking Delicious μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης.	80
Πίνακας 38. Υποβάθμιση των υπολειμμάτων (μg / g) της δραστικής ουσίας Pyraclostrobin σε μήλα της ποικιλίας Granny Smith, σε σχέση με το χρόνο ψυχοσυντήρησής τους.	81
Πίνακας 39. Υποβάθμιση των υπολειμμάτων (μg / g) της δραστικής ουσίας pyraclostrobin σε μήλα της ποικιλίας Starking Delicious, σε σχέση με το χρόνο ψυχοσυντήρησής τους.	81
Πίνακας 40. Κριτήριο Duncan για τα υπολείμματα του pyraclostrobin (μg/g) στους καρπούς της ποικιλίας Granny Smith μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης.	83
Πίνακας 41. Κριτήριο Duncan για τα υπολείμματα του pyraclostrobin (μg/g) στους καρπούς της ποικιλίας Starking Delicious μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης.....	83
Πίνακας 42. Υποβάθμιση των υπολειμμάτων (μg / g) της δραστικής ουσίας fludioxonil σε μήλα της ποικιλίας Granny Smith, σε σχέση με το χρόνο ψυχοσυντήρησής τους.....	84
Πίνακας 43. Υποβάθμιση των υπολειμμάτων (μg / g) της δραστικής	

ουσίας fludioxonil σε μήλα της ποικιλίας Starking Delicious, σε σχέση με το χρόνο ψυχοσυντήρησής τους.....	84
Πίνακας 44. Κριτήριο Duncan για τα υπολείμματα του fludioxonil στους καρπούς της ποικιλίας Granny Smith μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης.....	86
Πίνακας 45. Κριτήριο Duncan για τα υπολείμματα του fludioxonil στους καρπούς της ποικιλίας Starking Delicious μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης.	86
Πίνακας 46. Υποβάθμιση των υπολειμμάτων (μg / g) της δραστικής ουσίας cyprodinil σε μήλα της ποικιλίας Granny Smith, σε σχέση με το χρόνο ψυχοσυντήρησής τους.	88
Πίνακας 47. Υποβάθμιση των υπολειμμάτων (μg / g) της δραστικής ουσίας cyprodinil σε μήλα της ποικιλίας Starking Delicious, σε σχέση με το χρόνο ψυχοσυντήρησής τους.	88
Πίνακας 48. Κριτήριο Duncan για τα υπολείμματα του cyprodinil στους καρπούς της ποικιλίας Granny Smith μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης.	90
Πίνακας 49. Κριτήριο Duncan για τα υπολείμματα του cyprodinil στους καρπούς της ποικιλίας Starking Delicious μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης.	90
Πίνακας 50. Ελάχιστες σημαντικές διαφορές των τιμών των υπολειμμάτων ανάμεσα στις ποικιλίες μήλων που εξετάστηκαν.....	91
Πίνακας 51. Υποβάθμιση των υπολειμμάτων (μg / g) της δραστικής ουσίας boscalid σε ρόδια της ποικιλίας Hicaz , σε σχέση με το χρόνο ψυχοσυντήρησής τους.	94
Πίνακας 52. Υποβάθμιση των υπολειμμάτων (μg / g) της δραστικής ουσίας pyraclostrobin σε ρόδια της ποικιλίας Hicaz , σε σχέση με το χρόνο ψυχοσυντήρησής τους.	94
Πίνακας 53. Υπολείμματα των δραστικών ουσιών boscalid και pyraclostrobin για κάθε μεταχείριση, μετά τους 6 μήνες ψυχοσυντήρησης των ροδιών της ποικιλίας Hicaz.....	96

Κατάλογος εικόνων

Σελ.

Εικόνα 1. Έκλυση αιθυλενίου από κλιμακτηριακούς καρπούς κατά την αποθήκευσή τους (Carrioli and Quercia, 2014).....	4
Εικόνα 2. Μεταβολισμός της διφαινυλαμίνης στα μήλα μετά την ψυχορροσντήρησή τους για 40 εβδομάδες (FAO, 2001).	11
Εικόνα 3. Κατηγοριοποίηση της ποιοτικής υποβάθμισης των καρπών με βάση τις τιμές των L*, a*, b* (Hernandez et al., 2014).	12
Εικόνα 4. Χημική δομή της ουσίας pyraclostrobin.	29
Εικόνα 5. Χημική δομή της ουσίας boscalid.	29
Εικόνα 6. Χημική δομή της ουσίας fludioxonil.	30
Εικόνα 7. Χημική δομή της ουσίας cyprodinil.	30
Εικόνα 8. Δείγματα τεμαχισμένων ιστών μήλων.	52
Εικόνα 9. Συσκευή Ultra – Turrax.	52
Εικόνα 10: Φυγόκεντρος.	53
Εικόνα 11: Περιστροφικός εξατμιστήρας.	53
Εικόνα 12. Τελικά εκχυλίσματα για εισαγωγή στο χρωματογραφικό σύστημα.	54
Εικόνα 13. Χρωματογραφικό σύστημα HPLC με ανιχνευτή UV-VIS... ..	54
Εικόνα 14. Καρποί της ποικιλίας Granny Smith μετά από 6 μήνες ψυχορροσντήρησης σε συνθήκες τροποποιημένης ατμόσφαιρας όζοντος (300 ppm) και εφαρμογή της ουσίας 1-MCP (Μεταχείριση: <u>MCP+O₃</u>).	73
Εικόνα 15. Καρποί της ποικιλίας Granny Smith μετά από 6 μήνες ψυχορροσντήρησης και εφαρμογή της ουσίας 1-MCP (Μεταχείριση: <u>MCP</u>).	74
Εικόνα 16. Καρποί της ποικιλίας Granny Smith μετά από 6 μήνες ψυχορροσντήρησης σε συνθήκες τροποποιημένης ατμόσφαιρας όζοντος (300 ppm) χωρίς την εφαρμογή της ουσίας 1-MCP (Μεταχείριση: <u>O₃</u>).	74
Εικόνα 17. Καρποί της ποικιλίας Granny Smith μετά από 6 μήνες ψυχορροσντήρησης (Μεταχείριση: <u>Μάρτυρας</u>).	75
Εικόνα 18. Καρποί της ποικιλίας Starking Delicious μετά από 6 μήνες ψυχορροσντήρησης, σε συνθήκες τροποποιημένης ατμόσφαιρας όζοντος (300 ppb) και εφαρμογή της ουσίας 1-MCP (Μεταχείριση: <u>MCP+O₃</u>).	76
Εικόνα 19. Καρποί της ποικιλίας Starking Delicious μετά από 6 μήνες ψυχορροσντήρησης και εφαρμογή της ουσίας 1-MCP (Μεταχείριση: <u>MCP</u>).	76
Εικόνα 20. Καρποί της ποικιλίας Starking Delicious μετά από 6 μήνες ψυχορροσντήρησης σε συνθήκες τροποποιημένης ατμόσφαιρας όζοντος (300 ppb) χωρίς την εφαρμογή της ουσίας 1-MCP (Μεταχείριση: <u>O₃</u>).	77
Εικόνα 21. Καρποί της ποικιλίας Starking Delicious μετά από 6 μήνες ψυχορροσντήρησης (Μεταχείριση: <u>Μάρτυρας</u>).	77

Κατάλογος διαγραμμάτων

Σελ.

Διάγραμμα 1. Αποδόμηση της διφαινυλαμίνης σε αερόβιες συνθήκες στο έδαφος (EFSA, 2012).	10
Διάγραμμα 2. Συγκέντρωση των υπολειμμάτων των δραστικών boscalid και cyprodinil μετά από 0, 12, 24 και 36 ημέρες, σε θερμοκρασία 2 °C (Karaca et al., 2012).....	45
Διάγραμμα 3. Πρότυπες καμπύλες των δραστικών ουσιών με βάση το ύψος των κορυφών.	55
Διάγραμμα 4. Πρότυπες καμπύλες των δραστικών ουσιών με βάση την επιφάνεια των κορυφών.	56
Διάγραμμα 5. Συγκέντρωση της δραστικής ουσίας boscalid (μg/g) σε μήλα της ποικιλίας Granny Smith, στην αρχή και στο τέλος της ψυχοσυντήρησής τους για τις διαφορετικές μετασυλλεκτικές μεταχειρίσεις ψυχοσυντήρησης.....	79
Διάγραμμα 6. Συγκέντρωση της δραστικής ουσίας boscalid (μg/g) σε μήλα της ποικιλίας Starking Delicious, στην αρχή και στο τέλος της ψυχοσυντήρησής τους για τις διαφορετικές μετασυλλεκτικές μεταχειρίσεις ψυχοσυντήρησης.	79
Διάγραμμα 7. Συγκέντρωση της δραστικής ουσίας boscalid (μg/g) σε μήλα των ποικιλιών Starking Delicious και Granny Smith μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης.	80
Διάγραμμα 8. Συγκέντρωση της δραστικής ουσίας pyraclostrobin (μg/g) σε μήλα της ποικιλίας Granny Smith.....	82
Διάγραμμα 9. Συγκέντρωση της δραστικής ουσίας pyraclostrobin (μg/g) σε μήλα της ποικιλίας Starking Delicious,	82
Διάγραμμα 10. Συγκέντρωση της δραστικής ουσίας pyraclostrobin (μg/g) μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης.	83
Διάγραμμα 11. Συγκέντρωση της δραστικής ουσίας fludioxonil (μg/g δείγματος) σε μήλα της ποικιλίας Granny Smith.....	85
Διάγραμμα 12. Συγκέντρωση της δραστικής ουσίας fludioxonil (μg/g δείγματος) σε μήλα της ποικιλίας Starking Delicious.....	85
Διάγραμμα 13. Συγκέντρωση της δραστικής ουσίας fludioxonil (μg/g) στις δύο ποικιλίες μήλων μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης.....	86
Διάγραμμα 14. Συγκέντρωση της δραστικής ουσίας cyprodinil (μg/g) σε μήλα της ποικιλίας Granny Smith.....	89
Διάγραμμα 15. Συγκέντρωση της δραστικής ουσίας cyprodinil (μg/g) σε μήλα της ποικιλίας Starking Delicious.....	89
Διάγραμμα 16. Συγκέντρωση της δραστικής ουσίας cyprodinil (μg/g ιστού) σε μήλα των δύο ποικιλιών της μελέτης, μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης.....	90
Διάγραμμα 17. Ποσοστό απομείωσης των υπολειμμάτων των διαφόρων δραστικών ουσιών μετά τους 6 μήνες ψυχοσυντήρησης, με τις γραμμές σφάλματος να δείχνουν την τυπική απόκλιση.....	93

1. Εισαγωγή

1.1. Μετασυλλεκτικές μεταχειρίσεις των μήλων

1.1.1. Εισαγωγικά στοιχεία

Οι απώλειες κατά τη συντήρηση των μήλων στις ανεπτυγμένες χώρες φθάνουν το 20% της παραγωγής, ενώ στις αναπτυσσόμενες οι απώλειες αγγίζουν το 50%. Η παραγωγή των μήλων στην Ευρώπη βρίσκεται γύρω στους 12 εκατομμύρια τόνους, που αντιστοιχεί στο 15 % της παγκόσμιας παραγωγής (Dutot et al., 2013; Yaseen et al., 2015). Τα μήλα είναι δυνατόν να αποθηκευθούν σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης και τροποποιημένης ατμόσφαιρας για διάστημα που μπορεί να ξεπεράσει τους 10 μήνες. Όμως υπάρχουν πάρα πολλοί παράγοντες που συμβάλουν στην ποιοτική υποβάθμιση των μήλων κατά την ψυχοσυντήρησή τους, με άμεση συνέπεια τον περιορισμό του χρονικού διαστήματος που μπορούν να αποθηκευτούν (Yaseen et al., 2015).

Οι μετασυλλεκτικές απώλειες των μήλων είναι πολύ δύσκολο να προληφθούν και το ποσοστό των απωλειών εξαρτάται από τις συνθήκες που επικρατούσαν στην περιοχή όπου παρήχθησαν τα μήλα, τις επεμβάσεις φυτοπροστασίας, το μόλυσμα που υπήρχε στον αγρό και από την ημερομηνία συλλογής τους (Dutot et al., 2013). Η πρόβλεψη του ρυθμού της ποιοτικής υποβάθμισης των καρπών και της πιθανότητας ανάπτυξης παθογόνων που προκαλούν μετασυλλεκτικές απώλειες θα ήταν πολύτιμη για τις εταιρίες που συντηρούν και συσκευάζουν τους καρπούς καθώς η επιθεώρηση των αποθηκευμένων καρπών ανά τακτά χρονικά διαστήματα είναι αρκετά δαπανηρή και χρονοβόρος διαδικασία (Dutot et al., 2013).

Η εκτεταμένη και επαναλαμβανόμενη χρήση ορισμένων δραστικών ουσιών για την προστασία των προϊόντων από μυκητολογικές προσβολές προσυλλεκτικά ή μετασυλλεκτικά, είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη ανθεκτικών στελεχών από ορισμένα είδη μυκήτων. Η σημαντική μείωση της αποτελεσματικότητας ορισμένων δραστικών από την ανάπτυξη ανθεκτικότητας, έχει καταστήσει επιτακτική την ανάγκη ανεύρεσης νέων μεθόδων που θα περιορίζουν την ανάπτυξη των μυκήτων που προκαλούν μετασυλλεκτικές απώλειες. Επιπλέον, θα πρέπει να βελτιστοποιηθούν οι μέθοδοι συντήρησης, ώστε τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των αποθηκευμένων

καρπών να διατηρούνται για όσο το δυνατόν μεγαλύτερο χρονικό διάστημα και ταυτοχρόνως οι συνθήκες αυτές να μην ευνοούν την ανάπτυξη μυκήτων που προκαλούν μετασυλλεκτικές απώλειες (Palou et al., 2002). Η κατανάλωση νωπών φρούτων και λαχανικών συνεχώς αυξάνει και οι καταναλωτές αναζητούν προϊόντα πιστοποιημένα για την ορθολογική χρήση φυτοφαρμάκων κατά την παραγωγή και τη συντήρησή τους. Αποτελέσματα αρκετών ερευνών έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη μεθόδων που μειώνουν σε πολύ μεγάλο βαθμό τον αριθμό των μικροοργανισμών και τη συγκέντρωση των μεταβολιτών τους, που ορισμένοι από αυτούς αποτελούν σημαντικό κίνδυνο για την υγεία των καταναλωτών (Palou et al., 2002).

1.1.1.1 Σημασία του σταδίου ωρίμανσης των συγκομισμένων μήλων

Το στάδιο ωρίμανσης των μήλων τη στιγμή που γίνεται η συγκομιδή επηρεάζει τη διάρκεια συντήρησης των καρπών και την ποιότητά τους. Οι πρώιμα συγκομισμένοι καρποί μπορούν να συντηρηθούν για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, όμως θεωρούνται υποβαθμισμένης ποιότητας και είναι πιο επιρρεπείς στο επιφανειακό έγκαυμα. Οι περισσότερο ώριμοι καρποί είναι ποιοτικά ανώτεροι, όμως το διάστημα που μπορούν να συντηρηθούν είναι περιορισμένο.

Για κάθε ποικιλία έχουν ορισθεί κριτήρια με βάση τα οποία θα πρέπει να γίνεται η συγκομιδή, για παράδειγμα στα μήλα Granny Smith η συγκομιδή γίνεται όταν οι καρποί έχουν σκληρότητα σάρκας 6,8 – 8,0 kg και τα διαλυτά στερεά συστατικά είναι υψηλότερα από 11,5 (Βασιλακάκης, 2006). Επιπλέον, αναφέρεται ότι οι μετασυλλεκτικές απώλειες των μήλων θα ήταν μικρότερες και η συντήρηση των καρπών θα μπορούσε να γίνει με τον οικονομικότερο τρόπο, εάν υπήρχε η δυνατότητα ταξινόμησης των καρπών με κριτήριο το στάδιο ωριμότητάς τους. Ανομοιομορφία στην ωρίμανση των καρπών παρουσιάζεται ακόμη και σε καρπούς που συλλέγονται την ίδια ημέρα από το ίδιο αγροτεμάχιο. Η ανομοιομορφία στην ωρίμανση, μπορεί να οφείλεται στην θέση των καρπών στην κόμη του δέντρου, στην έκθεσή τους στο ηλιακό φως και από την ποσότητα και το είδος των χημικών ενώσεων που δέχθηκαν κατά τους ψεκασμούς (Gwanpua et al., 2013).

Η υψηλή παραλλακτικότητα στον βαθμό ωρίμανσης των καρπών έχει αποδοθεί στην φυσική παραλλακτικότητα που είναι χαρακτηριστικό της κάθε ποικιλίας. Οι εμπορικές ποικιλίες μήλων θα ήταν δυνατό να βελτιωθούν, ώστε κατά τη συγκομιδή των καρπών η παραλλακτικότητα να είναι όσο το δυνατόν μικρότερη. Ορισμένα μοντέλα που δημιουργήθηκαν με σκοπό να προβλέψουν την παραλλακτικότητα των καρπών κατά την συγκομιδή απέτυχαν σε μεγάλο βαθμό, επειδή τα ποιοτικά χαρακτηριστικά που μετρούταν επηρεάζονταν από πολλούς παράγοντες που δεν ήταν δυνατόν να προσομοιωθούν. Τα μοντέλα επέτυχαν ικανοποιητική ακρίβεια στην προσομοίωση των μέσων όρων των ποικιλιών και των μεταχειρίσεων, όμως δεν μπόρεσαν να εξηγήσουν την παραλλακτικότητα που σημειωνόνταν εντός της κάθε ποικιλίας και της κάθε μεταχείρισης (Gwanpua et al., 2013).

1.1.2. Παραγωγή αιθυλενίου κατά την αποθήκευση των μήλων

Το αιθυλένιο είναι από τους πιο απλούς υδρογονάνθρακες και η μικρή χημική δραστηριότητά του καθιστά δύσκολη την ανίχνευσή του, ιδιαίτερα όταν βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Παρά την απλότητά της δομής του, είναι μια πολύ σημαντική φυτική ορμόνη που επηρεάζει πολύ σημαντικές διεργασίες. Το φύτερωμα των σπόρων, η επιμήκυνση των κυττάρων, η γονιμοποίηση των ανθέων, η διασπορά ορισμένων σπόρων, η άμυνα των φυτών σε βιοτικές και αβιοτικές καταπονήσεις και η ωρίμανση των καρπών είναι διεργασίες που ελέγχονται από την παρουσία του αιθυλενίου (Saltveit, 1999).

Η φυσιολογική δράση του αιθυλενίου στους φυτικούς ιστούς εμφανίζεται σε συγκεντρώσεις από 10 ppb έως 10 ppm. Οι συγκεντρώσεις που απαιτούνται για να προκληθούν αλλαγές στην φυσιολογία των αποθηκευμένων προϊόντων εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες με σημαντικότερους το είδος του καρπού και το στάδιο ωρίμανσής τους. Όταν αφεθεί ανεξέλεγκτη η έκλυση του αιθυλενίου στους χώρους αποθήκευσης ή μεταφοράς, η ποιοτική υποβάθμισή των αποθηκευμένων προϊόντων θα είναι αρκετά μεγάλη. Τα σημαντικότερα προβλήματα παρουσιάζονται σε κλιμακτηριακούς καρπούς, με τις σημαντικότερες οικονομικές απώλειες να παρατηρούνται σε μήλα, τομάτες, μπανάνες, πεπόνια, ροδάκινα και αχλάδια (Willis et al., 2001; Caprioli and Quercia, 2014).

Οι καρποί που παρουσιάζουν κλιμακτηριακή συμπεριφορά, όταν συλλεχθούν προτού φθάσουν στο στάδιο της πλήρους ωρίμανσης, παρουσιάζουν χαμηλούς ρυθμούς αναπνοής και παραγωγής αιθυλενίου. Όσο οι καρποί προχωρούν προς το στάδιο της πλήρους ωρίμανσης η αναπνοή τους και η παραγωγή αιθυλενίου αυξάνουν με πάρα πολύ γρήγορο ρυθμό, ενώ η παραγωγή αιθυλενίου μειώνεται σημαντικά όταν οι καρποί φθάσουν στο στάδιο της πλήρους ωρίμανσής τους (Εικ. 1) (Caprioli and Quercia, 2014).



Εικόνα 1. Έκλυση αιθυλενίου από κλιμακτηριακούς καρπούς κατά την αποθήκευσή τους (Caprioli and Quercia, 2014).

1.1.3. Καφέτιασμα της επιδερμίδας των μήλων και παράγοντες που ευνοούν την ανάπτυξή του

Η φυσιολογική ασθένεια του επιφανειακού καφετιάσματος της επιδερμίδας των μήλων είναι σημαντικός παράγοντας υποβάθμισης της ποιότητας των μήλων και των αχλαδιών που οδηγεί στη σημαντική μείωση της εμπορικής τους αξίας. Τα συμπτώματα του καφετιάσματος περιορίζονται στους επιφανειακούς ιστούς των καρπών και εμφανίζονται εντονότερα όταν οι καρποί εκτεθούν σε θερμοκρασία δωματίου (~20 °C) μετά την ψυχοσυντήρησή τους (0-4 °C). Η φυσιολογική αυτή ασθένεια εμφανίζεται εντονότερα όταν η θερμοκρασία των θαλάμων ψυχοσυντήρησης βρίσκεται κοντά στο κάτω όριο του εύρους θερμοκρασιών που συστήνονται για την κάθε ποικιλία (Βασιλακάκης, 2006; Farneti et al., 2015).

Οι ποικιλίες 'Granny Smith', 'Red Delicious', και 'Fuji' παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη ευαισθησία στο επιφανειακό έγκαυμα, με την ποικιλία Granny

Smith να υφίσταται τη μεγαλύτερη ποιοτική υποβάθμιση. Η ωριμότητα κατά τη συγκομιδή παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην εμφάνιση του επιφανειακού καφετιάσματος, με τους περισσότερο ώριμους καρπούς να παρουσιάζουν σε μικρότερο ποσοστό ποιοτικά υποβαθμισμένους καρπούς από επιφανειακό καφέτιασμα της επιδερμίδας των μήλων (Whitaker et al., 1997; Watkins et al., 2000; Βασιλακάκης, 2006). Εκτός από το στάδιο ωρίμανσης των καρπών, σημαντικοί παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η συχνότητα εμφάνισης της φυσιολογικής ασθένειας του επιφανειακού καφετιάσματος της επιδερμίδας των μήλων είναι η ποικιλία, η τοποθεσία του οπωρώνα, τυχόν χαμηλές θερμοκρασίες που μπορεί να δέχθηκαν οι καρποί πριν από τη συγκομιδή τους, οι συνθήκες ψυχοσυντήρησης και η χρονική διάρκειά της (Βασιλακάκης, 2006).

Οι αυξημένες συγκεντρώσεις αιθυλενίου οδηγούν στην αύξηση της συχνότητας εμφάνισης του επιφανειακού καφετιάσματος της επιδερμίδας των μήλων. Με την αύξηση της συγκέντρωσης του αιθυλενίου παρατηρούνται αυξημένες συγκεντρώσεις της ουσίας *α-farnesene* στην επιδερμίδα των μήλων και το καφέτιασμα της επιδερμίδας των μήλων συνδέεται σε μεγάλο βαθμό με τη συγκέντρωσή της. Τα προϊόντα της οξειδωσης της παραπάνω ουσίας είναι οι χημικές ουσίες *6-methyl-5-hepten-2-one* και φέρονται να είναι οι ουσίες που προκαλούν το καφέτιασμα της επιδερμίδας των μήλων (Mir et al., 1999; Zanella, 2003). Επιπλέον, αναφέρεται ότι το καφέτιασμα της επιδερμίδας συνδέεται με τη συγκέντρωση των συζευγμένων τριενίων (*conjugated trienes*) στην επιδερμίδα των καρπών και με την καταπόνηση των καρπών από τις χαμηλές θερμοκρασίες που υφίστανται όταν τοποθετούνται στο θάλαμο ψυχοσυντήρησης (Zanella, 2003).

Σε συνθήκες ελεγχόμενης ατμόσφαιρας πολύ χαμηλής σχετικής πίεσης οξυγόνου παρατηρείται ασυνήθιστα υψηλή συγκέντρωση αιθανόλης στους χώρους που βρίσκονταν αποθηκευμένοι καρποί μήλων. Η συγκέντρωση της αιθανόλης παρουσιάζει αύξηση λίγες ημέρες μετά την τοποθέτηση των καρπών σε συνθήκες πολύ χαμηλής σχετικής πίεσης οξυγόνου, και βρέθηκε ότι οι αυξημένες συγκεντρώσεις αιθανόλης συνδέονταν άμεσα με τη μείωση του ποσοστού καφετιάσματος της επιδερμίδας των μήλων κατά τη διάρκεια συντήρησής τους (Ghahramani and Scott, 1998). Από αποτελέσματα πειραμάτων που περιελάμβαναν τη χρήση χαμηλών σχετικών πιέσεων

οξυγόνου στη μετασυλλεκτική διατήρηση των μήλων δείχνουν ότι σημαντική μείωση του καφετιάσματος μήλων της ποικιλίας Granny Smith επιτυγχάνεται με τη χρήση ελεγχόμενης ατμόσφαιρας με σχετική πίεση οξυγόνου 0,7 kPa, ενώ σε σχετική πίεση 1 kPa O₂ το καφέτιασμα της επιδερμίδας των καρπών δεν περιορίστηκε σημαντικά (Ghahramani and Scott, 1998; Scott et al., 1995; Zanella, 2003).

1.1.4 Χημικές ουσίες που περιορίζουν το καφέτιασμα της επιδερμίδας των μήλων

Η χρήση της χημικής ουσίας διφαινυλαμίνη (diphenylamine - DPA) περιορίζει σημαντικά το καφέτιασμα της επιδερμίδας των μήλων, όμως η χρήση της τείνει να εγκαταλειφθεί. Η χημική ουσία Diazocyclopentadiene (DACP) εμφανίζει ανταγωνιστική δράση προς το αιθυλένιο καταλαμβάνοντας τις θέσεις όπου το αιθυλένιο προσδένεται. Επιπλέον, στην ποικιλία μήλων Granny Smith με την εφαρμογή της ουσίας DACP παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας α-farnesene και των συνδεδεμένων τριενίων που είναι οι κύριες ουσίες που ευθύνονται το καφέτιασμα της επιδερμίδας των μήλων. Όμως η εφαρμογή της ουσίας DACP σε εμπορική κλίμακα παρουσιάζει προβλήματα, διότι υπάρχει κίνδυνος έκρηξης όταν η συγκέντρωσή της υπερβεί κάποια όρια (Zanella, 2003).

Η ουσία που χρησιμοποιείται σήμερα σε εμπορική κλίμακα για τη διατήρηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των μήλων κατά τη διάρκεια ψυχορροσυντήρησής τους είναι η ουσία 1- Methylcyclopropene (1-MCP). Αντικατέστησε την ουσία διφαινυλαμίνη καθώς έχει υψηλή αποτελεσματικότητα στον περιορισμό του επιφανειακού καφετιάσματος και η εφαρμογή της είναι αρκετά απλή. Η χημική ουσία 3-MCP έχει τον ίδιο εμπειρικό χημικό τύπο με την 1-MCP, όμως η δραστηριότητά της είναι αρκετά μικρότερη και οι συγκεντρώσεις που απαιτούνται είναι κατά 5-10 φορές μεγαλύτερες (Zanella, 2003). Για την αποφυγή της εμφάνισης του επιφανειακού εγκαύματος της επιδερμίδας των μήλων κατά την ψυχορροσυντήρησή τους, χρησιμοποιούνται σε ευρεία κλίμακα μέθοδοι όπως η αποθήκευση σε θαλάμους ελεγχόμενης ατμόσφαιρας με χαμηλή σχετική πίεση οξυγόνου, η συνεχής ανανέωση του αέρα που υπάρχει στους χώρους αποθήκευσης, η θερμική καταπόνηση των καρπών πριν τη συντήρησή τους

και η χρήση χημικών ουσιών όπως το 1-MCP (Lurie and Watkins, 2012; Farneti et al., 2015).

Σημειώνεται, ότι η ταξινόμηση των καρπών ανάλογα με το στάδιο ωρίμανσής τους θα έκανε πιο αποτελεσματική την εφαρμογή των διαφόρων μετασυλλεκτικών μεταχειρίσεων των καρπών (ιδιαίτερα όταν γίνεται μεταχείριση των καρπών με την ουσία 1-MCP). Επιπλέον, θα μπορούσε να προγραμματιστεί η διάθεση των καρπών, με γνώμονα το χρόνο που μπορούν οι καρποί να διατηρήσουν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά τους. Για την ταξινόμηση των καρπών έχει προταθεί αυτοματοποιημένο σύστημα, όπου με τη μέτρηση της απορρόφησης της επιδερμίδας του κάθε καρπού σε διάφορα μήκη κύματος στο ορατό και στο εγγύς υπέρυθρο (near infrared) ταξινομούνται οι καρποί ανάλογα με το στάδιο ωριμότητάς τους με ικανοποιητική ταχύτητα και ακρίβεια (Farneti et al., 2015).

Τέλος έχει παρατηρηθεί ότι το όζον μπορεί να οξειδώσει πληθώρα ουσιών μεταξύ των οποίων βρίσκεται και το αιθυλένιο. Η αποτελεσματικότητα του εμπλουτισμού με όζον του χώρου αποθήκευσης μπορεί να αυξηθεί με την ανάδευση του αέρα που βρίσκεται στο χώρο αποθήκευσης των προϊόντων, είτε με την τοποθέτηση στην οροφή της αποθήκης μιας ειδικής συσκευής όπου με δυναμικό τρόπο φέρνει σε επαφή τον αέρα της αποθήκης με το όζον εξουδετερώνοντας το αιθυλένιο και τις πτητικές ενώσεις που βρίσκονται στον αέρα του αποθηκευτικού χώρου (Suslow, 2004).

1.1.4.1. Χημική ένωση 1- MCP

Χαρακτηριστικά και χρήσεις της ουσίας 1- MCP

Η χημική ουσία 1-MCP είναι χημικά ασταθής και τα σκευάσματα πάντοτε περιέχουν τις ουσίες Alpha-cyclodextrin και δεξτρόζη. Είναι αρκετά πτητική, όταν βρεθεί στο έδαφος ο χρόνος ημίσειας ζωής της είναι 15 ημέρες, ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης – νερού είναι 2,4 και παρουσιάζεται πολύ σταθερή στην υδρόλυση. Η πιθανότητα μόλυνσης του περιβάλλοντος από τη χημική ουσία 1-MCP είναι πάρα πολύ μικρή, καθώς προορίζεται για χρήση σε αεροστεγείς χώρους αποθήκευσης γεωργικών προϊόντων και διασπάται πολύ γρήγορα όταν βρίσκεται στον ατμοσφαιρικό αέρα (FAO, 2010; Πηγή, 14).

Η μεταχείριση των μήλων μετά τη συγκομιδή με τη χημική ουσία 1-MCP παρεμποδίζει τη δράση του αιθυλενίου και καθυστερεί την ωρίμανση των καρπών. Επίσης, η χημική ουσία 1-MCP με το να καθυστερεί την ωρίμανση των καρπών, συντελεί στη μείωση των μετασυλλεκτικών προσβολών αφού οι υπερώριμοι καρποί είναι επιδεικτικότεροι προσβολών (Mullins et al., 2000; Leverentz et al., 2003).

Μετά την εφαρμογή της ουσίας 1-MCP η σκληρότητα της σάρκας και η οξύτητα του χυμού των μήλων διατηρούνται ικανοποιητικά και κατά τη διάρκεια της ψυχοσυντήρησης παρατηρείται μείωση του ρυθμού της αναπνοής και μειωμένη παραγωγή αιθυλενίου από τους καρπούς (Fan et al., 1999). Επίσης, η εφαρμογή της ουσίας 1-MCP καθυστερεί την αποδόμηση της χλωροφύλλης που υπάρχει στην επιδερμίδα των μήλων. Στην ποικιλία Granny Smith τα ποσοστά της χλωροφύλλης είναι σημαντικό να διατηρούνται σε υψηλά επίπεδα, διαφορετικά το πράσινο χρώμα τους αλλοιώνεται και υποβαθμίζονται ποιοτικά. Η συγκέντρωση των ολικών διαλυτών στερεών του χυμού των μήλων δεν επηρεάστηκε από την εφαρμογή 1-MCP ούτε και από την εφαρμογή ελεγχόμενης ατμόσφαιρας στο χώρο ψυχοσυντήρησης των μήλων (Zanella, 2003).

Τρόπος δράσεως του 1-MCP

Η δραστική ουσία 1-MCP εμποδίζει τη δέσμευση του αιθυλενίου στους υποδοχείς του καταλαμβάνοντας τις θέσεις των υποδοχέων όπου το αιθυλένιο μπορεί να συνδεθεί. Η συγγένεια της χημικής ουσίας 1- MCP είναι 10 φορές μεγαλύτερη από αυτή του αιθυλενίου και η αποτελεσματικότητά της είναι υψηλή ακόμη και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Επιπλέον η χημική ουσία 1- MCP επηρεάζει την βιοσύνθεση του αιθυλενίου παρεμποδίζοντας τη δράση των ενζύμων 1-αμινοκυκλοπροπυλοκαρβοξυσυνθετάση (ACS) και αμινοκυκλοπροπυλο-καρβοξυοξειδάση (ACO) (Blankenship and Dole, 2003; Tassoni et al., 2006).

Η εφαρμογή του 1-MCP οδηγεί στην παραγωγή ενεργών μορφών οξυγόνου. Οι ενεργές μορφές οξυγόνου φαίνεται να ενεργοποιούν μηχανισμούς που οδηγούν στη σύνθεση των ουσιών με ορμονική δράση σαλικυλικό και ιασμονικό οξύ που προκαλούν μια σειρά αντιδράσεων που

σχετίζονται με την παραγωγή πρωτεϊνών σχετιζόμενων με την παθογένεια και έχουν αντιμικροβιακή δράση (Overmyer et al., 2000; Nakajima et al., 2001).

Η αποτελεσματικότητα της εφαρμογής του 1-MCP εξαρτάται από την ποικιλία των μήλων, το στάδιο ωριμότητάς τους και τη σχετική πίεση των διαφόρων αερίων εντός του χώρου αποθήκευσης (Watkins et al., 2000).

Υπολείμματα στους καρπούς μετά τη χρήση της ουσίας 1-MCP

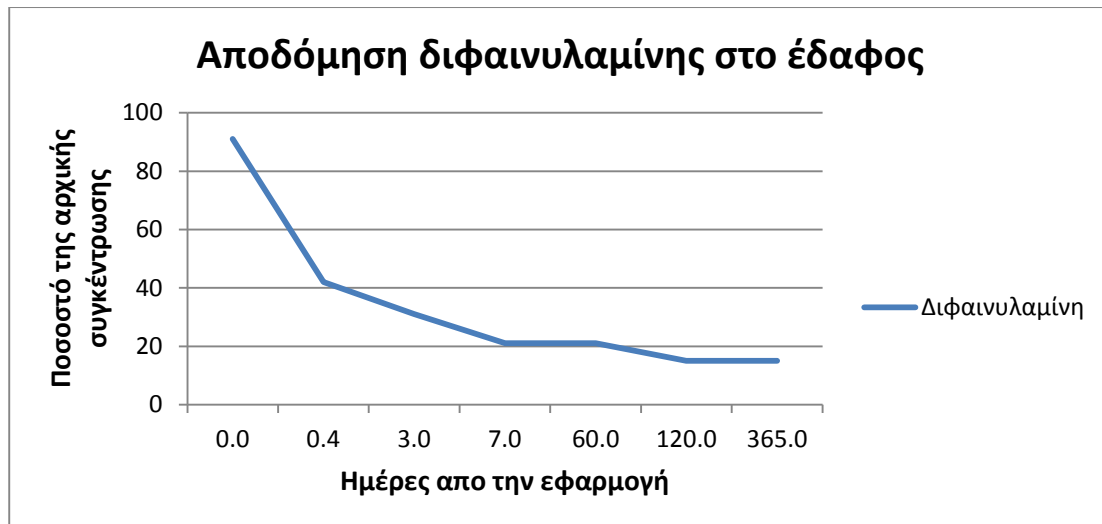
Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει ορίσει ως MRL για την ουσία 1-MCP τα 0,01 mg/kg (που συμπίπτει με το όριο ποσοτικού προσδιορισμού της), τη μέση ημερήσια πρόσληψη (ADI) στα 0,0009 mg/kgbw και τη δόση αναφοράς για την οξεία τοξικότητα (ARfD) στα 0,07 mg/kgbw. Δεδομένα από πειράματα δείχνουν ότι μετά τη εφαρμογή του 1-MCP σε συγκέντρωση 1 μL/L και σε θερμοκρασία 20 °C τα υπολείμματα του 1-MCP σε μήλα της ποικιλίας Granny Smith που ανιχνεύθηκαν ήταν αρκετά μικρότερα από το MRL (EFSA, 2014).

1.1.4.2. Διφαινυλαμίνη

Χαρακτηριστικά και χρήσεις της διφαινυλαμίνης

Η διφαινυλαμίνη είναι μετρίως υδατοδιαλυτή ένωση (25,8 mg/L), παρουσιάζεται αρκετά σταθερή στην υδρόλυση σε υδατικά διαλύματα, φωτολύεται αρκετά γρήγορα και είναι μετρίως πτητική (4.9×10^{-2} Pa). Αν και η διφαινυλαμίνη είναι μετρίως πτητική ο κίνδυνος μεταφοράς της είναι πολύ μικρός, αφού ο χρόνος ημιζωής της στον ατμοσφαιρικό αέρα δεν ξεπερνά τα 39 min.

Η αποδόμησή της στο έδαφος γίνεται αρχικά πάρα πολύ γρήγορα με το 80% της απορριφθείσας ποσότητας να αποδομείται σε 7 ημέρες και στη συνέχεια ο ρυθμός αποδόμησής της μειώνεται σημαντικά. Η διφαινυλαμίνη όταν απορριφθεί στο έδαφος η πιθανότητα να μετακινηθεί προς τα κατώτερα στρώματα του εδάφους είναι πολύ μικρή και σε ορισμένα εδάφη μηδενική επειδή δεσμεύεται πάρα πολύ ισχυρά (EFSA, 2012).



Διάγραμμα 1. Αποδόμηση της διφαινυλαμίνης σε αερόβιες συνθήκες στο έδαφος (EFSA, 2012).

Εφαρμογή διφαινυλαμίνης και υπολείμματα σε καρπούς μήλων

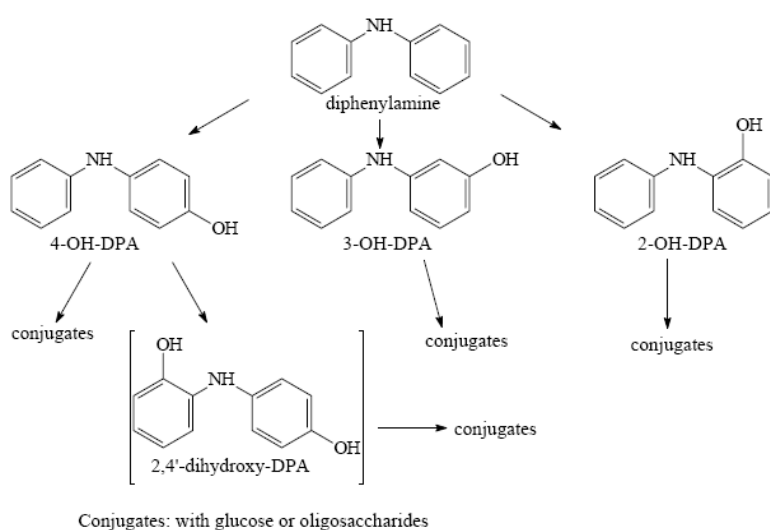
Μετά την εμβάπτιση των μήλων σε διάλυμα διφαινυλαμίνης παρατηρήθηκε σημαντική μετακίνησή της από την επιδερμίδα στο εσωτερικό των μήλων, όμως το μεγαλύτερο μέρος των υπολειμμάτων της παρέμειναν στην επιδερμίδα των μήλων. Κατά την ανάλυση των καρπών παρατηρήθηκε ότι στην επιφάνεια του καρπού οι μεταβολίτες της διφαινυλαμίνης βρέθηκαν σε πολύ χαμηλά ποσοστά επί του συνόλου των υπολειμμάτων. Αντίθετα, στη σάρκα των καρπών η αρχική ουσία βρέθηκε σε ποσοστά που δεν ξεπερνούσαν το 12%, ενώ τα σύμπλοκα της διφαινυλαμίνης απαντώνταν σε σημαντικά ποσοστά επί του συνόλου των υπολειμμάτων. Ακόμη βρέθηκαν αρκετοί μεταβολίτες της διφαινυλαμίνης σε σημαντικές συγκεντρώσεις, που η ταυτότητά τους δεν ήταν δυνατόν να προσδιοριστεί (FAO, 2001).

Στους καρπούς των μήλων είναι πιθανή η παρουσία νιτροζαμινών ως προϊόν μεταβολισμού της διφαινυλαμίνης κατά την επεξεργασία ή την αποθήκευση των μήλων και πρέπει να γίνουν περαιτέρω έρευνες ώστε να προσδιοριστούν οι συνθήκες κατά τις οποίες παράγονται και να ακολουθήσει η ποσοτικοποίησή τους (FAO, 2001; EFSA, 2012).

Τοξικολογικά στοιχεία για την ουσία διφαινυλαμίνη

Σε μελέτες που έγιναν για τον προσδιορισμό της συμπεριφοράς της διφαινυλαμίνης στα θηλαστικά, προέκυψε ότι μετά τη λήψη της, απορροφούταν ταχύτατα από τον οργανισμό και δημιουργούσε σύμπλοκα με σουλφονικά και γλυκουρονικά συζυγή που απεκκρίνονταν πάρα πολύ γρήγορα από τους οργανισμούς των θηλαστικών (24 - 48h). Η οξεία τοξικότητα της ουσίας για τα θηλαστικά σε κάθε περίπτωση ήταν πολύ χαμηλή (oral - LD50 > 15 g/kgbw). Επίσης, βρέθηκε ότι η διφαινυλαμίνη δεν ερέθιζε το δέρμα, όμως ήταν δυνατό να προκαλέσει σημαντικό ερεθισμό των οφθαλμών. Η τιμή της αποδεκτής ημερήσιας πρόσληψης ορίστηκε στα 0,075 mg/kg bw ανά ημέρα και η οξεία δόση αναφοράς (ARfD) δεν κρίθηκε σκόπιμο να οριστεί λόγω της χαμηλής οξείας τοξικότητάς της (FAO, 2001; EFSA, 2012).

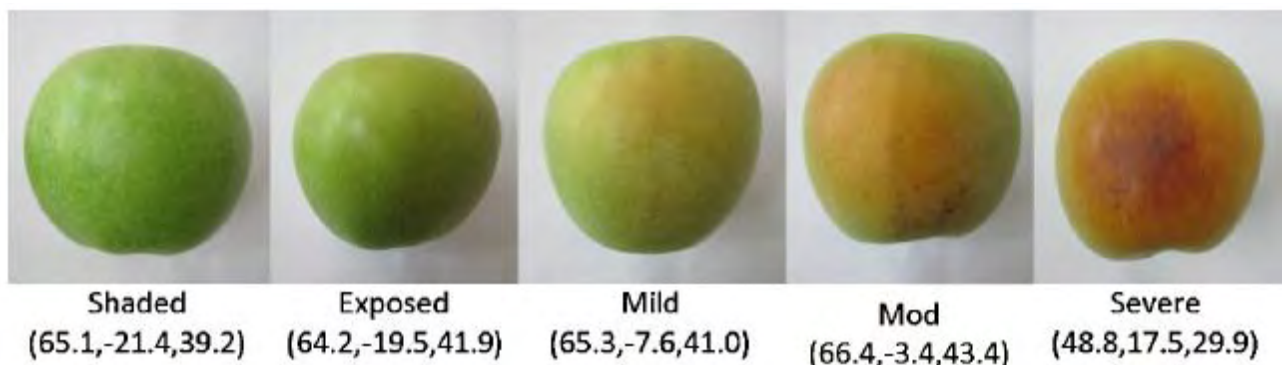
Αν και η διφαινυλαμίνη παρουσιάζει χαμηλή οξεία τοξικότητα για τα θηλαστικά και τα πτηνά, είναι ιδιαίτερα τοξική για τους οργανισμούς των υδατικών συστημάτων (aquatic organisms). Η έκθεση των υδρόβιων οργανισμών στη διφαινυλαμίνη θεωρείται απίθανη, όμως θα πρέπει να ληφθούν μέτρα μεταξύ άλλων και νομοθετικά που θα διασφαλίζουν ότι η απόρριψη του διαλύματος εμβάπτισης θα γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε να μην υπάρχει η πιθανότητα μόλυνσης του υδατικού περιβάλλοντος (EFSA, 2012). Το MRL των μήλων μετά από την εμβάπτισή τους σε διάλυμα διφαινυλαμίνης (0,2 kg δ.ο/kg) ορίστηκε στα 7 mg/kg (EFSA, 2012).



Εικόνα 2. Μεταβολίτες της διφαινυλαμίνης σε μήλα μετά την ψυχορροσυντήρησή τους για 40 εβδομάδες (FAO, 2001).

1.1.5. Ποιοτική υποβάθμιση των μήλων από την έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία

Το ηλιοέγκαυμα των μήλων που εμφανίζεται μετασυλλεκτικά (Postharvest sunscald) εντοπίζεται στο τμήμα της επιφάνειας των μήλων που ήταν προσυλλεκτικά εκτεθειμένο στην ηλιακή ακτινοβολία και εμφανίζεται κατά τη διάρκεια ψυχοσυντήρησης των καρπών. Τα συμπτώματα εμφανίζονται ως ακανόνιστες κηλίδες συνήθως με την πάροδο 3 μηνών από τη συγκομιδή των μήλων (Lurie et al., 1991). Οι καρποί της ποικιλίας Granny Smith είναι αρκετά ευαίσθητοι και η ποιοτική υποβάθμισή τους από το ηλιοέγκαυμα είναι σημαντική. Ο βαθμός υποβάθμισης της ποιότητας των καρπών προσδιορίζεται χρωματομετρικά και οι καρποί μπορεί να ταξινομηθούν σε διάφορες ποιοτικές κατηγορίες (Εικ. 3)



Εικόνα 3. Κατηγοριοποίηση της ποιοτικής υποβάθμισης των καρπών με βάση τις τιμές των L^* , a^* , b^* (Hernandez et al., 2014).

Το ηλιοέγκαυμα των μήλων που εμφανίζεται μετασυλλεκτικά δεν σχετίζεται με ψεκασμούς φυτοπροστατευτικών ουσιών και δεν περιορίζεται με την εφαρμογή αντιοξειδωτικών ουσιών όπως η διφαινυλαμίνη και το 1-MCP (Lurie et al., 1991; Hernandez et al., 2014). Το ηλιοέγκαυμα της επιδερμίδας των μήλων που εμφανίζεται μετασυλλεκτικά έχει περιγραφεί ως μη ενζυμικό και μη οξειδωτικό, αφού αυτό το είδος του εγκαύματος της επιδερμίδας των μήλων δεν επηρεαζόταν από την αύξηση της θερμοκρασίας συντήρησης των καρπών και από την εφαρμογή αντιοξειδωτικών ουσιών (Hernandez et al., 2014).

Από την ανάλυση των ιστών της επιδερμίδας των μήλων βρέθηκε ότι στους καρπούς που εμφάνιζαν καφέτιασμα της επιδερμίδας στην εκτεθειμένη

στον ήλιο πλευρά τους, οι λιπαρές ουσίες της επιδερμίδας τους ήταν σε μεγαλύτερο βαθμό οξειδωμένες και η περιεκτικότητα σε φαινολικές ουσίες των ιστών του καρπού που εκτίθονταν στην ηλιακή ακτινοβολία ήταν αυξημένη (Lurie et al., 1991). Το έγκαυμα της επιδερμίδας των μήλων ξεκινά όταν η ακτινοβολία που δέχεται ο καρπός ξεπεράσει τα επίπεδα που τα φωτοσυστήματα μπορούν να διαχειρισθούν, με αποτέλεσμα να παρατηρείται πολύ μεγάλη παραγωγή ενεργών μορφών οξυγόνου (ROS) (Ma and Cheng, 2004). Επιπλέον, η θερμοκρασία που αναπτύσσεται στην επιφάνεια των καρπών που είναι εκτεθειμένοι στην ηλιακή ακτινοβολία έχει ως αποτέλεσμα τη μετουσίωση των πρωτεϊνών του φωτοσυστήματος II, των ενζύμων που συμμετέχουν στον κύκλο του Calvin και των πρωτεϊνών που μεταφέρουν ηλεκτρόνια κατά μήκος των μεμβρανών (Hernandez et al., 2014).

Στους ιστούς των καρπών που εκτίθενται στην ηλιακή ακτινοβολία παρατηρείται αύξηση της παραγωγής αντιοξειδωτικών μεταβολιτών όπως το ασκορβικό οξύ, η γλουταθειόνη και αντιοξειδωτικά ένζυμα όπως η ασκορβική περοξειδάση (APX), dehydroascorbate reductase (DHAR), monodehydroascorbate reductase (MDHAR), ρεδοουκτάση της γλουταθειόνης (GR), καταλάση (CAT) και υπεροξειδική δισμουτάση (SOD) (Chen et al., 2008; Ma and Cheng, 2003). Επίσης, στους καρπούς που δέχονται υψηλές εντάσεις ηλιακής ακτινοβολίας παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης φαινολικών ουσιών στην επιδερμίδα του καρπού (Felicetti and Schrader, 2008; Yuri et al., 2010). Επίσης, παρατηρείται μείωση στη συγκέντρωση των χρωστικών που υπάρχουν στα τμήματα των καρπών που δέχονται υψηλά ποσοστά ηλιακής ακτινοβολίας. Ειδικότερα, οι συγκεντρώσεις της χλωροφύλλης και των καροτενοειδών μειώνονται, ενώ η συγκέντρωση των ξανθοφυλλών αυξάνει (Chen et al., 2008; Ma and Cheng, 2003).

1.1.6. Παθογόνα που προκαλούν μετασυλλεκτικές απώλειες σε αποθηκευμένα μήλα

Τα σημαντικότερα παθογόνα που προσβάλλουν τα μήλα μετασυλλεκτικά είναι τα είδη *Penicillium expansum* και *Botrytis cinerea*. Ο περιορισμός των προσβολών από τον *P.expansum* είναι μεγάλης σημασίας επειδή μπορεί να παράξει τη μυκοτοξίνη πατουλίνη που έχει γενοτοξική, νευροτοξική, ανοσοτοξική και ανοσοκατασταλτική δράση. Η μυκοτοξίνη αυτή απαντάται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε ποιοτικά υποβαθμισμένα μήλα που προορίζονται για χυμοποίηση. Άλλα είδη μυκήτων που προκαλούν μετασυλλεκτικές απώλειες είναι οι *Mucor piriformis* και *Alternaria alternata*. Με την εφαρμογή χαμηλών θερμοκρασιών στους χώρους αποθήκευσης οι απώλειες μειώνονται σημαντικά, όμως οι παραπάνω μύκητες που προκαλούν μετασυλλεκτικές απώλειες μπορούν να αναπτυχθούν σε θερμοκρασίες κοντά στους 0 °C (Dutot et al., 2013; Yassen et al., 2015).

Στις Η.Π.Α, σε προσβολές από το μύκητα *Botrytis cinerea* αποδίδεται το 28% των μετασυλλεκτικών απωλειών και το 32% των απωλειών αποδίδεται στη δράση του μύκητα *Penicillium expansum* (Xiao and Boal, 2009). Για την εκτίμηση του ποσοστού προσβολής των μήλων στην Ελλάδα από μύκητες που προκαλούν μετασυλλεκτικές απώλειες, τα έτη 2008-2010 λήφθηκαν δείγματα μήλων που ανήκαν στις ποικιλίες Red Delicious, Golden Delicious, Granny Smith και Fuji, από θαλάμους συντηρήσεως 5 εταιριών. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο μύκητας *Penicillium expansum* βρέθηκε στο 44,5% των απομονώσεων, ο *Botrytis cinerea* στο 23,6%, ο *Alternaria tenuissima* στο 16,1% και ο *Mucor pyriformis* στο 6,6% των απομονώσεων από τους καρπούς. Οι μύκητες *Monilinia laxa*, *Monilinia fructigena*, *Botryosphaeria obtusa*, *Geotrichum candidum*, *Fusarium avenaceum* και ο *Fusarium proliferatum* βρέθηκαν σε πολύ μικρή συχνότητα και θεωρήθηκε ότι προκαλούν μικρή οικονομική ζημιά στα αποθηκευμένα μήλα (Konstantinou et al., 2011).

Η επιδεκτικότητα των μήλων σε προσβολές από το μύκητα *B. cinerea* σχετιζόταν αρνητικά με τη συγκέντρωση των φλαβονοειδών, των φαινολικών και των αντιοξειδωτικών ουσιών, ενώ η επιδεκτικότητα των ποικιλιών στο μύκητα *P. expansum* σχετιζόταν αρνητικά με τη σκληρότητα της σάρκας και

με την περιεκτικότητα των καρπών σε φαινολικές ενώσεις (Konstantinou et al., 2011).

1.1.6.1. Μυκοτοξίνες σε καρπούς μήλων

Μετά από μετρήσεις της συγκέντρωσης της μυκοτοξίνης πατουλίνη που παράγεται από το μύκητα *P. expansum* στις ποικιλίες Red Delicious, Golden Delicious, Granny Smith και Fuji, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις της μυκοτοξίνης βρέθηκαν στις ποικιλίες Red Delicious και Golden Delicious και οι χαμηλότερες στις ποικιλίες Granny Smith και Fuji (Konstantinou et al., 2011).

Η παραγωγή πατουλίνης παρουσίασε αρνητική συσχέτιση με την οξύτητα και τη σκληρότητα των καρπών. Η υψηλή συχνότητα εμφάνισης των μυκήτων που έχουν τη δυνατότητα να παράγουν μυκοτοξίνες (*Penicillium expansum*, *Alternaria tenuissima*, *Fusarium avenaceum* και *F. proliferatum*) στην επιφάνεια των καρπών, δείχνουν το σημαντικό κίνδυνο που υπάρχει για τη μόλυνση των προϊόντων που προκύπτουν από την επεξεργασία των καρπών με μυκοτοξίνες (Konstantinou et al., 2011). Αποτελέσματα πειραμάτων έχουν οδηγήσει το συμπέρασμα ότι ο βασιδιομύκητας *Rodotorula glutinis* (strain LS11), μπορεί να μεταβολίσει (in vitro) τη μυκοτοξίνη πατουλίνη σε καρπούς μήλων (Mari et al., 2010).

1.2. Μετασυλλεκτικές μεταχειρίσεις των ροδιών

1.2.1. Εισαγωγικά στοιχεία

Τα ρόδια (*Punica granatum* L.) ανήκουν στην οικογένεια Punicaceae, είναι σημαντική καλλιέργεια για τις τροπικές και υποτροπικές περιοχές και η καλλιέργειά τους έχει σημαντική εξάπλωση στις παραμεσόγειες περιοχές λόγω του ήπιου κλίματος. Οι καρποί των ροδιών αντιμετωπίζουν σοβαρά προβλήματα μετασυλλεκτικά. Τα σημαντικότερα προβλήματα που εμφανίζονται στους αποθηκευμένους καρπούς περιλαμβάνουν το καφέτιασμα του φλοιού, την απώλεια υγρασίας, τις προσβολές από παθογόνα που προκαλούν σήψεις και την ποιοτική υποβάθμιση των καρπών από την επίδραση χαμηλών θερμοκρασιών (Opara et al., 2015).

1.2.1.1. Στάδιο συγκομιδής των καρπών

Οι καρποί των ροδιών θα πρέπει να συλλέγονται κατά το στάδιο πλήρους ωρίμανσης καθώς είναι μη κλιμακτηρικοί και δεν ωριμάζουν μετά τη συγκομιδή τους. Στην αγορά αρκετά συχνά συναντώνται ποιοτικά υποβαθμισμένοι καρποί επειδή συγκομίσθηκαν αρκετά πρώιμα για να αποφευχθεί το σχίσιμό τους (Δρογούδη και συνεργάτες, 2012). Τα κριτήρια που χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση του βαθμού ωριμότητας των καρπών περιλαμβάνουν τη μέτρηση των διαλυτών στερεών συστατικών, της οξύτητας και του χρώματος του φλοιού (Γιαννοπολίτης και Μήτσης, 2012).

1.2.2. Φυσιολογικές ασθένειες των ροδιών

Σχίσσιμο των καρπών

Το φυσιολογικό σχίσσιμο των καρπών συμβαίνει κατά κύριο λόγο στα τελευταία στάδια ανάπτυξης των καρπών και θεωρείται ως το φυσιολογικό στάδιο κατά τη διάρκεια του οποίου απελευθερώνονται οι σπόροι. Το σχίσσιμο των καρπών εμφανίζεται εντονότερα όταν κατά την περίοδο ωρίμανσης των καρπών σημειωθούν βροχές, όταν μετά από μια περίοδο έντονης ξηρασίας διατεθεί στην καλλιέργεια σημαντική ποσότητα νερού, όταν υπάρχει μεγάλη διαφορά θερμοκρασίας ημέρας και νύχτας και στις περιπτώσεις που σημειώνεται έλλειψη των στοιχείων βόριο, χαλκός, ψευδάργυρος, μολυβδαίνιο ή κάλιο (Δρογούδη και συνεργάτες, 2012; Blumenfeld et al., 2000). Οι σχισμένοι καρποί δεν θα πρέπει να οδηγούνται για χυμοποίηση, καθώς υπάρχει σημαντικός κίνδυνος να έχουν αναπτυχθεί μυκοτοξικογόνοι μύκητες των γενών *Penicillium* sp. και *Aspergillus* sp. (Γιαννοπολίτης και Μήτσης, 2012).

Ηλιοέγκαυμα

Σε περιοχές όπου οι καρποί εκτίθενται για αρκετές ώρες της ημέρας σε έντονη ηλιακή ακτινοβολία ο φλοιός του καρπού σκληραίνει, μαυρίζει και τελικά νεκρώνεται στην περιοχή όπου προσπίπτει η ηλιακή ακτινοβολία. Το ηλιακό έγκαυμα των καρπών μπορεί να περιοριστεί με το δέσιμο των κλαδιών μεταξύ τους ώστε να σκιάζονται οι καρποί, με τον ψεκασμό των δέντρων με

καολινίτη, με την τοποθέτηση δικτύων σκίασης και με την τοποθέτηση των καρπών σε χάρτινη σακούλα (Blumenfeld et al., 2000; Δρογούδη και συνεργάτες, 2012).

Επιφανειακό καφέτιασμα της επιδερμίδας (husk scald)

Είναι μετασυλλεκτική φυσιολογική διαταραχή που περιορίζεται στο φλοιό του καρπού, ενώ στο εσωτερικό του δεν παρατηρείται καμία αλλοίωση. Η εμφάνιση της φυσιολογικής αυτής διαταραχής αποδόθηκε στην οξειδωση φαινολικών ουσιών που υπάρχουν στο φλοιό των καρπών. Η ανάπτυξη του επιφανειακού καφετιάσματος ευνοείται όταν η θερμοκρασία ψυχοσυντήρησης των καρπών υπερβαίνει τους 5 °C. Σε καρπούς της ποικιλίας 'Wonderful' παρατηρήθηκε ότι σε θερμοκρασία 2 °C και σε συγκέντρωση οξυγόνου 2 % δεν εμφανίσθηκε αλλοίωση του χρώματος. Όμως οι καρποί υποβαθμίζονται ποιοτικά από τη συσσώρευση αιθανόλης στο εσωτερικό τους από την αναερόβια αναπνοή των καρπών (Caleb et al. 2012).

Ποιοτική υποβάθμιση από τις χαμηλές θερμοκρασίες συντήρησης

Τα συμπτώματα που εμφανίζονται στους καρπούς περιλαμβάνουν την ανάπτυξη αποχρωματισμών και νεκρωτικών κηλίδων στο φλοιό των καρπών, αλλοιώσεις του χρώματος εσωτερικά του καρπού και κυρίως των σπόρων που έχουν ως αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση της εμπορικής αξίας τους. Οι καρποί των ροδιών υποβαθμίζονται ποιοτικά όταν οι θερμοκρασίες ψυχοσυντήρησης είναι μικρότερες των 7 °C και οι καρποί εκτεθούν στις θερμοκρασίες αυτές για διάστημα μεγαλύτερο από 3 μήνες είτε όταν εφαρμοσθούν θερμοκρασίες μικρότερες των 5 °C για διάστημα που υπερβαίνει τον 1 μήνα (Caleb et al., 2012; Δρογούδη και συνεργάτες, 2012; Pareek et al., 2015). Ειδικότερα, για την ποικιλία 'Wonderful' αναφέρεται ότι οι καρποί μπορούν να διατηρήσουν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά τους για 8 εβδομάδες σε θερμοκρασία 5 °C και σχετική υγρασία 95% (Caleb et al., 2012).

Για τους καρπούς της ποικιλίας Mollar de Elche παρατηρήθηκε ότι τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των καρπών επηρεάστηκαν σε μικρότερο βαθμό από τις χαμηλές θερμοκρασίες, όταν η ψυχοσυντήρηση των καρπών κάθε 6 ημέρες διακοπτόταν από μία ημέρα όπου η θερμοκρασία στο θάλαμο

ψυχροσυντήρησης ανερχόταν στους 20 °C (Artés et al., 2000). Για τον περιορισμό του επιφανειακού εγκαύματος, που εμφανίζεται στο φλοιό των ροδιών κατά την ψυχροσυντήρησή τους, ενθαρρυντικά αποτελέσματα έχουν δώσει η εφαρμογή των ουσιών polyamine, salicylic acid, methyl jasmonate, methyl salicylate και η εμβάπτιση των καρπών σε νερό θερμοκρασίας 45 °C πριν την αποθήκευσή τους (Pareek et al., 2015).

1.2.3. Μετασυλλεκτικά παθογόνα των ροδιών

Σοβαρό πρόβλημα μπορούν να αποτελέσουν οι μετασυλλεκτικές σήψεις των καρπών της ροδιάς και σε αρκετές περιπτώσεις μπορούν να καταστρέψουν τους αποθηκευμένους καρπούς σε ποσοστό που συχνά υπερβαίνει το 30 %. Τα σημαντικότερα είδη μυκήτων που προκαλούν μετασυλλεκτικές σήψεις ανήκουν στα είδη *Botrytis cinerea*, *Alternaria alternata*, *Aspergillus niger* και *Cytospora* spp. Ορισμένοι από τους μύκητες φαίνεται να προσβάλλουν τους καρπούς κατά το στάδιο της άνθησης και διερευνάται η αποτελεσματικότητα της εφαρμογής διαφόρων μυκητοκτόνων δραστικών ουσιών (Γιαννοπολίτης και Μήτσης, 2012).

Pilidiella granati

Προκαλεί προσυλλεκτικές και μετασυλλεκτικές σήψεις, με τους προσβεβλημένους ιστούς να αποκτούν καφέ χρωματισμό και να γίνονται μαλακοί και υδατώδεις. Κύριες πηγές μολυσμάτων είναι οι καρποί που παραμένουν στον αγρό καθώς και τα μολυσμένα υλικά συσκευασίας που επαναχρησιμοποιούνται (Δρογούδη και συνεργάτες, 2012).

Penicillium sp.

Μετασυλλεκτικά το παθογόνο μπορεί να προσβάλει τραυματισμένους αλλά και ακέραιους καρπούς, ενώ προσυλλεκτικά απαντάται μόνο σε σχισμένους ή τραυματισμένους καρπούς. Οι προσβεβλημένοι καρποί καλύπτονται από πράσινες επανθίσεις, αποκτούν καφέ χρωματισμό, γίνονται μαλακοί και υδατώδεις (Δρογούδη και συνεργάτες, 2012).

Aspergillus sp.

Προσβάλλονται συνήθως σχισμένοι καρποί, ενώ υπό συνθήκες υψηλής σχετικής υγρασίας είναι δυνατόν να προσβληθούν και ακέραιοι καρποί. Οι προσβεβλημένοι ιστοί αποκτούν σκούρο χρωματισμό, γίνονται μαλακοί και καλύπτονται από χαρακτηριστικές μαύρες επανθίσεις (Δρογούδη και συνεργάτες, 2012).

Botrytis cinerea

Προκαλεί κατά κύριο λόγο μετασυλλεκτικές προσβολές στους καρπούς των ροδιών. Οι προσβεβλημένοι ιστοί αποκτούν ανοικτό πράσινο χρωματισμό, γίνονται μαλακοί και οι προσβεβλημένοι ιστοί καλύπτονται από χαρακτηριστικές τεφρού χρώματος επανθίσεις (Δρογούδη και συνεργάτες, 2012).

Alternaria alternata

Τα συμπτώματα στους καρπούς εμφανίζονται με τη μορφή εσωτερικών σήψεων, ενώ οι καρποί δεν εμφανίζουν εξωτερικά συμπτώματα. Οι προσβεβλημένοι καρποί αποκτούν χαρακτηριστικό μαύρο χρωματισμό και καλύπτονται από μαύρες επανθίσεις του παθογόνου (Δρογούδη και συνεργάτες, 2012).

1.2.4. Αποθήκευση των ροδιών

Οι καρποί που προορίζονται για νωπή χρήση συνήθως πλένονται με διάλυμα χλωρίνης, ξεπλένονται με νερό, στεγνώνονται στον αέρα και ταξινομούνται με βάση τα ποιοτικά τους χαρακτηριστικά. Για τη συντήρηση των ροδιών για διάστημα που δεν ξεπερνά τους 2 μήνες χρησιμοποιούνται θάλαμοι θερμοκρασίας 5-8 °C και με υψηλή σχετική υγρασία (90-95 %) (Δρογούδη και συνεργάτες, 2012). Για την αποθήκευση των ροδιών για διάστημα που δεν ξεπερνά τους 4 μήνες, απαιτείται το στέγνωμα της κορώνας με πεπιεσμένο αέρα, η απολύμανση της επιφάνειας των καρπών και η ρύθμιση της ατμόσφαιρας του θαλάμου ψυχοσυντήρησης (5% O₂ και 15% CO₂) (Crisosto et al., 1996; Caleb et al., 2012). Επίσης αναφέρεται ότι οι καρποί των ροδιών μπορούν να συντηρηθούν για διάστημα 6 μηνών σε θαλάμους θερμοκρασίας 6 °C και ελεγχόμενης ατμόσφαιρας (3% O₂ και 6%

CO₂) (Crisosto et al., 1996; Δρογούδη και συνεργάτες, 2012). Η ρύθμιση της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας θα πρέπει να γίνεται με ιδιαίτερη προσοχή στους θαλάμους ψυχοσυντήρησης των ροδιών. Η σχετική υγρασία στους χώρους ψυχοσυντήρησης των καρπών όταν μειωθεί σημαντικά οδηγεί στην αφυδάτωση των καρπών με την ποιοτική υποβάθμιση των καρπών να εμφανίζεται όταν η απώλεια νερού υπερβεί το 5% επί του συνολικού βάρους του καρπού. Ο ρυθμός απώλειας της υγρασίας από τους καρπούς κατά την αποθήκευσή τους εξαρτάται από την ποικιλία, το στάδιο ωριμότητάς τους και από τις καλλιεργητικές φροντίδες που έχουν δεχθεί (Crisosto et al., 1996). Επίσης, οι καρποί των ροδιών υποβαθμίζονται ποιοτικά από τις χαμηλές θερμοκρασίες και σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 7,2 °C δεν παρατηρείται ποιοτική υποβάθμιση των καρπών. Όμως όταν οι θερμοκρασίες ψυχοσυντήρησης ξεπερνούν τους 6 °C ευνοείται η ανάπτυξη προσβολών από μετασυλλεκτικά παθογόνα, όπως ο βοτρυτής, και η εφαρμογή κατάλληλων μυκητοκτόνων είναι απαραίτητη. Πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν ότι ελεγχόμενη ατμόσφαιρα με συγκέντρωση οξυγόνου 2 % μπορεί να μειώσει την πιθανότητα εμφάνισης ζημιάς στους καρπούς από τις χαμηλές θερμοκρασίες (Crisosto et al., 1996; Δρογούδη και συνεργάτες, 2012).

Σε θαλάμους ψυχοσυντήρησης που δεν είναι δυνατή η δημιουργία τροποποιημένης ατμόσφαιρας, οι καρποί μπορούν να τοποθετηθούν σε σάκους εντός των οποίων δημιουργείται η τροποποιημένη ατμόσφαιρα. Σε κάθε περίπτωση, οι καρποί πριν τοποθετηθούν στα υλικά συσκευασίας τους θα πρέπει να προψύχονται. Πειραματικά δεδομένα έχουν δείξει ότι μετά την τοποθέτηση των ροδιών σε σάκους που τροποποιείται η ατμόσφαιρα, η συγκέντρωση του CO₂ μπορεί να φθάσει στο 5% και η συγκέντρωση του O₂ να κατέλθει στο 12%. Η τροποποίηση της ατμόσφαιρας εντός των σάκων έχει ως αποτέλεσμα τη μειωμένη ανάπτυξη μυκήτων που προκαλούν μετασυλλεκτικές σήψεις, το σημαντικό περιορισμό του ρυθμού απώλειας υγρασίας από τους καρπούς και το καφέτιασμα του φλοιού των καρπών να εμφανίζεται μειωμένο κατά 36% (Δρογούδη και συνεργάτες, 2012; Caleb et al., 2012).

Εναλλακτικά μπορεί να γίνει συσκευασία μεμονωμένων καρπών σε φιλμ πολυολεφινών, όπου μειώνεται σημαντικά η απώλεια υγρασίας των καρπών, διατηρείται η σκληρότητά τους, εμποδίζεται η ανάπτυξη παθογόνων

που προκαλούν μετασυλλεκτικές απώλειες και η υποβάθμιση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των καρπών (όπως είναι η οξύτητα, η συγκέντρωση των σακχάρων και η συγκέντρωση αντιοξειδωτικών ουσιών) περιορίζεται σημαντικά. Δοκιμάσθηκαν δύο είδων πολυολεφινικά φιλμ (BDF-2001 και D-955), με τους καρπούς να διατηρούν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά τους για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα όταν χρησιμοποιούταν το φιλμ BDF-2001 και η θερμοκρασία του θαλάμου ψυχοσυντήρησης βρισκόταν στους 8 °C (Nanda et al., 2001; Δρογούδη και συνεργάτες, 2012; Opara et al., 2015). Κατά τη συσκευασία των καρπών σε σάκους ή μεμβράνες θα πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψιν η σημαντική άνοδος της συγκέντρωσης του CO₂ και η μείωση της συγκέντρωσης του O₂. Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι η αναπνοή των καρπών να γίνεται αναερόβια που οδηγεί στη συσσώρευση αιθανόλης εντός των καρπών και στην ποιοτική υποβάθμισή τους (Caleb et al., 2012).

Τέλος, οι καρποί των ροδιών αρκετά συχνά κερώνονται καθώς με τον τρόπο αυτόν προστατεύονται από την αφυδάτωση και αποκτούν εμφάνιση ελκυστική προς τους καταναλωτές. Όμως, μετά το κέρωμα οι καρποί ορισμένων ποικιλιών αποκτούν δυσάρεστη γεύση όταν ο χρόνος αποθήκευσης υπερβεί τους 2 μήνες (Crisosto et al., 1996; Γιαννοπολίτης και Μήτσης, 2012; Δρογούδη και συνεργάτες, 2012).

1.2.5. Αντιμετώπιση μετασυλλεκτικών ασθενειών των ροδιών

Για τη μείωση των απωλειών που προκαλούνται από μετασυλλεκτικά παθογόνα συστήνεται η απομάκρυνση των μολυσμένων καρπών που βρίσκονται στον αγρό και στους αποθηκευτικούς χώρους. Επιπλέον συστήνεται η αποφυγή τραυματισμού των καρπών, η χρήση καθαρών υλικών συσκευασίας και η απολύμανση των χώρων αποθήκευσης (Δρογούδη και συνεργάτες, 2012).

Όταν η πίεση του μολύσματος είναι υψηλή τα παραπάνω μέτρα δεν επαρκούν για την προστασία των καρπών και προτείνεται η εφαρμογή της μυκητοκτόνου δραστικής ουσίας thiophanate methyl με ψεκασμό, 7-10 ημέρες πριν από τη συγκομιδή των καρπών. Επιπλέον, για την προστασία των καρπών από το μύκητα *A. alternata* προτείνεται η εφαρμογή του μυκητοκτόνου iprodione κατά την άνθηση (Δρογούδη και συνεργάτες, 2012). Επίσης, η εμφάνιση των καρπών σε διάλυμα του μυκητοκτόνου fludioxonil

για 30 δευτερόλεπτα σε διάλυμα θερμοκρασίας 49 °C που περιείχε 0,6 gL⁻¹ της δραστικής ουσίας είχε ως αποτέλεσμα το σημαντικό περιορισμό των μετασυλλεκτικών απωλειών. Η συγκέντρωση του οξυγόνου θα πρέπει να ελέγχεται σχολαστικά, καθώς χαμηλές συγκεντρώσεις οξυγόνου (σχετική πίεση O₂ < 5 kPa) στο χώρο αποθήκευσης των καρπών μπορεί να έχουν ως αποτέλεσμα την ποιοτική υποβάθμιση των καρπών (Palou et al., 2007; Pareek et al., 2015;).

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η αναφορά ότι η εμβάπτιση των ροδιών για 3 min σε διάλυμα σορβικού καλίου 3%, θερμοκρασίας 21 °C, σε συνδυασμό με την εφαρμογή ελεγχόμενης ατμόσφαιρας (5 kPa O₂ + 15 kPa CO₂) κατά την ψυχοσυντήρηση των μήλων είχε ως αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση των μετασυλλεκτικών απωλειών από σήψεις. Επίσης, όταν η εμβάπτιση των καρπών σε διάλυμα σορβικού καλίου συνδυαστεί με την εφαρμογή ελεγχόμενης ατμόσφαιρας περιορίζει σημαντικά την ανάπτυξη των μετασυλλεκτικών παθογόνων, σε βαθμό που θα μπορούσε να υποκαταστήσει την εφαρμογή συνθετικών μυκητοκτόνων ουσιών στους καρπούς των ροδιών (Δρογούδη και συνεργάτες, 2012; Palou et al., 2007).

Ακόμη, έχει μελετηθεί ο συνδυασμός της εμβάπτισης των καρπών για 1 min σε διάλυμα fludioxonil συγκέντρωσης 600 mg/L με το τύλιγμα των καρπών με μεμβράνη πολυολεφίνης. Στους καρπούς που είχαν τυλιχθεί με μεμβράνη παρατηρήθηκε σχεδόν μηδενική απώλεια υγρασίας και περιορισμένη ποιοτική υποβάθμιση. Επιπλέον η εφαρμογή της μυκητοκτόνου ουσίας fludioxonil μείωσε την προσβολή των καρπών κατά 50 – 67 % μετά από διάστημα 12 εβδομάδων ψυχοσυντήρησης (8 °C – 90% R.H) και μίας εβδομάδας στο ράφι (20 °C – 70 % R.H). Το μειονέκτημα που παρουσιάζει η κάλυψη των καρπών με μεμβράνη πολυολεφίνης εντοπίζεται στην ανάπτυξη σημαντικών προσβολών από μικροοργανισμούς όταν οι καρποί παραμείνουν στο ράφι για διάστημα μεγαλύτερο από 1 εβδομάδα (D'Aquino et al., 2010).

Υπάρχουν έρευνες που συγκλίνουν στο συμπέρασμα ότι η εφαρμογή της ουσίας 1-MCP προστατεύει τα ρόδια κατά την ψυχοσυντήρησή τους από την ποιοτική υποβάθμιση, αν και είναι μη κλημακτηριακοί και η εφαρμογή εξωγενούς αιθυλενίου δεν επηρεάζει τις φυσιολογικές διεργασίες τους. Ειδικότερα, μετά την εφαρμογή της ουσίας 1-MCP σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονταν από 900 nL/L έως 1 μL/L, παρατηρήθηκαν μικρότερα ποσοστά

απώλειας υγρασίας από τους καρπούς, περιορισμένη αλλοίωση του χρώματος του φλοιού, χαμηλότερος ρυθμός διαπνοής και συσσώρευση στο εσωτερικό των καρπών σημαντικά χαμηλότερων συγκεντρώσεων αιθανόλης και ακεταλδεΐδης (Li et al., 2016). Επιπλέον, η εμβάπτιση των καρπών σε ζεστό νερό αυξάνει τον λόγο ακόρεστων προς κορεσμένων λιπαρών οξών στις κυτταρικές μεμβράνες, αυξάνει η συγκέντρωση των ουσιών πουτρεσκίνη και σπερμιδίνη των καρπών και αυξάνει η ανθεκτικότητα των καρπών σε προσβολές παθογόνων (Pareek et al., 2015).

1.3. Μικροβιακό φορτίο των καρπών και πρακτικές για τον περιορισμό του

1.3.1. Εμβάπτιση καρπών σε χλωριωμένο νερό

Αρκετά είδη γεωργικών προϊόντων προτού αποθηκευθούν εμβαπτίζονται σε χλωριωμένο νερό ώστε να καθαριστούν από ρύπους και να μειωθεί το μικροβιακό τους φορτίο. Κοινή πρακτική για τη μείωση του μικροβιακού φορτίου στα αγροτικά προϊόντα είναι η εμβάπτισή τους σε νερό που περιέχει χλώριο σε συγκέντρωση 100 ppm για 3 min και στη συνέχεια οι καρποί να πλένονται με νερό. Η παραπάνω μεταχείριση έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του μικροβιακού φορτίου κατά 2-3 μονάδες της λογαριθμικής κλίμακας. Η αποτελεσματικότητα της εμβάπτισης των προϊόντων σε χλωριωμένο νερό μειώνεται αρκετά σε συνθήκες υψηλού pH. Επιπλέον μειονέκτημα της παραπάνω μεθόδου είναι η μειωμένη αποτελεσματικότητα του χλωρίου εναντίον μικροοργανισμών που παράγουν σπόρια και η μη αδρανοποίηση ουσιών που προέρχονται από το μεταβολισμό των μικροοργανισμών και ενδεχομένως να είναι επικίνδυνες για την ανθρώπινη υγεία (όπως τα τριαλομεθάνια (trihalomethanes) και τα αλογονοξικά οξέα (haloacetic acids)). Επιπλέον, η απολύμανση γεωργικών προϊόντων εμβαπτίζοντάς τα σε χλωριωμένο νερό είναι δυνατόν να επηρεάσει αρνητικά τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των αποθηκευμένων γεωργικών προϊόντων, με την γεύση των καρπών να επηρεάζεται εντονότερα. Η ποιοτική υποβάθμιση των προϊόντων από την εμβάπτισή τους σε χλωριωμένο νερό έχει οδηγήσει στην εξερεύνηση νέων μεθόδων για την μείωση του μικροβιακού φορτίου και την

σταδιακή απαγόρευση της χρήσης του χλωριωμένου νερού σε πολλές ευρωπαϊκές χώρες (Crowe, et al., 2007; Hassenberg et al., 2008; Horvitz and Cantalejo, 2014).

1.3.2. Εφαρμογή όζοντος για τον περιορισμό του μολύσματος

Το όζον σε αντίθεση με το χλώριο μετά την εφαρμογή του δεν αφήνει υπολείμματα στα γεωργικά προϊόντα που εφαρμόζεται, αφού διασπάται πολύ γρήγορα δίνοντας μοριακό οξυγόνο. Το όζον έχει χρησιμοποιηθεί σε ευρεία κλίμακα για την απολύμανση νερού ύδρευσης, νερού που προορίζεται για εμφιάλωση, σε συστήματα ψύξεως, σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, σε ενυδρεία και θαλάσσια πάρκα και σε δημόσια λουτρά (Suslow, 2004; Χυ, 1999). Σήμερα, οι εφαρμογές του όζοντος στην βιομηχανία αυξάνουν συνεχώς επειδή με την εφαρμογή του ελέγχεται μεγαλύτερο εύρος μικροοργανισμών σε σχέση με άλλα απολυμαντικά μέσα (Horvitz and Cantalejo, 2014).

Το όζον μπορεί να εφαρμοσθεί πριν από την αποθήκευση των γεωργικών προϊόντων εμβαπτίζοντάς τα σε νερό που υπάρχει διαλυμένο όζον, είτε εκθέτοντάς τα σε ατμόσφαιρα με προσθήκη όζοντος για ορισμένο χρονικό διάστημα. Επιπλέον, κατά την αποθήκευση των γεωργικών προϊόντων είναι δυνατόν να εμπλουτίζεται η ατμόσφαιρα του χώρου αποθήκευσης με όζον. Για την πλειονότητα των προϊόντων η ελάχιστη αποτελεσματική διάρκεια έκθεσής τους σε ατμόσφαιρα εμπλουτισμένη με όζον κυμαίνεται από 1 έως και 4 h, ενώ όταν τα γεωργικά προϊόντα εμβαπτίζονταν σε νερό το οποίο περιέχει O_3 ο ελάχιστος απαιτούμενος χρόνος μειώνεται σημαντικά και κυμαίνεται από 1 έως 10 min (Horvitz and Cantalejo, 2014).

Όταν το O_3 βρίσκεται διαλυμένο στον ατμοσφαιρικό αέρα ο χρόνος ημιζωής του μπορεί να ξεπεράσει τις 12 ώρες, ενώ όταν βρίσκεται διαλυμένο σε νερό ο χρόνος ημιζωής του δεν ξεπερνά τα 20 λεπτά στους 20 °C. Πειραματικά αποτελέσματα έχουν δείξει ότι, αύξηση της θερμοκρασίας του μέσου στο οποίο βρίσκεται διαλυμένο το όζον οδηγεί στη σημαντική μείωση του χρόνου ημιζωής του (Horvitz and Cantalejo, 2014).

1.3.2.1. Φάσμα δράσεως όζοντος

Το όζον παρουσιάζει βακτηριοκτόνο δράση στις βλαστικές μορφές και στα σπόρια των Gram θετικών και Gram αρνητικών βακτηρίων. Επιπλέον, καταστρέφει ζύμες, σπόρια και βλαστικές μορφές μυκήτων που υπάρχουν στα αποθηκευμένα προϊόντα και μπορεί να αδρανοποιήσει αρκετούς ιούς (Restaino et al., 1995). Ακόμη, η επαφή του όζοντος με γεωργικά προϊόντα μπορεί να τροποποιήσει τη δομή ορισμένων ουσιών που δεν είναι βιοαποδομήσιμες με τελικό αποτέλεσμα την αποδόμησή τους. Επίσης, έχει παρατηρηθεί επιτάχυνση της απομείωσης των υπολειμμάτων ορισμένων γεωργικών φαρμάκων που υπάρχουν στα αποθηκευμένα τρόφιμα (Rodgers et al., 2004). Επιπλέον, η προσθήκη όζοντος στην ατμόσφαιρα των θαλάμων ψυχορροσυντήρησης προκαλεί αλλαγές στη φυσιολογία των αποθηκευμένων καρπών. Η πρώτη αντίδραση των φυτικών ιστών μετά την έκθεσή τους σε ατμόσφαιρα όζοντος είναι η παραγωγή αιθυλενίου και στη συνέχεια παρατηρείται αύξηση στη συγκέντρωση ενεργών μορφών οξυγόνου εντός των ιστών που έχουν ως αποτέλεσμα τη σύνθεση πρωτεϊνών σχετιζόμενων με την παθογένεση. Αποτελέσματα πειραμάτων έδειξαν ότι σε αποθηκευμένα σταφύλια μετά την εφαρμογή όζοντος σε συγκέντρωση 0,2 μmol/mol παρατηρήθηκε αύξηση στη συγκέντρωση ορισμένων ουσιών που προστατεύουν τους καρπούς από μυκητολογικές προσβολές. Συνηθέστερα, παρατηρείται αύξηση των φαινολικών ουσιών ρεσβερατρόλη και ππεροστιλβένη (Sarig et al., 1996; Rao et al., 2000; Tzortzakis et al., 2011).

Με την ακριβή ρύθμιση της συγκέντρωσης του O₃ στους χώρους αποθήκευσης έχει παρατηρηθεί αποδόμηση μυκοτοξινών και έλεγχος πλήθους μικροοργανισμών και εντόμων, χωρίς να υποβαθμίζονται ποιοτικά τα αποθηκευμένα προϊόντα. Επίσης, αναφέρεται ότι με τη χρήση O₃ μπορεί να αποφευχθεί η ανάπτυξη ανεπιθύμητων οσμών στα αποθηκευμένα προϊόντα και να μειωθεί η συγκέντρωση του αιθυλενίου στο χώρο αποθήκευσης, με αποτέλεσμα τη διατήρηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των μήλων για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα (Suslow, 2004). Η συγκέντρωση 1-3 ppm O₃ στην ατμόσφαιρα, είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του αριθμού των σπορίων και τον έλεγχο των ζυμών που βρίσκονταν στα υλικά συσκευασίας και στα τοιχώματα των χώρων αποθήκευσης. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι με την

ελεγχόμενη ατμόσφαιρα όζοντος στους χώρους ψυχοσυντήρησης μειωνόταν ο ρυθμός με τον οποίο εξαπλώνονταν υπάρχουσες προσβολές (Suslow, 2004).

Το σημαντικότερο μειονέκτημα που παρουσιάζει η εφαρμογή όζοντος εντοπίζεται στο ότι δεν μπορεί να μειώσει το ρυθμό με τον οποίο η προσβολή εξελίσσεται όταν το παθογόνο βρίσκεται εντός των φυτικών ιστών. Ουσιαστικά η δράση του όζοντος περιορίζεται στην επιφανειακή απολύμανση των φυτικών ιστών και η διείσδυσή του εντός των φυτικών ιστών είναι σχεδόν μηδενική. Η μειωμένη δραστηριότητα του όζοντος εντός των φυτικών ιστών οφείλεται στην ταχύτατη αντίδρασή του με τις οργανικές ενώσεις, με αποτέλεσμα τη μετατροπή του σε μοριακό οξυγόνο. Επιπλέον, σε συγκεντρώσεις πάνω από 3,25 ppm O₃ παρατηρήθηκε αλλαγή της γεύσης των μήλων και η επιδερμίδα ορισμένων ποικιλιών απέκτησε διαφορετική υφή, πιο θολή. Σε καμία ποικιλία μήλων δεν εμφανίσθηκε τροποποίηση των χαρακτηριστικών της επιδερμίδας τους όταν η συγκέντρωση του O₃ διατηρούταν σε επίπεδα κάτω από τα 1,95 ppm (Horvitz and Cantalejo, 2014; Smilanick, 2003).

Το πλύσιμο των καρπών με νερό που περιείχε 3 ppm O₃ είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του αριθμού των βακτηρίων κατά 2,5 μονάδες της λογαριθμικής κλίμακας, οι ζύμες μειώθηκαν κατά 5,1 μονάδες της λογαριθμικής κλίμακας και ο αριθμός των μυκήτων μειώθηκε κατά 2,5 μονάδες της λογαριθμικής κλίμακας (Rodgers et al., 2004). Επίσης μελετήθηκε η επίδραση που είχε ο εμπλουτισμός του θαλάμου ψυχοσυντήρησης (4,4 °C) των καρπών με όζον σε συγκεντρώσεις από 2 μέχρι 4 ppm για μερικές ώρες καθημερινά και για συνολική διάρκεια αποθήκευσης 5 μηνών. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι υπήρξε μειωμένος αριθμός μυκήτων και ζυμών στην επιφάνεια των μήλων, η εμφάνιση του καφετιάσματος της επιδερμίδας των καρπών περιορίστηκε και η σκληρότητα της σάρκας των μήλων διατηρήθηκε καλύτερα σε σχέση με το μάρτυρα (Horvitz and Cantalejo, 2014).

Η αποτελεσματικότητα της εφαρμογής όζοντος σε αποθηκευμένα γεωργικά προϊόντα εξαρτάται από το είδος των μικροοργανισμών, τη θερμοκρασία του χώρου αποθήκευσης, το στάδιο ανάπτυξης και τη σχετική υγρασία (Pascual et al., 2007). Στην πράξη, αναφέρεται ότι η

αποτελεσματικότητα της εφαρμογής του όζοντος αυξάνει με τη μείωση της θερμοκρασίας αποθήκευσης και με τη διατήρηση υψηλής σχετικής υγρασίας (85-95%). Όταν δεν ληφθούν τα κατάλληλα μέτρα που θα διασφαλίσουν την ομοιόμορφη κατανομή του όζοντος στο χώρο αποθήκευσης, ορισμένα προϊόντα θα εκτίθενται σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις, ενώ προϊόντα που βρίσκονται σε άλλα τμήματα του αποθηκευτικού χώρου θα εκτίθενται σε σημαντικά χαμηλότερες συγκεντρώσεις (Suslow, 2004).

Τέλος, η χρήση του O₃ φαίνεται να μειώνει σημαντικά τον αριθμό των μικροοργανισμών που προκαλούν μετασυσλλεκτικές απώλειες. Καθώς είναι επιτακτική η ανάπτυξη εναλλακτικών και αποτελεσματικότερων μεθόδων που θα διασφαλίζουν τη μετασυσλλεκτική προστασία των γεωργικών προϊόντων, το όζον είναι μια πιθανή τέτοια μέθοδος (Horvitz and Cantalejo, 2014).

1.3.2.2. Κίνδυνοι που προκύπτουν από τη χρήση του όζοντος

Η συγκέντρωση του όζοντος θα πρέπει να ελέγχεται συνεχώς, καθώς υπερβολικά υψηλές συγκεντρώσεις όζοντος είναι δυνατόν να ζημιώσουν τα αποθηκευμένα προϊόντα λόγω οξειδωτικής καταπόνησης και αποσταθεροποίησης μηχανισμών που ρυθμίζουν φυσιολογικές λειτουργίες των φυτικών ιστών όπως την αναπνοή. Μετά την έκθεση των ιστών σε υπερβολικά υψηλές συγκεντρώσεις όζοντος, είναι δυνατόν να εμφανιστούν συμπτώματα όπως καφέτιασμα και αποχρωματισμός τμήματος της επιδερμίδας, απώλεια βάρους και στους αρκετά καταπονημένους ιστούς παρατηρείται αύξηση των προσβολών από μικροοργανισμούς που προκαλούν μετασυσλλεκτικές απώλειες (Forney et al., 2003; Karaca, 2010).

Σημαντικός κίνδυνος για την υγεία των εργαζομένων υπάρχει μετά την παρατεταμένη έκθεσή τους σε υψηλές συγκεντρώσεις όζοντος. Στις Η.Π.Α και στην Αγγλία οι οργανισμοί OSHA και HSE, ορίζουν ότι η συγκέντρωση του όζοντος στους χώρους εργασίας δεν θα πρέπει να ξεπερνά τα 0,1 ppm. Ένα επιπλέον όριο που έχει τεθεί για την έκθεση του προσωπικού σε όζον είναι τα 0,3 ppm, όμως στην περίπτωση αυτή ο χρόνος έκθεσης δεν θα πρέπει να υπερβαίνει τα 15 min (Horvitz and Cantalejo, 2014). Για την προστασία του εξοπλισμού από διάβρωση και του προσωπικού από τη δράση του όζοντος, η περίσσεια του όζοντος που διαφεύγει από τους χώρους εφαρμογής πρέπει να

καταστρέφεται. Η πιο κοινή μέθοδος καταστροφής του όζοντος περιλαμβάνει την εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας με μήκος κύματος μεγαλύτερο από 254 nm σε συνδυασμό με τη χρήση κοκκώδους ενεργού άνθρακα (Suslow, 2004).

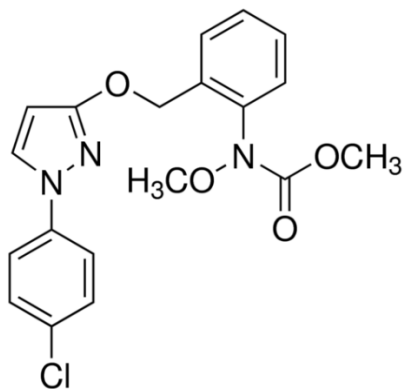
1.4. Χημική καταπολέμηση μετασυλλεκτικών παθογόνων των μήλων

1.4.1. Σκευάσματα που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο μετασυλλεκτικών παθογόνων των μήλων

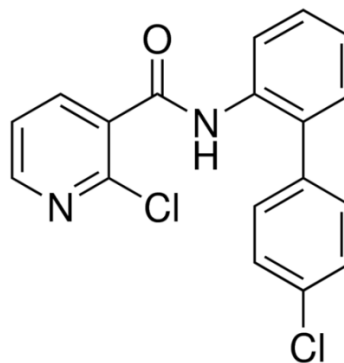
Σκεύασμα Bellis 25,2/12,8 WG

Το σκεύασμα Bellis® 25,2/12,8 WG, περιέχει τις δραστικές ουσίες boscalid και pyraclostrobin σε συγκεντρώσεις 25,2% και 12,8% αντίστοιχα. Το παραπάνω μυκητοκτόνο σκεύασμα στην Ελλάδα έχει έγκριση για την καταπολέμηση του ωιδίου (*Podosphaera leucotricha*) και του φουζικλαδίου (*Venturia inaequalis*) στην καλλιέργεια μήλων και η δράση του είναι προληπτική και θεραπευτική (Πηγή, 2).

Η δραστική ουσία pyraclostrobin έχει προστατευτική και θεραπευτική δράση και ο τρόπος δράσης της εντοπίζεται στην παρεμπόδιση της κυτταρικής αναπνοής στην θέση Q₀ του συμπλόκου III του κυτοχρωμικού υποστρώματος. Η δραστική ουσία boscalid ανήκει στην ομάδα των καρβοξαμιδικών, έχει προστατευτική και θεραπευτική δράση, μπορεί να μετακινηθεί διασυστηματικά και δρά παρεμποδίζοντας την κυτταρική αναπνοή στο σύμπλοκο II. Μετά την εφαρμογή του σκευάσματος Bellis παρατηρείται αναστολή της αύξησης του μυκηλίου και μείωση της παραγωγής και της βλάστησης των κονιδίων που παράγονται από τους μύκητες (EFSA, 2010; Ζιώγας και Μάρκογλου, 2010; Πηγή, 2)



Εικόνα 4. Χημική δομή της ουσίας pyraclostrobin (Πηγή, 12).



Εικόνα 5. Χημική δομή της ουσίας boscalid (Πηγή, 13).

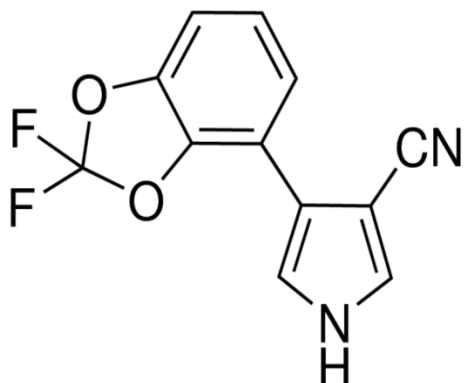
Σκεύασμα Switch 25/37,5 WG

Το σκεύασμα Switch[®] 25/37,5 WG, περιέχει τις δραστικές ουσίες fludioxonil και cyprodinil σε συγκεντρώσεις 25% και 37,5% αντίστοιχα και έχει προστατευτική και θεραπευτική δράση. Η εφαρμογή του σκευάσματος γίνεται προληπτικά όταν οι συνθήκες ευνοούν την ανάπτυξη των ασθενειών. Το σκεύασμα Switch έχει έγκριση για την καταπολέμηση των ασθενειών γλοιοσπόριο (*Gloeosporium* spp.), βοτρύτης (*Botrytis cinerea*), πενικίλιο (*Penicillium* spp), αλτερνάρια (*Alternaria* spp), μονίλια (*Monilia* spp.), ανθράκωση (*Colletotrichum* spp.), καρκίνος μηλοειδών (*Nectria* spp.), φουζάριο (*Fusarium* spp.) και φουζικλάδιο (*Venturia* sp.).

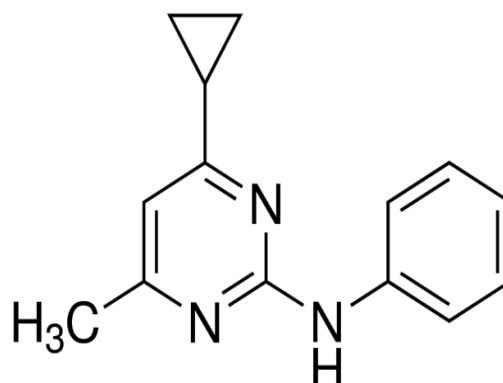
Στην έγκριση για την καλλιέργεια των μηλοειδών αναφέρεται ότι μπορεί να γίνει προληπτική εφαρμογή του σκευάσματος στον αγρό έως 3 ημέρες πριν τη συγκομιδή σε δόση 80 – 100 g σκευάσματος ανά 100 L νερού, για τη μετασυλλεκτική προστασία των καρπών από τις ασθένειες φουζικλάδιο (*Ventruria* sp.), καρκίνο των μηλοειδών (*Nectria* spp.) και μονίλια (*Monilia* spp) (Πηγή, 1; Συντακτική ομάδα αγρότυπου, 2014;)

Η ουσία fludioxonil (φαινυλοπυρολικά) έχει καλή υπολειμματική δράση, δεν είναι διασυστηματική και παρουσιάζει προληπτική δράση προκαλώντας βλάβες στις κυτταρικές μεμβράνες των μυκήτων, παρεμποδίζοντας τη βλάστηση των σπορίων και την ανάπτυξη του βλαστικού σωλήνα. Η δραστική ουσία cyprodinil (ανιλινοπυριμιδίνες) κινείται αποπ्लाστικά και διελασματικά και εμφανίζει προστατευτική και θεραπευτική δράση. Ο μηχανισμός δράσης του cyprodinil εντοπίζεται στην παρεμπόδιση της απέκκρισης λυτικών

ενζύμων από τους παθογόνους μύκητες (Ζιώγας και Μάρκογλου, 2010; Πηγή, 9; Πηγή, 8).



Εικόνα 6. Χημική δομή της ουσίας fludioxonil (Πηγή, 10).



Εικόνα 7. Χημική δομή της ουσίας cyprodinil (Πηγή, 11).

Σκεύασμα: Delan 70 WG - Δραστική ουσία: Dithianon

Οργανικό μυκητοκτόνο επαφής, με προστατευτική και θεραπευτική δράση για το φουζικλάδιο (αν χρησιμοποιηθεί εντός 48 ωρών από τη βροχή). Τα υπολείμματα μετά τον ψεκασμό δεν διασπώνται εύκολα, για τον λόγο αυτόν στους όψιμους ψεκασμούς θα πρέπει να εφαρμόζονται οι μικρές δόσεις. Για την προστασία των μήλων από τα παθογόνα που προκαλούν μετασυλλεκτικές σήψεις γίνεται εφαρμογή του σκευάσματος 3 εβδομάδες πριν τη συγκομιδή (Πηγή, 3).

Σκεύασμα: Geoxe 50 WG - Δραστική ουσία: Fludioxonil

Μυκητοκτόνο επαφής για τον έλεγχο των μετασυλλεκτικών ασθενειών των μηλοειδών με εφαρμογή του σκευάσματος προσυλλεκτικά. Το fludioxonil ανήκει στη χημική ομάδα των φαινυλοπυρρολών και προκαλεί βλάβες στις κυτταρικές μεμβράνες των μυκήτων. Για την αποφυγή της ανάπτυξης ανθεκτικότητας συνίσταται οι εφαρμογές να γίνονται σε εναλλαγή με μυκητοκτόνα από άλλες ομάδες με διαφορετικό τρόπο δράσης. Οι εφαρμογές θα πρέπει να γίνονται στα πρώτα στάδια ανάπτυξης της ασθένειας και να αποφεύγονται οι θεραπευτικές εφαρμογές. Ο αριθμός των εφαρμογών για την καλλιέργεια των μήλων είναι 2, με την τελευταία εφαρμογή να μπορεί να γίνει

μέχρι 3 ημέρες πριν τη συγκομιδή. Αναφέρεται ότι με την εφαρμογή του σκευάσματος σε δόση 30 g σκευάσματος ανά 100 λίτρα νερού ελέγχονται μετασυλλεκτικές σήψεις καρπών από *Botrytis cinerea*, *Penicillium expansum*, *Monilia* spp, και *Gloeosporium* spp. (Πηγή, 4) .

Σκεύασμα: Boni Protect WG - Δραστική ουσία: *Aureobasidium pullulans* (DSM 14940-1)

Μυκητοκτόνο με προληπτική δράση ενάντια σε μετασυλλεκτικές σήψεις των μήλων, που προκαλούνται από τους μύκητες *Gloeosporium* spp., *Monilia* spp, *Penicillium expansum*, *Botrytis cinerea* και *Fusarium* spp. Το σκεύασμα μπορεί να εφαρμοστεί ακόμη και την ημέρα της συγκομιδής, με την εφαρμογή του να είναι προτιμότερο να γίνει το απόγευμα και η θερμοκρασία του ψεκαστικού διαλύματος να μην υπερβαίνει σε καμία περίπτωση τους 25°C (Πηγή, 5).

Σκεύασμα: Fruitfog-IFD - Δραστική ουσία: Imazalil

Σκεύασμα για τον καπνισμό κλειστών χώρων αποθήκευσης καρπών και ψυκτικών θαλάμων. Χρησιμοποιείται αποκλειστικά μετά τη συγκομιδή των μηλοειδών για την αποφυγή των σήψεων από *Penicillium*. Το σκεύασμα αυτό χρησιμοποιείται στα μήλα για τον έλεγχο των μετασυλλεκτικών σήψεων από *Penicillium expansum*, *Botrytis cinerea* κ.α. Ο υποκαπνισμός των χώρων που βρίσκονται αποθηκευμένα τα μήλα πρέπει να γίνεται τουλάχιστον 30 ημέρες πριν τη διάθεσή τους στην αγορά (Συντακτική Ομάδα Αγροτύπου, 2014; Πηγή, 6).

Σκεύασμα: Rovral Aquaflo 50 SC - Δραστική ουσία: Iprodione

Το Υπουργείο, όταν κρίνεται απαραίτητο, δίνει κατ' εξαίρεση εγκρίσεις 120 ημερών σε ορισμένα σκευάσματα π.χ το Rovral Aquaflo 50 SC (8/2015, 2/2014, 1/2014, 11/2013, 10/2013) που καταπολεμά το βοτρυτή, το πενικίλιο και τη μονίλια σε καρπούς μήλων (Συντακτική ομάδα αγρότυπου, 2014; Πηγή, 7).

1.5. Χρήση βιολογικών παραγόντων και ελεγχόμενης ατμόσφαιρας όζοντος για την καταπολέμηση μετασυλλεκτικών παθογόνων των μήλων

1.5.1. Βιολογικοί παράγοντες και συνδυασμός τους με χημικές ουσίες

Για τη μετασυλλεκτική προστασία των μήλων από τους μύκητες, χρησιμοποιούνται χημικά σκευάσματα των οποίων η συνεχής χρήση είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη ανθεκτικών στελεχών μυκήτων και την επιβάρυνση των καρπών με υπολείμματα. Αναφέρεται ότι ανθεκτικότητα στις δραστικές boscalid και το pyraclostrobin θα μπορούσε να αναπτυχθεί αρκετά γρήγορα από τους μύκητες *B. cinerea*, *P. expansum* και *Alternaria alternata*, λόγω του σύντομου βιολογικού τους κύκλου και του πολύ μεγάλου αριθμού σπορίων που μπορούν να παράγουν. Αρκετές έρευνες έχουν οδηγήσει στην εύρεση εναλλακτικών μεθόδων μεταξύ των οποίων και η εφαρμογή όζοντος ώστε οι μετασυλλεκτικές προσβολές των καρπών να περιορισθούν και να μειωθεί ο κίνδυνος ανάπτυξης ανθεκτικών στελεχών (Suslow, 2004; Xiao and Boal, 2009; Yassen et al., 2015).

Η συνεχής χρήση της μυκητοκτόνου δραστικής ουσίας thiabendazole είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη ανθεκτικών στελεχών του μύκητα *Penicillium expansum*. Για την αντιμετώπιση των ανθεκτικών στελεχών του *Penicillium expansum* δοκιμάστηκαν η μυκητοκτόνος ουσία cyprodinil και ο βιολογικός παράγοντας αντιμετώπισης *Pseudomonas syringae*. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τόσο το cyprodinil όσο και ο βιολογικός παράγοντας αντιμετώπισης *Pseudomonas syringae* μπορούσαν να περιορίσουν την ανάπτυξη των ανθεκτικών στελεχών του μύκητα. Όταν γινόταν συνδυασμένη εφαρμογή του cyprodinil με τον βιολογικό παράγοντα *Pseudomonas syringae*, οι συγκεντρώσεις του cyprodinil που απαιτούνταν για τον έλεγχο των ανθεκτικών στελεχών του μύκητα *P. expansum* μειωνόταν σημαντικά (Errampalli and Brubacher, 2006).

Ειδικότερα, για τον έλεγχο της προσβολής που είχε προκληθεί με εμβολιασμό του καρπού με 1×10^4 κονίδια / mL του μύκητα *P. expansum* απαιτήθηκε συνδυασμένη εφαρμογή $1-3 \times 10^7$ cfu του βιολογικού παράγοντα

(*Pseudomonas syringae*) και 5-10 µg/mL cyprodinil. Όταν η συγκέντρωση του μολύσματος με το οποίο εμβολιάζονταν οι καρποί αύξανε (1×10^5 κονίδια/mL του μύκητα *P. expansum*), οι απαιτούμενες συγκεντρώσεις τόσο του βιολογικού παράγοντα όσο και του cyprodinil αύξαναν σε 6×10^7 cfu και 5-10 µg/mL για τον βιολογικό παράγοντα (*P. syringae*) και για το cyprodinil, αντίστοιχα (Errampalli and Brubacher, 2006).

Για τη μελέτη της δράσης του βιολογικού παράγοντα αντιμετώπισης *Aureobasidium pullulans* ενάντια στους μύκητες *Botrytis cinerea* και *Penicillium expansum*, δημιουργήθηκαν πληγές σε μήλα που εμβολιάστηκαν με 35 µL υγρής καλλιέργειας του μύκητα *A. pullulans* που περιείχε 6×10^7 cfu mL⁻¹ και για το μάρτυρα στις πληγές τοποθετήθηκε αντίστοιχη ποσότητα αποστειρωμένου νερού. Έπειτα, στις πληγές τοποθετήθηκαν 30 µL υγρής καλλιέργειας που περιείχε κονίδια του μύκητα *B. cinerea* ή του *P. expansum*. Οι μετρήσεις των προσβεβλημένων καρπών έγιναν μετά την αποθήκευση των καρπών για 7 και 14 ημέρες σε θερμοκρασία 24 °C. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η εφαρμογή του *A. pullulans* είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του ποσοστού των προσβεβλημένων καρπών από το μύκητα *B. cinerea* κατά 89 % και της προσβολής από τον *P. expansum* κατά 67 %. Επίσης μετρήθηκαν τα επίπεδα του ενζύμου b-1,3-glucanase, η δράση των χιτινασών και των υπεροξειδασών. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι καρποί που εμβολιάστηκαν με το μύκητα *A. pullulans* παρουσίασαν σημαντικά αυξημένη δράση των παραπάνω ενζύμων (Ippolito et al., 2000).

Επιπλέον, έχει βρεθεί ότι οι εξωκυτταρικές πρωτεάσες που εκκρίνονται από το μύκητα *A. pullulans* έχουν ανταγωνιστική δράση και ελέγχουν την ανάπτυξη μερικών μετασυσπαστικών παθογόνων των μήλων (Zhang et al., 2011). Ακόμη, αναφέρεται ότι ο έλεγχος του μύκητα *P. expansum* μπορεί να επιτευχθεί με τη συνδυασμένη εφαρμογή των βιολογικών παραγόντων καταπολέμησης *Candida sake* και του *Pantoea agglomerans*. Ακόμη, έχει βρεθεί ότι η ανάπτυξη του μύκητα *P. expansum* μπορεί να ελεγχθεί με την εφαρμογή των φαινολικών ουσιών quercetin και umbelliferone. Τέλος, αναφέρεται ότι η ζύμη *Rodotorula glutinis* (strain LS11), μπορεί να μεταβολίσει in vitro, τη μυκοτοξίνη πατουλίνη που μπορεί να παραχθεί από το μύκητα *P. expansum* (Mari et al., 2010).

1.5.2. Τροποποίηση της ατμόσφαιρας του χώρου αποθήκευσης και επίδραση στην ανάπτυξη των μετασυλλεκτικών παθογόνων

Η εφαρμογή τροποποιημένων ατμοσφαιρών στους χώρους αποθήκευσης σε συνδυασμό με συνθήκες χαμηλών θερμοκρασιών, οδηγούν στη σημαντική μείωση των μετασυλλεκτικών απωλειών από ασθένειες. Από πείραμα που εξέταζε την επίδραση που είχε ο εμπλουτισμός του αέρα στο θάλαμο αποθήκευσης των μήλων με όζον σε συγκέντρωση 0,5 $\mu\text{L/L}$ για χρονικό διάστημα 2 μηνών, βρέθηκε ότι τα μήλα που ήταν αποθηκευμένα μόνο σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης παρουσίασαν προσβολή 65 - 75%, ενώ τα μήλα που βρίσκονταν αποθηκευμένα σε συνθήκες ψύξης και σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα όζοντος παρουσίαζαν ποσοστό προσβολής μικρότερο από 5% (Yassen et al., 2015). Επιπλέον αναφέρεται ότι οι σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις όζοντος φαίνεται ότι μπορούν να περιορίσουν την ανάπτυξη του μύκητα *Botrytis cinerea* κατά την αποθήκευση των σταφυλιών. Μετά τη μεταχείριση των μήλων σε συγκέντρωση όζοντος 5000 $\mu\text{L/L}$ για χρονικό διάστημα 1h, οι προσβολές που εμφανίστηκαν από το μύκητα *B. cinerea* ήταν μειωμένες από 35 έως 70% σε σχέση με το μάρτυρα. Το όζον δεν φαίνεται ικανό να εισχωρήσει στο εσωτερικό των ιστών και η δράση του περιορίζεται στην ελεύθερη επιφάνεια των φυτικών ιστών. Για τον λόγο αυτόν οι λανθάνουσες προσβολές των προϊόντων από τον αγρό και οι προσβολές που δημιουργούνται στα σημεία τραυματισμού των καρπών δεν ελέγχονται ικανοποιητικά με τη μεταχείριση της υψηλής συγκέντρωσης όζοντος (Gabler et al., 2010).

Από μετρήσεις των συγκεντρώσεων της μυκοτοξίνης πατουλίνης στους αποθηκευμένους καρπούς, προέκυψε ότι οι καρποί που ήταν αποθηκευμένοι σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης παρουσίασαν σημαντικά αυξημένες συγκεντρώσεις της μυκοτοξίνης, σε σχέση με τους καρπούς που βρίσκονταν αποθηκευμένοι σε ατμόσφαιρα με ελεγχόμενη συγκέντρωση όζοντος. Ειδικότερα, στους καρπούς που ήταν αποθηκευμένοι σε συνθήκες τροποποιημένης ατμόσφαιρας δεν ανιχνεύθηκε πατουλίνη, με μόνη εξαίρεση ορισμένα δείγματα μήλων που ανήκαν στις ποικιλίες Golden Delicious και Royal Gala, όπου μετά από 45 και 60 ημέρες, αντίστοιχα, παρατηρήθηκαν πολύ μικρές συγκεντρώσεις της μυκοτοξίνης (Yassen et al., 2015).

1.6. Στοιχεία για το μεταβολισμό και την τύχη των δραστικών ουσιών των σκευασμάτων Bellis και Switch

1.6.1. Εισαγωγικά στοιχεία

Στον αγρό, η αποδόμηση των φυτοφαρμάκων μπορεί να γίνει με την επίδραση βιολογικών παραγόντων (από τη δράση των μικροοργανισμών), είτε με χημικές αντιδράσεις (μέσω αντιδράσεων οξειδωσης, αναγωγής, υδρόλυσης ή φωτόλυσης). Στη βιομηχανία εφαρμογή έχει κυρίως η αντίδραση της οξειδωσης με την εφαρμογή κάποιου οξειδωτικού παράγοντα, όπως είναι για παράδειγμα το όζον, ή μέσω της αντίδρασης του φυτοφαρμάκου με τις ελεύθερες ρίζες που δημιουργούνται μετά την εφαρμογή του οξειδωτικού παράγοντα. Επίσης μπορεί να γίνει συνδυασμένη χρήση περισσότερων οξειδωτικών παραγόντων, όπως ο συνδυασμός όζοντος με υπεροξειδίο του υδρογόνου, είτε να εφαρμοστεί κάποιος οξειδωτικός παράγοντας σε συνδυασμό με υπεριώδη ακτινοβολία (Karaca et al., 2012).

Εκτός από τη χρήση του όζοντος έχει βρεθεί ότι μια σειρά φυσικοχημικών και βιολογικών διεργασιών, όπως η οξειδωση μέσω της αντίδρασης Fenton, η χρήση βιολογικών παραγόντων, η χρήση σκόνης ενεργού άνθρακα και η μέθοδος της αντίστροφης όσμωσης, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για να αυξήσουν το ρυθμό απομείωσης των υπολειμμάτων ορισμένων φυτοπροστατευτικών ουσιών (Wu et al., 2007).

1.6.2. Σκεύασμα Switch

1.6.2.1. Δραστική ουσία – cyprodinil

Απομείωση των υπολειμμάτων

Από πειράματα που έγιναν σε καλλιέργειες τομάτας, φράουλας, πατάτας, ροδάκινων και μήλων βρέθηκε ότι τα υπολείμματα του cyprodinil μειώνονταν με σχετικά αργό ρυθμό στους φυτικούς ιστούς. Τα υπολείμματα που προσδιορίζονται κατά κύριο λόγο αφορούσαν το μητρικό μόριο και οι μεταβολίτες του cyprodinil προσδιορίζονταν σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Ο μεταβολισμός του cyprodinil στους φυτικούς ιστούς γίνεται κυρίως μέσω υδροξυλίωσης του φαινυλικού και πυριμιδινικού δακτυλίου και οι μεταβολίτες που προκύπτουν στις περισσότερες των περιπτώσεων συμπλοκοποιούνται

με σάκχαρα, ενώ η θραύση της αμινικής γέφυρας παρατηρείται αρκετά σπάνια (FAO, 2004a).

Σε μήλα της ποικιλίας Golden Delicious έγινε εφαρμογή του σκευάσματος cyprodinil 3 φορές, με δόση 0,05 kg δραστικής ουσίας ανά 100 L ψεκαστικού διαλύματος, με την τελευταία εφαρμογή να γίνεται 61 ημέρες πριν τη συγκομιδή. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι πολύ μικρό ποσοστό της δραστικής ουσίας παρέμεινε στην επιφάνεια του καρπού (<1 %) και το μεγαλύτερο ποσοστό των υπολειμμάτων βρέθηκε στο φλοιό του καρπού. Τα υπολείμματα του cyprodinil κατά την ημερομηνία συγκομιδής είχαν μειωθεί κατά 89 % σε σχέση με την ημέρα εφαρμογής του και οι μεταβολίτες που προσδιορίστηκαν ήταν οι ουσίες 4-cyclopropyl-6-methylpyrimidin-2-ylamine, 6-cyclopropyl-2-phenylaminopyrimidin-4-ylmethanol και 4-(4-cyclopropyl-6-methylpyrimidin-2-ylamino) phenol, με τις δύο τελευταίες ουσίες να απαντώνται συνδεδεμένες με σάκχαρα (FAO, 2004a).

Σε καλλιέργεια φράουλας ο χρόνος ημιζωής του cyprodinil, μετά από μία εφαρμογή ήταν 2,8 ημέρες. Η επαναληπτική εφαρμογή του στη συνιστώμενη δόση είχε ως αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση των υπολειμμάτων του. Αναφέρεται ότι η δεύτερη εφαρμογή της δραστικής θα πρέπει να γίνεται με ιδιαίτερη προσοχή λόγω των πολύ υψηλών υπολειμμάτων και του σχετικά μεγάλου χρόνου ημιζωής της δραστικής στους φυτικούς ιστούς (Wang et al., 2015).

Σε καλλιέργεια τομάτας έγινε εφαρμογή της δραστικής ουσίας cyprodinil 2 φορές και οι καρποί συλλέχθηκαν 14 ημέρες μετά την τελευταία εφαρμογή της δραστικής ουσίας. Τα υπολείμματα του cyprodinil είχαν μειωθεί από 38 έως 45 %, με το 20 % των υπολειμμάτων που προσδιορίστηκαν να εντοπίζεται στην επιφάνεια του καρπού. Οι μεταβολίτες του cyprodinil που προσδιορίστηκαν ήταν υδροξυλιωμένα παράγωγα της αρχικής ένωσης σε διάφορες θέσεις και οι περισσότερες των υδροξυλιωμένων ενώσεων που προσδιορίστηκαν ήταν συνδεδεμένες με σάκχαρα (FAO, 2004a).

Συμπεριφορά του cyprodinil κατά την επεξεργασία των προϊόντων

Το cyprodinil παρατηρήθηκε ότι είναι αρκετά σταθερό στην υδρόλυση κατά τη διάρκεια θερμικής επεξεργασίας των γεωργικών προϊόντων. Κατά τη χυμοποίηση των μήλων πολύ μικρό ποσοστό των αρχικών υπολειμμάτων περνούν στο χυμό, με το συντελεστή συμπύκνωσης που προκύπτει μετά τη χυμοποίηση των μήλων να είναι 0,03 (FAO, 2004a).

Σταθερότητα του cyprodinil κατά την αποθήκευση των αναλυτικών δειγμάτων.

Σε δείγματα επεξεργασμένων ή ανεπεξέργαστων φυτικών και ζωικών ιστών που είχαν παραμείνει σε συνθήκες κατάψυξης για χρονικό διάστημα 1-2 χρόνων, δεν παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη μείωση των υπολειμμάτων του cyprodinil, καθώς σε καμία περίπτωση δεν ξεπερνούσε το 30%. Η σταθερότητα του cyprodinil σε δείγματα βερίκοκων ήταν χαμηλή, όμως η αναλυτική αβεβαιότητα περιορίζει τη δυνατότητα εξαγωγής ασφαλών συμπερασμάτων (FAO, 2004a).

Συμπεριφορά του cyprodinil στο έδαφος

Σε έδαφος που βρισκόταν στο 60% της υδατοϊκανότητάς του και με θερμοκρασία 20 °C, η ημιζωή του cyprodinil κυμαίνονταν από 11 έως 46 ημέρες, με το ρυθμό αυτό να μειώνεται όσο τα υπολείμματα της ουσίας στο έδαφος μειωνόταν. Ο ρυθμός μείωσης των υπολειμμάτων επηρεαζόταν σημαντικά από τη θερμοκρασία και την υγρασία, με το χρόνο ημιζωής να αυξάνει σημαντικά με τη μείωση της θερμοκρασίας και του ποσοστού υγρασίας του εδάφους. Ο σημαντικότερος μεταβολίτης του cyprodinil που παραγόταν στο έδαφος ήταν η ουσία 4-cyclopropyl-6-methyl-pyrimidin-2-ylamine που προερχόταν από την θραύση της αμινικής γέφυρας και ήταν αρκετά ανθεκτική σε περαιτέρω αποδόμηση. Επίσης μετά από υδροξυλίωση του cyprodinil, βρέθηκε ο μεταβολίτης *N*-(3-hydroxyphenyl)-4-cyclopropyl-6-methylpyrimidin-2-ylamine που όμως έχει αρκετά μικρό χρόνο ημιζωής (FAO, 2004a).

Μεταβολισμός του cyprodinil στους ζωικούς ιστούς και στοιχεία για την τοξικότητά του στους ανθρώπους.

Η μελέτη του μεταβολισμού της μυκητοκτόνου ουσίας cyprodinil δείχνει ότι μεταβολίζεται σε μεγάλο βαθμό μέσω υδροξυλίωσης του φαινυλικού και πυριμιδινικού δακτυλίου και στη συνέχεια δημιουργούνται σύμπλοκα με το γλυκουρονικό οξύ ή μεθειικά. Το cyprodinil φαίνεται να μην αποθηκεύεται σε σημαντικό βαθμό στον λιπώδη ιστό των ζώων, αν και ο συντελεστής οκτανόλης νερού είναι μεγαλύτερος από 3 (FAO, 2004a; EFSA, 2013). Το MRL για τα μήλα ήταν 1 mg/kg και προτείνεται να ορισθεί στα 1,5 mg/kg (EFSA, 2013). Από υπολογισμούς που έχουν γίνει για την επίδραση των υπολειμμάτων του cyprodinil στην ανθρώπινη υγεία, έχει προκύψει ότι μέσω της διατροφής τους οι άνθρωποι λαμβάνουν το 1-10 % της ADI (0,03 mg/kg bw). Επομένως, τα υπολείμματα του cyprodinil είναι απίθανο να αποτελέσουν κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία (FAO, 2003). Η τιμή της αποδεκτής ημερήσιας πρόσληψης (ADI) βρίσκεται στα 0,03 mg/kg σωματικού βάρους ανά ημέρα και ο καθορισμός της τιμής του παράγοντα ARfD κρίθηκε ότι δεν ήταν απαραίτητο να ορισθεί (EFSA, 2013).

1.6.2.2. Δραστική ουσία - fludioxonil

Απομείωση των υπολειμμάτων της δραστικής ουσίας fludioxonil

Για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων μετά από μετασυλλεκτική εφαρμογή της δραστικής ουσίας fludioxonil σε καρπούς μήλων, χρησιμοποιήθηκαν τρεις μέθοδοι. Ειδικότερα, στην περίπτωση όπου τα μήλα ψεκάζονταν με μεγάλο όγκου ακροφύσια η συγκέντρωση του ψεκαστικού ήταν 0,85 kg δ.ο/ 100 L, όταν ο ψεκασμός γινόταν με ακροφύσια μικρού όγκου η συγκέντρωση ήταν 0,24 kg δ.ο/ 100L και στην περίπτωση όπου τα μήλα εμβάπτιζονταν σε διάλυμα η συγκέντρωση ήταν 0,06 kg δ.ο/ 100L και η διάρκεια εμβάπτισής τους ήταν 2 min ± 10 sec. Οι τιμές των υπολειμμάτων της μυκητοκτόνου ουσίας fludioxonil αμέσως μετά την εφαρμογή για την κάθε ποικιλία μήλων παρατίθενται στον Πίνακα 1 (FAO, 2004b).

Για τη μελέτη της σταθερότητας του fludioxonil σε συνθήκες κατάψυξης (-20 °C), δείγματα φορτίστηκαν με fludioxonil σε συγκέντρωση 0,5 mg δ.ο/kg ιστού. Ακολούθησε ανάλυση των δειγμάτων μετά από 0, 1, 3, 6, 12 και 24 μήνες, με τα αποτελέσματα να δείχνουν ότι η απώλεια των υπολειμμάτων

μετά από 24 μήνες κυμαίνονταν από 8 έως 10 %. Από τον FAO, την Ε.Ε και τις Η.Π.Α το MRL που έχει οριστεί για τους καρπούς μήλων είναι 5 mg/kg. Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης – νερού για το fludioxonil είναι 4,1 και δείχνει ότι είναι λιποδιαλυτό και υπάρχει πιθανότητα βιοσυσσώρευσης του (FAO, 2004b).

Πίνακας 1. Μετασυλλεκτική εφαρμογή fludioxonil σε μήλα και οι τιμές των υπολειμμάτων αμέσως μετά την εφαρμογή για τις διάφορες μεθόδους (FAO, 2004b).

Ποικιλία	Μέθοδος	Υπολείμματα fludioxonil (mg/kg)
Fuji	Εμβάπτιση	0,93
	Ψεκασμός στην γραμμή συσκευασίας	1,50
	Εμβάπτιση + Ψεκασμός στην γραμμή συσκευασίας	2,20
Red Spur Delicious	Εμβάπτιση	0,67
Red Delicious	Εμβάπτιση	0,44
McIntosh	Εμβάπτιση	0,53
Red Delicious	Εμβάπτιση	0,91
	Ψεκασμός στην γραμμή συσκευασίας	0,62
	Εμβάπτιση + Ψεκασμός στην γραμμή συσκευασίας	2,00

1.6.3. Σκεύασμα Bellis

1.6.3.1. Δραστική ουσία - boscalid

Απομείωση των υπολειμμάτων δραστικής ουσίας boscalid

Οι μεταβολίτες του boscalid προσδιορίζονται στους φυτικούς ιστούς σε πολύ μικρά ποσοστά, με το 92 έως 95 % των υπολειμμάτων να απαντώνται με τη μορφή του μητρικού μορίου (EFSA, 2010). Σε πειράματα πεδίου που έγιναν στη Γερμανία για την πορεία των υπολειμμάτων της δραστικής ουσίας boscalid, μετά από 4 εφαρμογές του σκευάσματος με δόση 200 g δ.ο / ha. Οι εφαρμογές του boscalid έγιναν 38, 30, 22, και 14 ημέρες πριν τη συγκομιδή, με το πρώτο δείγμα να συλλέγεται αμέσως μετά την τελευταία εφαρμογή του boscalid και το δεύτερο δείγμα λήφθηκε την ημερομηνία συγκομιδής (14 ημέρες μετά την τελευταία εφαρμογή). Τα αποτελέσματα από τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων του boscalid παρατίθενται στον Πίνακα 2 (EFSA, 2010).

Από πειράματα που έγιναν για την εκτίμηση του ρυθμού μείωσης της συγκέντρωσης του boscalid σε φυτά μαρουλιού έδειξαν ότι 18 ημέρες μετά την τελευταία εφαρμογή, η μείωση των υπολειμμάτων ήταν πολύ μικρή.

Επίσης, μετά την εφαρμογή του boscalid σε καλλιέργεια αμπελιού σε δόση 800 g δ.ο ανά εκτάριο, 45 ημέρες μετά την εφαρμογή, η μείωση των υπολειμμάτων είχε γίνει κατά ένα μικρό ποσοστό. Σε καλλιέργεια μήλων το boscalid όταν εφαρμοσθεί σε συγκέντρωση 408-425 g δ.ο ανά εκτάριο με τρεις εφαρμογές ανά καλλιεργητική περίοδο, τότε ο μέσος όρος των υπολειμμάτων μετά από 1, 7 και 14 ημέρες από τον τελευταίο ψεκασμό ήταν 0,39, 0,40 και 0,30 ppm αντίστοιχα (Food Safety Commission, 2014). Επίσης, αναφέρεται ότι σε καλλιέργεια αγγουριού που εφαρμόσθηκε η δραστική ουσία boscalid, στα δείγματα που αναλύθηκαν 6 ημέρες από την εφαρμογή της παρατηρήθηκε μείωση των υπολειμμάτων κατά 83 – 95% (Chen et al., 2007). Όμως η δραστική ουσία boscalid, όταν εφαρμοσθεί με εμβάπτιση των καρπών μετασυλλεκτικά, αποδεικνύεται πάρα πολύ σταθερή και η σταθερότητά της αποδόθηκε στην ικανότητα μετακίνησής της εντός των ιστών, όπου είναι περισσότερο προστατευμένη από τους παράγοντες που οδηγούν στην αποδόμησή της (Xiao and Boal, 2009).

Πίνακας 2. Υπολείμματα της δραστικής ουσίας boscalid μετά από τέσσερις εφαρμογές σε δύο χρόνους δειγματοληψίας (EFSA, 2010).

Ποικιλία	Χρόνος από την τελευταία εφαρμογή	Μέσο που αναλύθηκε	Υπολείμματα, mg/kg boscalid
Jonagold	0 ημέρες	Σάρκα μήλου	1,00
		Επιφάνεια του καρπού	0,18
		Χυμός μήλου	0,08
	14 ημέρες	Σάρκα μήλου	0,78
		Επιφάνεια του καρπού	0,11
		Χυμός μήλου	0,05
Boscop	0 ημέρες	Πλυμένοι καρποί	0,33
		Σάρκα μήλου	1,24
		Επιφάνεια του καρπού	0,12
	14 ημέρες	Χυμός μήλου	0,10
		Σάρκα μήλου	0,58
		Επιφάνεια του καρπού	0,07
Braeburn	0 ημέρες	Χυμός μήλου	<0,05
	14 ημέρες	Πλυμένοι καρποί	0,58
		Σάρκα μήλου	0,54
		Επιφάνεια του καρπού	0,41
		Χυμός μήλου	<0,05
	Πλυμένοι καρποί	0,41	

Συμπεριφορά του boscalid κατά την επεξεργασία των προϊόντων

Μετά τη μεταποίηση των μήλων στα οποία έχει εφαρμοστεί boscalid παρατηρούνται σημαντικά μειωμένες συγκεντρώσεις στο τελικό προϊόν. Το πλύσιμο των καρπών οδηγεί στη σημαντική μείωση των υπολειμμάτων της δραστικής ουσίας και πάρα πολύ μεγάλη μείωση των υπολειμμάτων στο τελικό προϊόν παρατηρείται μετά τη χυμοποίηση των μήλων (Πίν. 3). Όμως, το boscalid εμφανίζεται πάρα πολύ σταθερό κατά τη θερμική επεξεργασία των μήλων, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4 (EFSA, 2010).

Πίνακας 3. Λόγος των υπολειμμάτων που μένουν στο επεξεργασμένο προϊόν σε σχέση με τα υπολείμματα του αρχικού προϊόντος (EFSA, 2010).

Επεξεργασμένο προϊόν	Λόγος υπολειμμάτων
Πλυμένα μήλα	0,66
Συμπυκνωμένος χυμός μήλου	0,25
Χυμός μήλου	0,08

Πίνακας 4. Σταθερότητα της ουσίας boscalid υπό συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών (EFSA, 2010).

Μεταχείριση	Συνθήκες	Ανάκτηση boscalid
Παστερίωση	pH 4, 90 °C (20 min)	99,3
Βρασμός	pH 5, 100 °C (60 min)	100,2
Αποστείρωση	pH 6, 120 °C (20 min)	99,1

Συμπεριφορά του boscalid στο έδαφος

Στο έδαφος το boscalid είναι αρκετά σταθερό και λαμβάνοντας υπόψη τη δυνατότητα μετακίνησής του εντός των φυτών, η επιτροπή συμπέρανε ότι το boscalid μπορεί να παραμείνει στο έδαφος για διάστημα ικανό ώστε να περάσει σε καλλιέργειες που θα ακολουθήσουν. Οι μεταβολικές οδοί που χρησιμοποιούνται από τα φυτά για το μεταβολισμό του είναι αντιδράσεις υδροξυλίωσης και συμπλοκοποίησής του με άλλα μόρια. Επιπλέον, η πλειονότητα των υπολειμμάτων απαντάται σε ιστούς με μεγάλη περιεκτικότητα σε κυτταρίνη, λιγνίνη ή άμυλο (EFSA, 2010).

Σε πειράματα που έγιναν σε εδάφη με pH 5 έως 7 και σε θερμοκρασίες από 25 μέχρι 50 °C δεν παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσης που να οφείλεται σε υδρόλυση της δραστικής ουσίας. Για την εκτίμηση του ρυθμού φωτοδιάσπασης του boscalid χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία με μήκος κύματος από 290 μέχρι 800 nm. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η φωτοδιάσπαση της ουσίας υπό συνθήκες περιβάλλοντος γίνεται με πολύ αργό ρυθμό. Στη δράση

των μικροοργανισμών του εδάφους αποδίδεται η διάσπαση περίπου του 10 % της συνολικά διασπώμενης στο έδαφος ποσότητας. Στο έδαφος υπό αερόβιες συνθήκες η αποδόμηση του boscalid γίνεται με πολύ αργό ρυθμό και ο ρυθμός αυτός αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας. Ο χρόνος ημίσειας ζωής για το boscalid στα εδάφη που μελετήθηκαν κυμαίνονταν από 87 έως 6600 ημέρες. Η πτητικότητα του boscalid σε συνθήκες περιβάλλοντος είναι πάρα πολύ μικρή και οι απώλειες από εξάτμιση μετά από 24 ώρες από την εφαρμογή της είναι μικρότερες από το 1% της εφαρμοζόμενης ποσότητας (APVMA, 2004).

Στοιχεία για την επίπτωση των υπολειμμάτων του boscalid στην ανθρώπινη υγεία

Στα μήλα το MRL που υπάρχει στην Ε.Ε για το boscalid είναι 2 mg/kg, η αποδεκτή ημερήσια πρόσληψη (ADI) ορίστηκε στα 0,04 mg/kg σωματικού βάρους ανά ημέρα, ενώ καθορισμός της τιμής του παράγοντα ARfD κρίθηκε ότι δεν ήταν απαραίτητο να ορισθεί. Από την JMPR αποφασίστηκε ότι από τη βραχυπρόθεσμη έκθεση των ανθρώπων στο boscalid είναι απίθανο να προκύψουν σοβαροί κίνδυνοι για την υγεία, ενώ για τη μακροχρόνια έκθεση των ανθρώπων στο boscalid δεν υπάρχουν ακόμη επαρκή στοιχεία ώστε να εκτιμηθεί ο κίνδυνος (EFSA, 2010).

1.6.3.2. Δραστική ουσία - pyraclostrobin

Απομείωση των υπολειμμάτων δραστικής ουσίας pyraclostrobin

Σε καλλιέργεια φράουλας ο χρόνος ημιζωής του pyraclostrobin μετά από μία εφαρμογή ήταν 3,7 ημέρες. Η επαναληπτική εφαρμογή του στις συνιστώμενες δόσεις είχε ως αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση των χρόνων ημιζωής των υπολειμμάτων στους φυτικούς ιστούς. Παρολαυτά, σε καρπούς σταφυλιών μετά τη δεύτερη εφαρμογή τα υπολείμματα του pyraclostrobin (0,043 ppm) ήταν αρκετά χαμηλότερα από το MRL (2,0 ppm) (Wang et al., 2015). Επιπλέον, σε καλλιέργεια μήλων μετά από εφαρμογές της δραστικής ουσίας pyraclostrobin σε δόσεις των 0,15 και 0,30 kg a.i/ha και με όγκο ψεκαστικού 1000 L/ha τα υπολείμματα δεν ξεπερνούσαν τα 0,15 και 0,30 ppm αντίστοιχα, για PHI 7 ημερών. Οι τιμές αυτές ήταν αρκετά χαμηλότερες από το MRL (1,0 ppm E.U) (FAO, 2014).

Για το pyraclostrobin σε καρπούς μήλων έχουν οριστεί το MRL σε 1 mg/kg, η μέση αποδεκτή ημερήσια πρόσληψη σε 0,03 mg/kg σωματικού βάρους (ανά ημέρα) και η οξεία δόση αναφοράς (ARfD) σε 0,05 mg/kg σωματικού βάρους (F.A.O) ή 0,03 mg/kg σωματικού βάρους (E.U). Από μελέτες που έγιναν λαμβάνοντας υπόψη τη διατροφή ενός μέσου ανθρώπου οι επιστήμονες συμπέραναν ότι η μακροχρόνια έκθεση των ανθρώπων στο pyraclostrobin μέσω της διατροφής τους δεν αποτελεί κίνδυνο για την υγεία των καταναλωτών, αφού η έκθεσή τους δεν ξεπερνά το 1-6 % της μέσης ημερήσιας πρόσληψης (ADI). Επίσης, από τη βραχυπρόθεσμη έκθεση των ανθρώπων μέσω της διατροφής τους είναι απίθανο να προκύψουν κίνδυνοι, αφού η έκθεση για τους ενήλικες σε καμία περίπτωση δεν υπερέβη το 30 % της οξείας δόσης αναφοράς (ARfD) και για τα παιδιά ήταν πάντοτε μικρότερη από το 30 % της ARfD (FAO, 2014).

Σταθερότητα του pyraclostrobin

Το pyraclostrobin είναι αρκετά σταθερό κατά τη θερμική επεξεργασία των αγροτικών προϊόντων καθώς, ακόμη και μετά την παστερίωση, το βρασμό ή την αποστείρωσή τους δεν παρατηρήθηκε σημαντική μείωση των υπολειμμάτων.

Οι απώλειες της δραστικής ουσίας από πτητικοποίηση μετά την εφαρμογή της, δεν υπερβαίνουν το 4% της εφαρμοζόμενης ποσότητας. Ακόμη, το pyraclostrobin είναι σταθερό στην υδρόλυση σε pH από 5 έως 9. Η αποδόμηση του pyraclostrobin στο έδαφος γίνεται πολύ αργά και η αποδόμηση του οφείλεται κυρίως στη δράση των μικροοργανισμών του εδάφους όμως η αποδόμηση του pyraclostrobin γίνεται πολύ γρήγορα όταν βρίσκεται στα επιφανειακά εδαφικά στρώματα, όπου με την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας ο χρόνος ημιζωής του είναι αρκετά σύντομος και δεν ξεπερνά τις 2 ημέρες (E.C, 2001).

1.7. Επίδραση του όζοντος στην πορεία υποβάθμισης των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών boscalid, cyprodinil και pyraclostrobin.

Η εφαρμογή του όζοντος στα καλλιεργούμενα προϊόντα εκτός του ότι μειώνει τις μετασυλλεκτικές απώλειες, οξειδώνει το παραγόμενο αιθυλένιο, οξειδώνει τις πτητικές ενώσεις που εκλύονται από τους καρπούς, μειώνει τη συγκέντρωση των μυκοτοξινών και έχει την ιδιότητα να μειώνει τα υπολείμματα αρκετών δραστικών ουσιών που εφαρμόζονται στα γεωργικά προϊόντα (Karaca et al., 2012).

Για την εκτίμηση του ρυθμού με τον οποίο αποδομούνται οι δραστικές cyprodinil, boscalid και pyraclostrobin εφαρμόστηκαν με ψεκασμό μέχρι απορροής σε σταφύλια της ποικιλίας Ruby Seedless σε συγκεντρώσεις 0,27 g/L, 0,11 g/L και 0,06 g/L αντίστοιχα. Τα σταφύλια μετά τον ψεκασμό του διαλύματος αφέθηκαν στο ύπαιθρο για 24 h ώστε να στεγνώσουν. Έπειτα εφαρμόστηκε τροποποιημένη ατμόσφαιρα όζοντος συγκέντρωσης 10000 $\mu\text{L/L}$ για χρονικό διάστημα 1h. Οι μετρήσεις των υπολειμμάτων στα σταφύλια έδειξαν ότι η συγκέντρωση της δραστικής ουσίας boscalid μετά την εφαρμογή του όζοντος μειώθηκε κατά 16,7%, η συγκέντρωση των υπολειμμάτων της δραστικής ουσίας cyprodinil εμφανίστηκε μειωμένη κατά 75,4 % και τα υπολείμματα της δραστικής ουσίας pyraclostrobin μειώθηκαν κατά 100 % (Gabler et al., 2010).

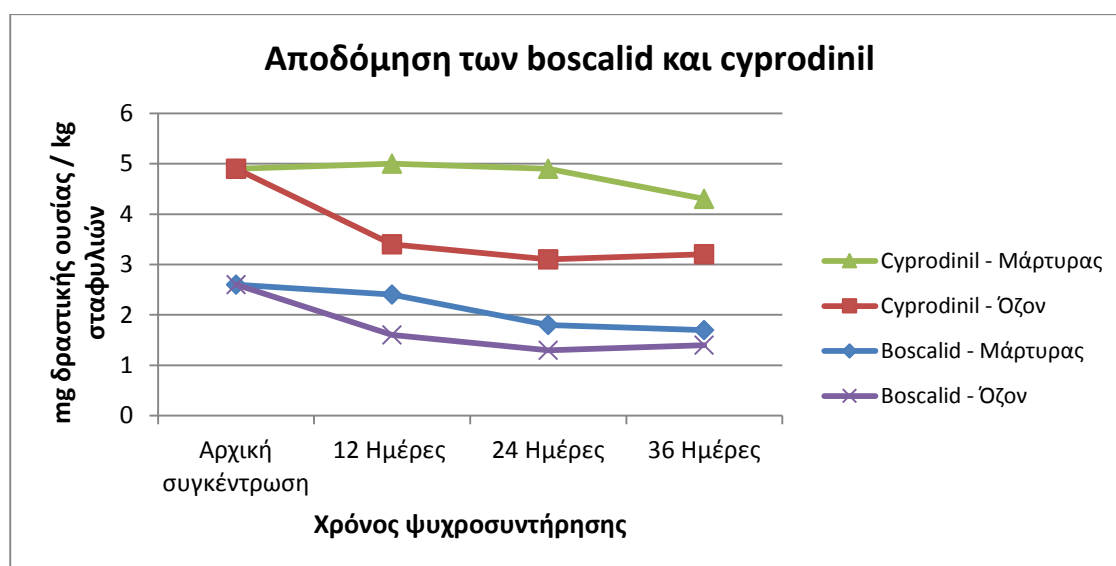
Πίνακας 5. Επίδραση της έκθεσης σταφυλιών της ποικιλίας Ruby Seedless σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα όζοντος σε συγκέντρωση 10000 $\mu\text{L/L}$ για 1 h, στα επίπεδα των υπολειμμάτων (Gabler et al., 2010).

Δραστική ουσία	Μάρτυρας	Έκθεση σε όζον	Ποσοστό μείωσης
Boscalid	0,48 \pm 0,08	0,40 \pm 0,04	16,7 %
Cyprodinil	5,05 \pm 2,00	1,24 \pm 0,26	75,4 %
Pyraclostrobin	1,93 \pm 0,18	0,00 \pm 0,00	100 %

Οι Karaca και συνεργάτες (2012) μελέτησαν την επίδραση που είχε η ελεγχόμενη ατμόσφαιρα όζοντος (σταθερή συγκέντρωση 0,3 $\mu\text{L/L}$), στα υπολείμματα των δραστικών ουσιών cyprodinil και boscalid κατά την διάρκεια ψυχοσυντήρησης σταφυλιών της ποικιλίας Thompson Seedless. Τα σταφύλια ψεκάστηκαν μέχρι απορροής με διάλυμα που περιείχε 0,27 g

cyprodinil /L διαλύματος και 0,11 g boscalid /L. Από το Διάγραμμα 2 παρατηρούμε ότι μετά από 36 ημέρες ψυχοσυντήρησης ο ρυθμός αποδόμησης του cyprodinil, αυξήθηκε σημαντικά με την επίδραση του όζοντος, ενώ ο ρυθμός αποδόμησης του boscalid δεν επηρεάστηκε σημαντικά (Karaca et al., 2012).

Επίσης, σε σταφύλια της ποικιλίας Thompson Seedless βρέθηκε ότι η έκθεσή τους για διάστημα 2 ωρών σε ατμόσφαιρα όζοντος 900 ± 12 ppm, είχε ως αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση της συγκέντρωσης της δραστικής ουσίας cyprodinil (32 %), ενώ η συγκέντρωση του boscalid δεν παρουσίασε σημαντική μείωση (Misra, 2015). Η σταθερότητα του boscalid στη τροποποιημένη ατμόσφαιρα όζοντος αποδόθηκε στη σταθερότητα του αρωματικού και ετεροαρωματικού δακτυλίου της δομής του (Lohmann et al., 2009).



Διάγραμμα 2. Συγκέντρωση των υπολειμμάτων των δραστικών boscalid και cyprodinil μετά από 0, 12, 24 και 36 ημέρες, σε θερμοκρασία 2 °C (Karaca et al., 2012).

Πίνακας 6. Ποσοστά μείωσης από την αρχική συγκέντρωση των υπολειμμάτων των διαφόρων δραστικών στη μεταχείριση με το όζον και στο μάρτυρα (ατμοσφαιρικό αέρα) (Karaca et al., 2012) .

Μεταχείριση	Ποσοστό μείωσης των υπολειμμάτων σε 36 ημέρες
Cyprodinil (Μάρτυρας)	12,2 %
Cyprodinil - Όζον	34,7 %
Boscalid (Μάρτυρας)	34,6 %
Boscalid - Όζον	46,2 %

Το boscalid έχει βρεθεί πολύ ανθεκτικό σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών και σε συνθήκες που ευνοούν την υδροξυλίωση και τη φωτόλυση. Εντός των φυτικών ιστών παρατηρούνται μεταβολίτες του boscalid που προέρχονται από αντιδράσεις υδροξυλίωσής του διφαινυλικού και του πυριμιδινικού δακτυλίου της δομής του και από αντιδράσεις που οδηγούν στο σπάσιμο των παραπάνω δακτυλίων, όμως οι παραπάνω μεταβολίτες απαντώνται στα φυτά σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (Karaca et al., 2012). Επιπλέον, το boscalid ως διασυστηματικό μυκητοκτόνο φαίνεται να περνά αρκετά γρήγορα στο εσωτερικό των καρπών όπου είναι κάπως προστατευμένο από την οξειδωτική δράση του όζοντος (Gabler et al., 2010). Παρά τη σταθερότητα του boscalid, στην πράξη έχει αποδειχθεί ότι, όταν οι εφαρμογές της δραστικής γίνουν αρκετά πριν τη συγκομιδή, δεν παρατηρούνται σημαντικά υπολείμματα στα προϊόντα (Karaca et al., 2012).

Για να κρίνει κάποιος ποια μέθοδος μειώνει αποτελεσματικότερα τον κίνδυνο για τους καταναλωτές από τα υπολείμματα, θα πρέπει να γνωρίζει την τοξικότητα των ουσιών στις οποίες μεταβολίζεται η αρχική δραστική ουσία σε κάθε μετασυστηματική μεταχείριση. Η ταυτοποίηση και ο προσδιορισμός της τοξικότητας για κάθε ουσία παρουσιάζουν σημαντικές δυσκολίες καθώς δεν υπάρχουν εμπορικά διαθέσιμες πρότυπες ουσίες των μεταβολιτών που παράγονται κατά την αποδόμηση της κάθε δραστικής ουσίας (Karaca et al., 2012).

1.8. Σκοπός της εργασίας

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία είχε ως σκοπό τον προσδιορισμό του ρυθμού απομείωσης των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών των σκευασμάτων Bellis και Switch, σε καρπούς μήλων των ποικιλιών Starking Delicious και Granny Smith κατά τη διάρκεια της ψυχοσυντήρησής (θερμοκρασία 0-1 °C και σχετική υγρασία 95%) τους. Επίσης, διερευνήθηκε η επίδραση που είχε στον ρυθμό απομείωσης των υπολειμμάτων η εφαρμογή ελεγχόμενης ατμόσφαιρας σταθερής συγκέντρωσης όζοντος 300 ppb σε όλη τη διάρκεια ψυχοσυντήρησης των καρπών. Επιπλέον, προσδιορίστηκε ο ρυθμός με τον οποίο υποβαθμίζονταν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των μήλων που ανήκαν στις ποικιλίες Starking Delicious και Granny Smith κατά τη διάρκεια ψυχοσυντήρησής τους και η επίδραση της εφαρμογής ελεγχόμενης ατμόσφαιρας όζοντος σταθερής συγκέντρωσης 300 ppb και του 1-MCP στα ποιοτικά χαρακτηριστικά των μήλων.

Σε καρπούς ροδιών της ποικιλίας Hicaz προσδιορίστηκε η πορεία υποβάθμισης των μυκητοκτόνων δραστικών ουσιών του σκευάσματος Bellis. Οι καρποί ήταν αποθηκευμένοι σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης (θερμοκρασία 5 ± 1 °C και σχετική υγρασία 90%) για χρονικό διάστημα 6 μηνών. Επίσης σκοπός της εργασίας ήταν να προσδιοριστεί η επίδραση της εφαρμογής σταθερής ατμόσφαιρας όζοντος 300 ppb και της τοποθέτησης των καρπών σε σακκούλα τύπου Xtend στον ρυθμό απομείωσης των υπολειμμάτων στους καρπούς ροδιών της ποικιλίας Hicaz κατά την διάρκεια της ψυχοσυντήρησής τους.

2. Υλικά και μέθοδοι

2.1. Δειγματοληψία και μεταχειρίσεις που δέχθηκαν οι καρποί.

Οι καρποί μήλων Granny Smith που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα λήφθηκαν από μηλέωνα στην περιοχή της Αγίας Πηλίου στις 23 Οκτωβρίου 2014. Τα κόκκινα μήλα Starking συλλέχθηκαν από μηλέωνα στην Ζαγορά Πηλίου στις 28 Σεπτεμβρίου 2014.

Οι καρποί κάθε ποικιλίας χωρίστηκαν αρχικά σε δύο ομάδες, η πρώτη ομάδα μήλων εμβαπτίσθηκε στο μυκητοκτόνο Bellis WG (25,2% boscalid / 12,8% pyraclostrobin) και η δεύτερη ομάδα εμβαπτίσθηκε στο μυκητοκτόνο Switch WG (25% fludioxonil / 37,5% cyprodinil). Για την εφαρμογή του σκευάσματος Bellis διαλύθηκαν 8 g σκευάσματος και 2 mL Tween-20 σε 15 L νερού και τα μήλα παρέμειναν βυθισμένα στο διάλυμα αυτό για 2 min. Έπειτα τα μήλα αφέθηκαν για μισή ώρα εκτεθειμένα στην ηλιακή ακτινοβολία ώστε να στεγνώσουν. Για το σκεύασμα Switch ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με μόνη διαφορά ότι στα 15 L νερού διαλύθηκαν 15 g σκευάσματος.

Τα ρόδια που χρησιμοποιήθηκαν ανήκαν στην ποικιλία Hicaz και συλλέχθηκαν από το αγρόκτημα του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Τα ρόδια εμβαπτίσθηκαν σε διάλυμα του μυκητοκτόνου σκευάσματος Bellis WG (25,2% boscalid / 12,8% pyraclostrobin). Για την εφαρμογή του μυκητοκτόνου σκευάσματος Bellis στα ροδιών ακολουθήθηκε η διαδικασία όπως περιγράφεται στους καρπούς των μήλων.

2.1.1. Μεταχειρίσεις μήλων

Οι μεταχειρίσεις που δέχθηκαν οι καρποί μήλων, των ποικιλιών Granny Smith και Starking Delicious ήταν οι παρακάτω:

- **MCP + O₃**: Μετά τη συλλογή των καρπών και την εμβάπτισή τους στο διάλυμα των μυκητοκτόνων, εφαρμόσθηκε σε εμπορικό θάλαμο η χημική ουσία 1-MCP και στη συνέχεια οι καρποί τοποθετήθηκαν σε θάλαμο ψυχοσυντήρησης (0–1 °C). Η ατμόσφαιρα του θαλάμου τροποποιούταν με την προσθήκη όζοντος. Η συγκέντρωση του όζοντος παρέμενε

σταθερή στα 300 ppb, σε όλη τη διάρκεια της ψυχροσυντήρησης των καρπών.

- **MCP**: Στους καρπούς της μεταχείρισης αυτής εφαρμόστηκε η ουσία 1-MCP μετά τη συγκομιδή και την εμβάπτισή τους στο διάλυμα των μυκητοκτόνων και ακολούθως οδηγήθηκαν σε θάλαμο ψυχροσυντήρησης με σταθερή θερμοκρασία 0 – 1 °C.
- **O₃**: Οι καρποί της μεταχείρισης αυτής μετά την εμβάπτισή τους στο διάλυμα των μυκητοκτόνων οδηγήθηκαν σε θάλαμο ψυχροσυντήρησης σταθερής θερμοκρασίας 0-1 °C, η ατμόσφαιρα του οποίου τροποποιούταν με την προσθήκη όζοντος. Η συγκέντρωση του όζοντος παρέμενε σταθερή στα 300 ppb, σε όλη τη διάρκεια της ψυχροσυντήρησης των καρπών.
- **Μάρτυρας**: Οι καρποί της μεταχείρισης αυτής τοποθετήθηκαν μετά τη συγκομιδή και την εμβάπτισή τους στο διάλυμα των μυκητοκτόνων σε θάλαμο ψυχροσυντήρησης θερμοκρασίας 01 °C.

2.1.2. Μεταχειρίσεις ροδιών

Οι καρποί των ροδιών δέχθηκαν τις παρακάτω μεταχειρίσεις:

- **Xtend**: Οι καρποί τοποθετήθηκαν σε σακούλα τύπου Xtend και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε θάλαμο ψυχροσυντήρησης σταθερής θερμοκρασίας 5±1 °C.
- **Όζον**: Οι καρποί της μεταχείρισης αυτής μετά την εμβάπτισή τους στο διάλυμα των μυκητοκτόνων οδηγήθηκαν σε θάλαμο ψυχροσυντήρησης σταθερής θερμοκρασίας 5±1°C, η ατμόσφαιρα του οποίου τροποποιούταν με την προσθήκη όζοντος. Η συγκέντρωση του όζοντος παρέμενε σταθερή στα 300 ppb, σε όλη τη διάρκεια της ψυχροσυντήρησης των καρπών.
- **Μάρτυρας**: Οι καρποί της μεταχείρισης αυτής τοποθετήθηκαν μετά τη συγκομιδή και την εμβάπτισή τους στο διάλυμα του μυκητοκτόνου, σε θάλαμο ψυχροσυντήρησης σταθερής θερμοκρασίας 5±1 °C.

2.2. Μετρήσεις ποιοτικών χαρακτηριστικών των μήλων

2.2.1. Προσδιορισμός χρώματος φλοιού

Για τον προσδιορισμό του χρώματος του φλοιού των μήλων χρησιμοποιήθηκε χρωματόμετρο της εταιρίας Minolta (μοντέλο CR-400). Ο προσδιορισμός του χρώματος του κάθε καρπού γινόταν με τη χρήση των παραμέτρων L^* , a^* και b^* μετά από τέσσερις διαδοχικές μετρήσεις στην περιφέρεια του καρπού και καταγραφόταν ο μέσος όρος που προέκυπτε για καθεμία από τις τρεις παραμέτρους. Για να εκφρασθεί το πραγματικό χρώμα έπρεπε να χρησιμοποιηθούν οι παράμετροι a^* και b^* σε κατάλληλες εξισώσεις ώστε να υπολογισθούν οι παράμετροι C^* και Hue (h°).

Η παράμετρος L^* μπορεί να λάβει τιμές από 0 μέχρι 100, με την τιμή $L^*=0$ να εκφράζει το μαύρο χρώμα και την τιμή $L^*=100$ το λευκό. Γενικότερα, θα μπορούσε κάποιος να πει ότι όσο υψηλότερες τιμές λαμβάνει η παράμετρος L^* , τόσο πιο φωτεινό - ανοικτό είναι το χρώμα του καρπού.

Οι άξονες των παραμέτρων a^* και b^* είναι κάθετοι μεταξύ τους και ορίζουν ένα επίπεδο που τέμνεται κάθετα από τον άξονα L^* . Οι τιμές των παραμέτρων a^* και b^* ορίζουν το χρώμα των καρπών και όταν λαμβάνουν μηδενικές τιμές τότε η επιφάνεια ορίζεται ως άχρωμη. Επιπλέον, όταν η παράμετρος a^* λαμβάνει θετικές και υψηλές τιμές το χρώμα γίνεται πιο κόκκινο, ενώ όταν η παράμετρος a^* παίρνει αρνητικές τιμές το χρώμα γίνεται περισσότερο πράσινο-μπλε όσο η απόλυτη τιμή του a^* μεγαλώνει. Το μετρήσιμο χρώμα C^* υπολογίζεται συναρτήσει των τιμών που λαμβάνουν οι παράμετροι a^* και b^* από τον τύπο $C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$ και, όσο μεγαλύτερες τιμές λαμβάνει η παράμετρος C^* , τόσο πιο καθαρό χρώμα έχει ο καρπός. Οι τιμές της απόχρωσης Hue (h°), λαμβάνονται αφού τοποθετήσουμε τις τιμές b^* και a^* σε κατάλληλη εξίσωση. Όταν οι τιμές της παραμέτρου Hue (h°) βρίσκονται κοντά στο μηδέν, η απόχρωση αντιστοιχεί στο κόκκινο, όταν βρίσκονται κοντά στις 90° αντιστοιχεί στο κίτρινο, όταν το Hue (h°) λαμβάνει τιμές κοντά στις 180° αντιστοιχεί στο πράσινο και όταν βρίσκεται γύρω στις 270° τότε η απόχρωση αντιστοιχεί στο μπλε. Σε συνδυασμό, οι τιμές των παραμέτρων C^* και h° δίνουν το ακριβές - πραγματικό χρώμα των καρπών (McGuire, 1992).

2.2.2. Προσδιορισμός σκληρότητας σάρκας

Για τον προσδιορισμό της σκληρότητας της σάρκας των μήλων χρησιμοποιήθηκε ψηφιακό πενετρόμετρο της εταιρείας Turoni Srl, Fruit Firmness Tester, στο οποίο είχε τοποθετηθεί έμβολο επιφάνειας 0,95 cm². Σε κάθε καρπό γίνονταν δύο μετρήσεις σκληρότητας, στον ισημερινό του καρπού, αφού ο φλοιός είχε αφαιρεθεί. Η τελική τιμή της σκληρότητας για κάθε καρπό προέκυπτε από το μέσο όρο των δύο μετρήσεων.

2.2.3. Προσδιορισμός ολικών διαλυτών στερεών

Με τη χρήση ενός οικιακού αποχυμωτή λαμβάνονταν ο χυμός των δειγμάτων, αφού είχαν αφαιρεθεί τα σπέρματα που ίσως υπήρχαν στο δείγμα. Ο προσδιορισμός των διαλυτών στερεών γινόταν με την απόθεση ορισμένων σταγόνων στην ειδική θέση του φορητού ψηφιακού διαθλασίμετρου (Pocket Refractometer Pal-1 της εταιρείας Atago Inc, Japan) και η τιμή που εμφανιζόταν μετά τη μέτρηση ήταν σε βαθμούς Brix.

2.2.4. Προσδιορισμός της οξύτητας των μήλων

Σε ένα ποτήρι ζέσεως τοποθετούταν 2 g χυμού και 18 g απιονισμένου νερού. Για τη μέτρηση του pH χρησιμοποιήθηκε ψηφιακό πεχάμετρο της εταιρείας Hama, μοντέλο HI 9024. Για τον προσδιορισμό της οξύτητας, γινόταν τιτλοδότηση του δείγματος με 0,1 N NaOH, μέχρι το pH του δείγματος να φθάσει το 8,2 και σημειώναμε τα mL NaOH που είχαν καταναλωθεί. Έπειτα με τη χρήση κατάλληλου τύπου ($6,7 \times \text{mL NaOH} / 50$) εκφραζόταν η οξύτητα του χυμού των καρπών ως γραμμάρια μηλικού οξέως / 100 g χυμού.

2.3. Προετοιμασία δειγμάτων για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων

Τα δύο αδιατάρακτα (από τη μέτρηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών) τεταρτημόρια του κάθε καρπού πολτοποιούταν σε οικιακό μπλέντερ και τοποθετούταν σε σακουλάκι όπου καταγράφονταν τα πλήρη στοιχεία του δείγματος (Εικ. 8). Έπειτα, τα δείγματα τοποθετούνταν σε συνθήκες βαθιάς κατάψυξης μέχρι την εκχύλισή τους.

2.3.1. Εκχύλιση δειγμάτων που προέρχονται από καρπούς ροδιών και μήλων

Για κάθε δείγμα ζυγίζονταν 5 γραμμάρια πολτοποιημένου ιστού και τοποθετούταν σε σωλήνα φυγοκέντρου όπου προσθέτονταν 15 mL μίγματος οξικού αιθυλεστέρα με εξάνιο σε αναλογία 1 προς 1 (ETAC / HX - 1/1). Στη συνέχεια, γινόταν ομογενοποίηση σε συσκευή Ultra -Turrax για 1 λεπτό, ώστε να κατανεμηθούν τα υπολείμματα των δραστικών ουσιών από τον ιστό στο σύστημα διαλυτών (Εικ. 9). Έπειτα, τα δείγματα φυγοκεντρούνταν για 5 min σε 4000 rpm, παραλαμβάνονταν 6 mL από το υπερκείμενο και τοποθετούνταν σε φιάλη περιστροφικού εξατμιστήρα που λειτουργούσε σε συνθήκες κενού (Εικ. 10 και 11). Η παραλαβή του ξηρού δείγματος γινόταν με 1 mL διαλύματος μεθανόλης – νερού σε αναλογία 7 προς 3 (MeOH / H₂O, 7/3). Για την παραλαβή της μεγαλύτερης δυνατής ποσότητας από τα τοιχώματα της σφαιρικής φιάλης του περιστροφικού εξατμιστήρα, η φιάλη τοποθετούταν σε λουτρό υπερήχων για μικρό χρονικό διάστημα αφού πρώτα είχε σφραγισθεί, ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι απώλειες διαλυτών. Έπειτα, το δείγμα διηθούνταν σε φίλτρο πορώδους 0,45 μm εφαρμόζοντας θετική πίεση με τη χρήση ειδικής σύριγγας. Τέλος, τα τελικά εκχυλίσματα τοποθετούταν σε φιαλίδια των 2 mL και αποθηκεύονταν σε συνθήκες κατάψυξης μέχρι την ανάλυσή τους.



Εικόνα 8. Δείγματα τεμαχισμένων ιστών μήλων.



Εικόνα 9. Συσκευή Ultra – Turrax.



Εικόνα 10: Φυγόκεντρος.



Εικόνα 11: Περιστροφικός εξατμιστήρας.

2.4. Χρωματογραφική ανάλυση

Για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των δραστικών ουσιών boscalid, pyraclostrobin, cyprodinil και fludioxonil χρησιμοποιήθηκε σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC), τύπου Hewlett – Packard 1100 Series, με ανιχνευτή υπεριώδους (UV). Στο χρωματογραφικό σύστημα εγχύονταν μέσω βρόχου 20 μ L δείγματος (Εικ. 12 και 13). Ο διαχωρισμός των ενώσεων πραγματοποιήθηκε σε στήλη τύπου C18 (HP-5 (NovaPak - Waters) διαστάσεων 150 x 3,9 mm. Η καταγραφή και επεξεργασία του χρωματογραφικού σήματος έγινε σε Η/Υ με το πρόγραμμα ChemStation.

Οι συνθήκες λειτουργίας του οργάνου ήταν οι ακόλουθες:

Κινητή φάση Α: μεθανόλη 50% + ακετονιτρίλιο 50%

Κινητή φάση Β: μεθανόλη 45% + νερό 55%

Προγραμματισμός ροής:

0 - 3 min → A/B = 0/100

4 - 7 min → A/B = 20/80

10 - 16 min → A/B = 40/60

18 - 25 min → A/B = 80/20

28 - 31 min → A/B = 0/100

Ροή κινητής φάσης: 1 mL/min

Θερμοκρασία στήλης: 40 °C

Μήκος κύματος: 270 nm

Ο συνολικός χρόνος του χρωματογραφικού προγράμματος της ανάλυσης ήταν 31 min.



Εικόνα 12. Τελικά εκχυλίσματα για εισαγωγή στο χρωματογραφικό σύστημα.



Εικόνα 13. Χρωματογραφικό σύστημα HPLC με ανιχνευτή UV-VIS.

2.4.1. Ποιοτική ανάλυση των υπολειμμάτων

Η ποιοτική ανάλυση βασίζεται στο χρόνο κατακράτησης, που είναι χαρακτηριστικός της κάθε ουσίας καθώς εξέρχεται από τη στήλη σε συγκεκριμένο χρόνο για κάθε χρωματογραφικό σύστημα. Η ταυτοποίηση της κάθε ουσίας έγινε με βάση το χρόνο κατακράτησης της και το χρόνο κατακράτησης των πρότυπων ουσιών υπό τις ίδιες χρωματογραφικές συνθήκες. Τα πρότυπα διαλύματα εγχύονταν στο χρωματογραφικό σύστημα στην αρχή και στο τέλος κάθε ημέρας που χρησιμοποιούνταν ο χρωματογράφος και καταγράφονταν οι χρόνοι κατακράτησης κάθε δραστικής ουσίας (Πίν. 7).

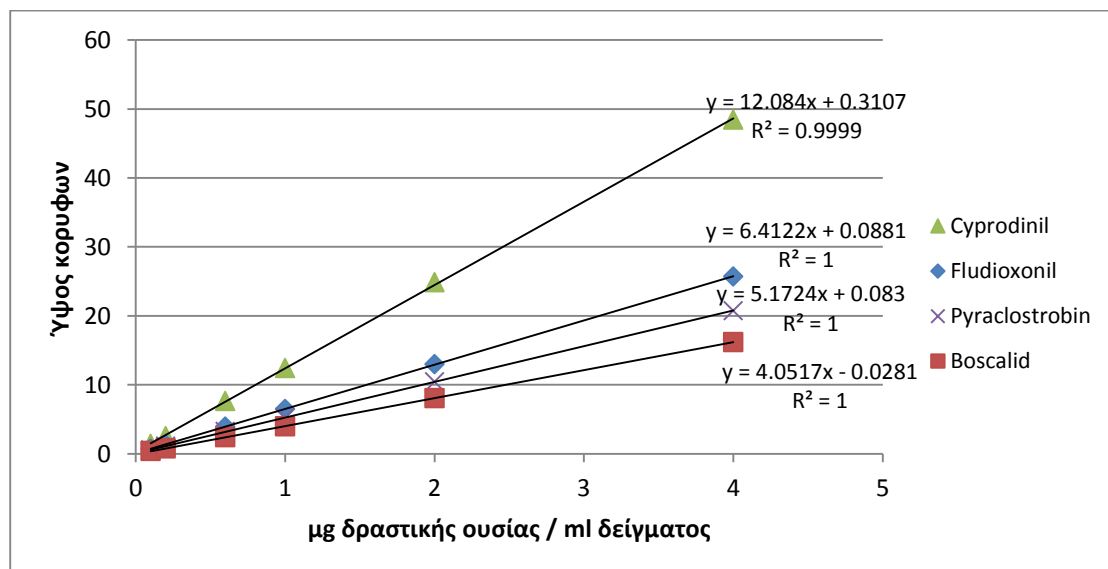
Πίνακας 7. Χρόνος κατακράτησης σε λεπτά της ώρας (min) των τεσσάρων δραστικών ουσιών.

Δραστική ουσία	Fludioxonil	Boscalid	Cyprodinil	Pyraclostrobin
Χρόνος κατακράτησης	11,284	11,702	14,974	16,824

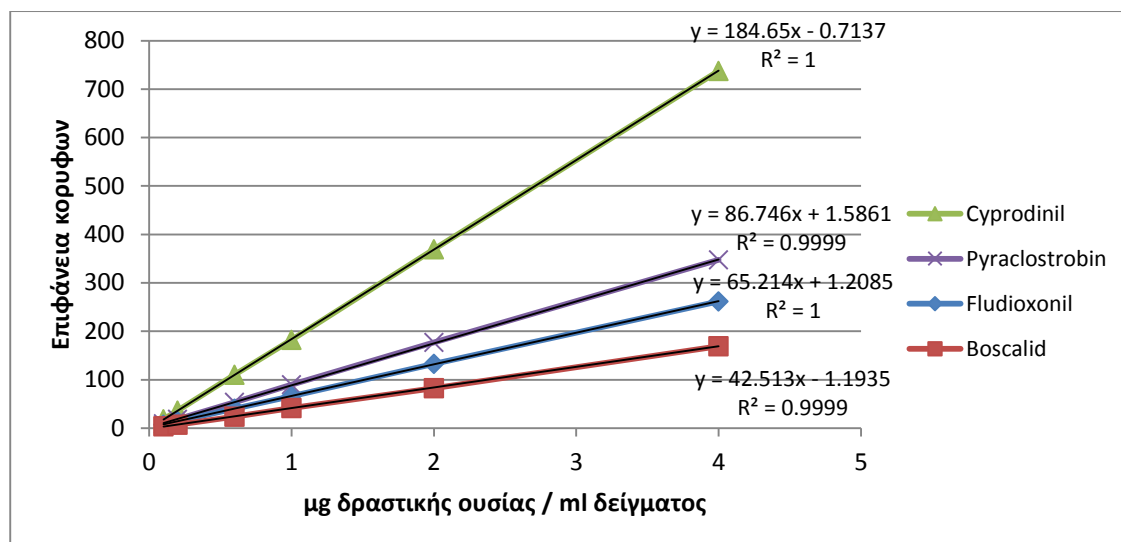
2.4.2. Ποσοτική ανάλυση των υπολειμμάτων

Ο ποσοτικός προσδιορισμός της κάθε δραστικής ουσίας στα δείγματα των μήλων έγινε με την τεχνική του εξωτερικού προτύπου, με τη χρήση καμπύλης αναφοράς. Για την εκτίμηση της παρουσίας άλλων χρωματογραφικών κορυφών που παρεμπόδιζαν την ποσοτικοποίηση, έγινε εκχύλιση δείγματος μήλου στο οποίο δεν υπήρχαν υπολείμματα των δραστικών ουσιών των σκευασμάτων Bellis και Switch και διαπιστώθηκε η απουσία κορυφών στους χρόνους κατακράτησης των δραστικών ουσιών στόχων της μελέτης.

Για την κατασκευή των προτύπων καμπυλών χρησιμοποιήθηκαν υψηλής καθαρότητας πρότυπες ουσίες. Από μητρικά διαλύματα (1000 µg/ml σε MeOH), μετά από διαδοχικές αραιώσεις παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα εργασίας, σε συγκεντρώσεις που κάλυπταν όλο το φάσμα των συγκεντρώσεων στα προς ανάλυση δείγματα. Η απόκριση του ανιχνευτή στη ζώνη συγκεντρώσεων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν γραμμική, με R^2 από 0,999 έως 1. Η ποσοτικοποίηση μπορούσε να γίνει είτε με το ύψος ή με το εμβαδόν των χρωματογραφικών κορυφών χωρίς να επηρεάζεται ουσιαστικά η ακρίβεια προσδιορισμού της συγκέντρωσης των δραστικών ουσιών (Διαγ. 3 και 4).



Διάγραμμα 3. Πρότυπες καμπύλες των δραστικών ουσιών με βάση το ύψος των κορυφών.



Διάγραμμα 4. Πρότυπες καμπύλες των δραστικών ουσιών με βάση την επιφάνεια των κορυφών.

2.5. Στατιστική επεξεργασία

Για την παρουσίαση και στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα προγράμματα IBM SPSS Statistics 21 και Microsoft Office Excel 2007. Η στατιστική ανάλυση περιελάμβανε ανάλυση παραλλακτικότητας, υπολογισμό ελάχιστων σημαντικών διαφορών και εκτέλεση του κριτηρίου Duncan. Οι στατιστικά σημαντικές διαφορές που αναφέρονται στα αποτελέσματα είναι για επίπεδο 5% ($p=0,05$).

3. Αποτελέσματα

3.1. Ποιοτικά χαρακτηριστικά μήλων

3.1.1.1 Συνεκτικότητα της σάρκας των μήλων

Πίνακας 8. Συνεκτικότητα σάρκας των μήλων της ποικιλίας Granny Smith.

		Granny Smith – Συνεκτικότητα (N/cm ²)					
		MCP + O ₃			MCP		
		M.O	S.D	R.S.D	M.O	S.D	R.S.D
0 Ημέρες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	-	-	-	-	-	-
2 Μήνες	Bellis	85,0	5,5	6,5	-	-	-
	Switch	83,8	11,0	13,2	-	-	-
4 Μήνες	Bellis	83,3	5,2	6,2	-	-	-
	Switch	89,5	8,2	9,2	-	-	-
6 Μήνες	Bellis	80,1	17,0	21,2	79,6	11,0	13,8
	Switch	78,9	9,2	11,6	86,2	10,3	12,0
		O ₃			Μάρτυρας		
0 Ημέρες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	-	-	-	-	-	-
2 Μήνες	Bellis	70,6	11,8	16,7	-	-	-
	Switch	66,9	7,3	10,9	-	-	-
4 Μήνες	Bellis	67,5	8,9	13,1	70,8	9,7	13,6
	Switch	65,1	8,8	13,5	63,4	10,1	15,9
6 Μήνες	Bellis	58,6	18,8	32,1	56,0	9,7	17,3
	Switch	52,6	5,7	10,7	52,2	8,5	16,3

Πίνακας 9. Συνεκτικότητα σάρκας των μήλων της ποικιλίας Starking Delicious.

		Starking Delicious - Συνεκτικότητα (N/cm ²)					
		MCP + O ₃			MCP		
		M.O	S.D	R.S.D	M.O	S.D	R.S.D
0 Ημέρες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	-	-	-	-	-	-
2 Μήνες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	65,3	13,7	21,0	-	-	-
4 Μήνες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	66,6	6,6	9,9	-	-	-
6 Μήνες	Bellis	57,8	11,9	20,6	54,0	16,1	29,9
	Switch	60,1	11,9	19,8	53,5	7,9	14,7
		O ₃			Μάρτυρας		
0 Ημέρες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	-	-	-	-	-	-
2 Μήνες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	48,4	7,6	15,8	-	-	-
4 Μήνες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	51,0	9,5	18,7	-	-	-
6 Μήνες	Bellis	45,5	6,4	14,1	45,4	6,5	14,3
	Switch	44,5	4,6	10,3	45,3	6,6	14,6

Πίνακας 10. Ελάχιστες σημαντικές διαφορές για τους μέσους όρους της συνεκτικότητας σάρκας των μήλων.

Συνεκτικότητα σάρκας (N/cm ²)		Granny Smith		Starking Delicious	
2 Μήνες		76,6a		58,0a	
4 Μήνες		73,2a		58,8a	
6 Μήνες		68,0b		51,3b	
Ε.Σ.Δ	0,05	3,77	***	4,98	**
	0,01	4,99		6,60	
	0,001	6,45		8,58	
Bellis		72,4		51,3	
Switch		70,9		54,6	
Ε.Σ.Δ	0,05	3,08	N.S	4,07	N.S
	0,01	4,08		5,39	
	0,001	5,26		6,98	
MCP + O₃		83,4a		62,0a	
MCP		82,9a		54,1b	
O₃		63,6b		47,7c	
Μάρτυρας		60,6b		47,5c	
Ε.Σ.Δ	0,05	4,36	***	5,75	***
	0,01	5,77		7,62	
	0,001	7,45		9,87	

Από τους Πίνακες 8, 9 και 10 παρατηρούμε ότι η συνεκτικότητα της σάρκας και των δύο ποικιλιών παρουσιάζεται σημαντικά μειωμένη μετά τους 6 μήνες ψυχοσυντήρησης. Επίσης, στατιστικά σημαντικές διαφορές εμφανίζονται ανάμεσα στις μετασυλλεκτικές μεταχειρίσεις της κάθε ποικιλίας. Πιο συγκεκριμένα, στα μήλα της ποικιλίας Granny Smith, οι μεταχειρίσεις (MCP + O₃) και (MCP) εμφανίζουν σημαντικά υψηλότερη συνεκτικότητα σάρκας από τις μεταχειρίσεις (O₃) και (Μάρτυρας). Παρόμοια εικόνα εμφανίζουν και τα μήλα της ποικιλίας Starking Delicious, όπου οι μεγαλύτερες τιμές συνεκτικότητας εμφανίζονται στη μεταχείριση (MCP + O₃) και σημαντικά μικρότερες τιμές συνεκτικότητας σάρκας απαντώνται στις μεταχειρίσεις (O₃) και (Μάρτυρας).

3.1.1.2. Διαλυτά στερεά συστατικά (%)

Πίνακας 11. Διαλυτά στερεά συστατικά για τα μήλα της ποικιλίας Granny Smith

		Granny Smith - Διαλυτά στερεά συστατικά (%)					
		MCP + O ₃			MCP		
		M.O	S.D	R.S.D	M.O	S.D	R.S.D
0 Ημέρες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	-	-	-	-	-	-
2 Μήνες	Bellis	14,3	1,3	8,9	-	-	-
	Switch	13,5	1,0	7,5	-	-	-
4 Μήνες	Bellis	13,5	0,8	6,3	-	-	-
	Switch	13,7	0,9	6,4	-	-	-
6 Μήνες	Bellis	13,9	0,9	6,7	13,8	0,7	5,4
	Switch	13,3	0,8	5,8	13,8	1,3	9,2
		O ₃			Μάρτυρας		
0 Ημέρες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	-	-	-	-	-	-
2 Μήνες	Bellis	13,5	1,0	7,5	-	-	-
	Switch	14,0	1,2	8,4	-	-	-
4 Μήνες	Bellis	14,3	1,1	7,7	14,8	0,8	5,5
	Switch	13,4	0,9	7,1	13,6	1,6	11,5
6 Μήνες	Bellis	14,5	1,0	6,7	13,0	0,4	3,2
	Switch	12,5	1,0	7,9	12,9	0,8	6,3

Πίνακας 12. Διαλυτά στερεά συστατικά για τα μήλα της ποικιλίας Starking Delicious

		Starking Delicious - Διαλυτά στερεά συστατικά (%)					
		MCP + O ₃			MCP		
		M.O	S.D	R.S.D	M.O	S.D	R.S.D
0 Ημέρες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	-	-	-	-	-	-
2 Μήνες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	15,6	0,8	5,0	-	-	-
4 Μήνες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	16,5	0,2	1,5	-	-	-
6 Μήνες	Bellis	16,6	0,6	3,6	17,4	0,6	3,2
	Switch	17,0	0,6	3,4	16,2	1,5	9,1
		O ₃			Μάρτυρας		
0 Ημέρες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	-	-	-	-	-	-
2 Μήνες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	17,2	0,4	2,5	-	-	-
4 Μήνες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	16,6	1,5	9,8	-	-	-
6 Μήνες	Bellis	16,7	0,6	3,7	16,8	0,3	2,1
	Switch	17,5	0,7	4,1	16,5	0,7	4,3

Πίνακας 13. Ελάχιστες σημαντικές διαφορές για τους μέσους όρους των διαλυτών στερεών συστατικών.

Διαλυτά Στερεά Συστατικά (%)		Granny Smith		Starking Delicious	
2 Μήνες		13,9		16,4	
4 Μήνες		13,9		16,6	
6 Μήνες		13,5		16,8	
Ε.Σ.Δ	0,05	0,44	N.S	0,38	N.S
	0,01	0,55		0,47	
	0,001	0,71		0,61	
Bellis		13,8		16,8	
Switch		13,5		16,6	
Ε.Σ.Δ	0,05	0,36	N.S	0,29	N.S
	0,01	0,45		0,39	
	0,001	0,58		0,50	
MCP + O₃		13,7		16,4	
MCP		13,8		16,8	
O₃		13,7		16,7	
Μάρτυρας		13,6		16,7	
Ε.Σ.Δ	0,05	0,48	N.S	0,41	N.S
	0,01	0,64		0,55	
	0,001	0,82		0,71	

Από τους Πίνακες 11, 12 και 13 παρατηρούμε ότι και στις δύο ποικιλίες μήλων ο χρόνος ψυχοσυντήρησης, το μυκητοκτόνο σκεύασμα (Bellis ή Switch) και οι μεταχειρίσεις που δέχθηκαν οι καρποί δεν επηρέασαν σημαντικά τα διαλυτά στερεά συστατικά του χυμού των μήλων.

3.1.1.3. Οξύτητα του χυμού των μήλων

Πίνακας 14. Οξύτητα (g μηλικού οξέως / 100 g χυμού) των μήλων της ποικιλίας Granny Smith.

		Granny Smith - Οξύτητα (g μηλ. Οξ. / 100 g χυμού)					
		MCP + O ₃			MCP		
		M.O	S.D	R.S.D	M.O	S.D	R.S.D
0 Ημέρες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	-	-	-	-	-	-
2 Μήνες	Bellis	0,67	0,05	6,7	-	-	-
	Switch	0,66	0,06	9,8	-	-	-
4 Μήνες	Bellis	0,66	0,10	15,1	-	-	-
	Switch	0,58	0,08	13,7	-	-	-
6 Μήνες	Bellis	0,54	0,10	17,7	0,56	0,09	16,3
	Switch	0,57	0,06	10,3	0,57	0,06	11,2
		O ₃			Μάρτυρας		
0 Ημέρες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	-	-	-	-	-	-
2 Μήνες	Bellis	0,56	0,06	10,1	-	-	-
	Switch	0,56	0,05	9,8	-	-	-
4 Μήνες	Bellis	0,54	0,06	11,1	0,50	0,07	13,2
	Switch	0,52	0,06	12,4	0,56	0,13	23,8
6 Μήνες	Bellis	0,41	0,05	12,9	0,42	0,05	12,8
	Switch	0,42	0,05	11,3	0,46	0,08	16,7

Πίνακας 15. Οξύτητα (g μηλικού οξέως / 100 g χυμού) των μήλων της ποικιλίας Starking Delicious.

		Starking Delicious - Οξύτητα (g μηλ. Οξ. / 100 g χυμού)					
		MCP + O ₃			MCP		
		M.O	S.D	R.S.D	M.O	S.D	R.S.D
0 Ημέρες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	-	-	-	-	-	-
2 Μήνες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	0,23	0,02	7,4	-	-	-
4 Μήνες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	0,21	0,02	8,6	-	-	-
6 Μήνες	Bellis	0,18	0,02	10,8	0,16	0,04	22,3
	Switch	0,18	0,02	10,5	0,21	0,03	15,3
		O ₃			Μάρτυρας		
0 Ημέρες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	-	-	-	-	-	-
2 Μήνες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	0,22	0,02	10,88	-	-	-
4 Μήνες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	0,17	0,03	16,33	-	-	-
6 Μήνες	Bellis	0,19	0,02	10,19	0,19	0,02	10,19
	Switch	0,12	0,02	15,75	0,16	0,02	12,37

Πίνακας 16. Ελάχιστες σημαντικές διαφορές των μέσων όρων της οξύτητας του χυμού των μήλων για τις διάφορες μεταχειρίσεις.

Οξύτητα		Granny Smith		Starking Delicious	
2 Μήνες		0,61a		0,22a	
4 Μήνες		0,56b		0,19b	
6 Μήνες		0,49c		0,17c	
Ε.Σ.Δ	0,05	0,029	***	0,017	***
	0,01	0,039		0,022	
	0,001	0,050		0,029	
Bellis		0,54		0,18	
Switch		0,54		0,19	
Ε.Σ.Δ	0,05	0,024	N.S	0,014	N.S
	0,01	0,032		0,018	
	0,001	0,041		0,024	
MCP + O₃		0,61a		0,20a	
MCP		0,56b		0,18ab	
O₃		0,50c		0,17b	
Μάρτυρας		0,48c		0,17b	
Ε.Σ.Δ	0,05	0,034	***	0,019	**
	0,01	0,045		0,026	
	0,001	0,058		0,033	

Από τους Πίνακες 14, 15 και 16 παρατηρούμε ότι η οξύτητα του χυμού των μήλων μειώθηκε σημαντικά με την πάροδο του χρόνου ψυχοσυντήρησης, τόσο στα μήλα της ποικιλίας Granny Smith όσο και στα μήλα της ποικιλίας Starking Delicious. Αντίθετα, τα διαφορετικά μυκητοκτόνα σκευάσματα δεν επηρέασαν σημαντικά την οξύτητα του χυμού των μήλων. Τέλος, οι μετασυλλεκτικές μεταχειρίσεις επηρέασαν σημαντικά την οξύτητα και των δύο ποικιλιών. Πιο συγκεκριμένα, τόσο στην ποικιλία Granny Smith όσο και στην ποικιλία Starking Delicious η μεταχείριση (MCP + O₃) παρουσίασε τις υψηλότερες τιμές οξύτητας και οι χαμηλότερες τιμές οξύτητας εμφανίσθηκαν στις μεταχειρίσεις (O₃) και (Μάρτυρας).

3.1.1.4. Παράμετρος L*, του χρώματος της επιδερμίδας των μήλων

Πίνακας 17. Τιμές της παραμέτρου L* για τα μήλα της ποικιλίας Granny Smith.

		Granny Smith (L*)					
		MCP + O ₃			MCP		
		M.O	S.D	R.S.D	M.O	S.D	R.S.D
0 Ημέρες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	-	-	-	-	-	-
2 Μήνες	Bellis	64,3	3,3	5,1	-	-	-
	Switch	64,6	2,0	3,1	-	-	-
4 Μήνες	Bellis	64,3	1,6	2,5	-	-	-
	Switch	64,9	1,5	2,3	-	-	-
6 Μήνες	Bellis	65,4	1,9	2,8	64,3	2,2	3,5
	Switch	63,7	1,9	3,0	64,5	1,4	2,1
		O ₃			Μάρτυρας		
0 Ημέρες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	-	-	-	-	-	-
2 Μήνες	Bellis	63,6	3,2	5,1	-	-	-
	Switch	63,8	2,9	4,6	-	-	-
4 Μήνες	Bellis	62,7	1,7	2,7	63,6	1,8	2,8
	Switch	63,0	2,2	3,6	63,2	2,4	3,8
6 Μήνες	Bellis	63,6	1,4	2,2	62,9	3,2	5,1
	Switch	59,8	3,8	6,4	64,1	1,2	1,8

Πίνακας 18. Τιμές της παραμέτρου L* για τα μήλα της ποικιλίας Starking Delicious.

		Starking Delicious (L*)					
		MCP + O ₃			MCP		
		M.O	S.D	R.S.D	M.O	S.D	R.S.D
0 Ημέρες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	-	-	-	-	-	-
2 Μήνες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	34,2	2,2	6,3	-	-	-
4 Μήνες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	34,2	4,3	12,5	-	-	-
6 Μήνες	Bellis	34,3	2,8	8,1	37,2	3,7	9,8
	Switch	32,7	3,7	11,5	38,3	6,1	16,1
		O ₃			Μάρτυρας		
0 Ημέρες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	-	-	-	-	-	-
2 Μήνες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	35,1	4,9	13,9	-	-	-
4 Μήνες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	37,8	2,9	7,8	-	-	-
6 Μήνες	Bellis	33,0	2,4	7,3	32,5	4,3	13,1
	Switch	36,0	5,7	15,8	36,5	3,5	9,5

Πίνακας 19. Ελάχιστες σημαντικές διαφορές των μέσων όρων της παραμέτρου L*, για τις διάφορες μεταχειρίσεις.

L*		Granny Smith		Starking Delicious	
2 Μήνες		64,1		34,6	
4 Μήνες		63,6		36,0	
6 Μήνες		63,5		35,1	
Ε.Σ.Δ	0,05	0,96	N.S	2,19	N.S
	0,01	1,21		2,91	
	0,001	1,64		3,62	
Bellis		63,9		34,3	
Switch		63,5		35,6	
Ε.Σ.Δ	0,05	0,79	N.S	1,79	N.S
	0,01	1,04		2,35	
	0,001	1,35		3,05	
MCP + O₃		64,5a		33,8b	
MCP		64,4a		37,8a	
O₃		62,7b		35,5ab	
Μάρτυρας		63,5ab		34,5b	
Ε.Σ.Δ	0,05	1,22	**	2,53	**
	0,01	1,48		3,36	
	0,001	1,92		4,35	

Από τους Πίνακες 17, 18 και 19 παρατηρούμε ότι οι παράγοντες χρόνος ψυχορσυντήρησης και μυκητοκτόνο σκεύασμα δεν επηρέασαν σημαντικά την παράμετρο L* και στις δύο ποικιλίες μήλων που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα. Αντίθετα, ανάμεσα στις μετασυλλεκτικές μεταχειρίσεις βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές. Πιο συγκεκριμένα, στα μήλα της ποικιλίας Granny Smith υψηλότερες τιμές της παραμέτρου L* σημειώθηκαν στις μεταχειρίσεις (MCP + O₃) και (MCP), ενώ η χαμηλότερη τιμή παρατηρήθηκε στη μεταχείριση όπου περιελάμβανε αποκλειστικά την εφαρμογή χαμηλών θερμοκρασιών (Μάρτυρας). Στα μήλα της ποικιλίας Starking Delicious χαμηλότερες τιμές της παραμέτρου L* σημειώθηκαν στις μεταχειρίσεις (MCP + O₃) και (Μάρτυρας), ενώ στη μεταχείριση (MCP) η παράμετρος L* παρουσίασε την υψηλότερη τιμή.

3.1.1.5. Παράμετρος C*, του χρώματος της επιδερμίδας των μήλων

Πίνακας 20. Τιμές της παραμέτρου C* για τα μήλα της ποικιλίας Granny Smith.

		Granny Smith (C*)					
		MCP + O ₃			MCP		
		M.O	S.D	R.S.D	M.O	S.D	R.S.D
0 Ημέρες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	-	-	-	-	-	-
2 Μήνες	Bellis	45,5	0,7	1,6	-	-	-
	Switch	44,3	1,2	3,0	-	-	-
4 Μήνες	Bellis	44,1	2,0	4,5	-	-	-
	Switch	44,6	1,8	4,0	-	-	-
6 Μήνες	Bellis	46,1	1,0	2,1	44,9	1,7	3,7
	Switch	45,5	1,8	3,9	45,6	2,2	4,8
		O ₃			Μάρτυρας		
0 Ημέρες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	-	-	-	-	-	-
2 Μήνες	Bellis	43,4	1,9	4,5	-	-	-
	Switch	44,7	2,4	5,3	-	-	-
4 Μήνες	Bellis	45,3	1,3	2,9	44,9	1,5	3,3
	Switch	42,7	1,9	4,5	44,4	1,9	4,3
6 Μήνες	Bellis	44,3	1,2	2,8	44,9	1,4	3,2
	Switch	39,8	2,7	6,7	45,0	0,9	2,0

Πίνακας 21. Τιμές της παραμέτρου C* για τα μήλα της ποικιλίας Starking Delicious.

		Starking Delicious (C*)					
		MCP + O ₃			MCP		
		M.O	S.D	R.S.D	M.O	S.D	R.S.D
0 Ημέρες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	-	-	-	-	-	-
2 Μήνες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	33,1	3,8	11,6	-	-	-
4 Μήνες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	32,9	4,9	14,8	-	-	-
6 Μήνες	Bellis	32,8	4,0	12,3	38,2	3,6	9,5
	Switch	30,6	5,4	17,7	35,2	6,9	19,5
		O ₃			Μάρτυρας		
0 Ημέρες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	-	-	-	-	-	-
2 Μήνες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	31,8	6,5	20,3	-	-	-
4 Μήνες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	36,2	3,4	9,3	-	-	-
6 Μήνες	Bellis	30,8	3,7	12,1	30,2	3,6	11,8
	Switch	33,2	4,1	12,2	35,2	2,0	5,8

Πίνακας 22. Ελάχιστες σημαντικές διαφορές των τιμών της παραμέτρου C* για τις διάφορες μεταχειρίσεις.

C*		Granny Smith		Starking Delicious	
2 Μήνες		44,5		32,5	
4 Μήνες		44,3		34,5	
6 Μήνες		44,5		33,3	
Ε.Σ.Δ	0,05	0,71	N.S	2,49	N.S
	0,01	0,95		3,30	
	0,001	1,22		4,28	
Bellis		44,8		33,0	
Switch		44,1		33,5	
Ε.Σ.Δ	0,05	0,88	N.S	2,03	N.S
	0,01	1,17		2,71	
	0,001	1,50		3,49	
MCP + O₃		45,0a		32,4b	
MCP		45,2a		36,7a	
O₃		43,4b		33,0b	
Μάρτυρας		44,8a		32,7b	
Ε.Σ.Δ	0,05	0,82	***	2,88	**
	0,01	1,09		3,82	
	0,001	1,40		4,94	

Από τους Πίνακες 20, 21 και 22 παρατηρούμε ότι ο χρόνος ψυχοσυντήρησης και η εφαρμογή του μυκητοκτόνου σκευάσματος δεν επηρέασαν σημαντικά το χρώμα του φλοιού των μήλων όπως εκφράζεται από την παράμετρο C*. Στα μήλα της ποικιλίας Granny Smith η μεταχείριση (O₃) παρουσίασε σημαντικά μειωμένες τιμές C* σε σχέση με τις υπόλοιπες μεταχειρίσεις. Ενώ, στα μήλα της ποικιλίας Starking Delicious η μεταχείριση (MCP) παρουσίασε σημαντικά υψηλότερες τιμές C*, σε σχέση με τις υπόλοιπες μεταχειρίσεις.

3.1.1.6. Παράμετρος Hue, του χρώματος της επιδερμίδας των μήλων

Πίνακας 23. Τιμές της παραμέτρου Hue για τα μήλα της ποικιλίας Granny Smith

		Granny Smith (Hue)					
		MCP + O ₃			MCP		
		M.O	S.D	R.S.D	M.O	S.D	R.S.D
0 Ημέρες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	-	-	-	-	-	-
2 Μήνες	Bellis	111,7	3,3	3,0	-	-	-
	Switch	112,9	2,1	1,9	-	-	-
4 Μήνες	Bellis	113,4	1,3	1,1	-	-	-
	Switch	112,3	1,6	1,5	-	-	-
6 Μήνες	Bellis	110,6	1,0	0,9	112,4	1,7	1,5
	Switch	112,8	1,5	1,3	112,2	1,8	1,6
		O ₃			Μάρτυρας		
0 Ημέρες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	-	-	-	-	-	-
2 Μήνες	Bellis	111,0	2,8	2,5	-	-	-
	Switch	111,9	1,9	1,7	-	-	-
4 Μήνες	Bellis	112,9	1,3	1,2	111,6	2,49	2,1
	Switch	111,3	1,9	1,7	111,3	1,3	1,2
6 Μήνες	Bellis	110,3	1,8	1,6	110,5	1,9	1,7
	Switch	105,9	3,3	3,1	111,2	1,7	1,5

Πίνακας 24. Τιμές της παραμέτρου Hue για τα μήλα της ποικιλίας Starking Delicious

		Starking Delicious (Hue)					
		MCP + O ₃			MCP		
		M.O	S.D	R.S.D	M.O	S.D	R.S.D
0 Ημέρες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	-	-	-	-	-	-
2 Μήνες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	22,1	3,9	17,6	-	-	-
4 Μήνες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	21,2	5,1	24,3	-	-	-
6 Μήνες	Bellis	21,6	4,1	19,2	25,2	3,7	14,8
	Switch	19,9	5,2	26,4	27,1	8,6	31,9
		O ₃			Μάρτυρας		
0 Ημέρες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	-	-	-	-	-	-
2 Μήνες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	22,0	5,5	25,7	-	-	-
4 Μήνες	Bellis	-	-	-	-	-	-
	Switch	28,2	3,7	13,0	-	-	-
6 Μήνες	Bellis	20,7	2,5	12,1	21,2	7,3	34,7
	Switch	25,8	9,8	38,0	25,2	4,2	16,8

Πίνακας 25. Ελάχιστες σημαντικές διαφορές των τιμών της παραμέτρου Hue για τις διάφορες μεταχειρίσεις.

Hue		Granny Smith		Starking Delicious	
2 Μήνες		111,4a		22,0	
4 Μήνες		111,6a		24,7	
6 Μήνες		110,2b		23,3	
Ε.Σ.Δ	0,05	0,84	**	5,03	N.S
	0,01	1,11		6,67	
	0,001	1,44		8,64	
Bellis		111,7		22,2	
Switch		111,3		23,9	
Ε.Σ.Δ	0,05	0,69	N.S	2,5	N.S
	0,01	0,91		3,3	
	0,001	1,17		3,4	
MCP + O₃		112,5a		21,2b	
MCP		112,3a		26,1a	
O₃		110,6b		24,2ab	
Μάρτυρας		111,1b		23,2ab	
Ε.Σ.Δ	0,05	0,97	***	3,56	**
	0,01	1,28		4,72	
	0,001	1,66		6,11	

Από τους Πίνακες 23, 24 και 25 παρατηρούμε ότι στα μήλα της ποικιλίας Granny Smith μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης παρατηρήθηκε σημαντική μείωση των τιμών της παραμέτρου Hue. Διαφορές στην τιμή Hue παρατηρήθηκαν ανάμεσα στις μεταχειρίσεις τόσο των μήλων της ποικιλίας Granny Smith, όσο και σε αυτά της ποικιλίας Starking Delicious. Πιο συγκεκριμένα, στα μήλα της ποικιλίας Granny Smith οι μεταχειρίσεις (MCP + O₃) και (MCP) παρουσίασαν σημαντικά υψηλότερες τιμές Hue, σε σχέση με τις μεταχειρίσεις (O₃) και (Μάρτυρας). Στα μήλα της ποικιλίας Starking Delicious η μεταχείριση (MCP) παρουσίασε τις υψηλότερες τιμές Hue και η μεταχείριση (MCP + O₃) τις χαμηλότερες.

3.1.1.7. Παράμετρος a*, του χρώματος της επιδερμίδας των μήλων

Πίνακας 26. Ελάχιστες σημαντικές διαφορές των τιμών της παραμέτρου a*, για τις διάφορες μεταχειρίσεις.

a*		Granny Smith	
2 Μήνες		-16,8b	
4 Μήνες		-16,7b	
6 Μήνες		-15,8a	
Ε.Σ.Δ	0,05	0,67	**
	0,01	0,89	
	0,001	1,15	
Bellis		-16,6	
Switch		-16,1	
Ε.Σ.Δ	0,05	0,55	N.S
	0,01	0,73	
	0,001	0,94	
MCP + O₃		-17,2c	
MCP		-17,2c	
O₃		-15,3a	
Μάρτυρας		-16,2b	
Ε.Σ.Δ	0,05	0,78	***
	0,01	1,02	
	0,001	1,32	

Η στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων για την παράμετρο a* έγινε μόνο για τα μήλα της ποικιλίας Granny Smith (Πίν. 26), καθώς αυτή χαρακτηρίζει το κατά πόσο πράσινη είναι η επιδερμίδα των καρπών. Από τη στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων παρατηρούμε ότι μετά τους 6 μήνες ψυχοσυντήρησης των μήλων της ποικιλίας Granny Smith παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική μείωση του πράσινου χρώματος. Οι μεταχειρίσεις των καρπών κατά την ψυχοσυντήρησή τους επηρέασαν σημαντικά τις τιμές του a*, με τη μεταχείριση (O₃) να παρουσιάζει τις χαμηλότερες τιμές a*, ενώ στις δύο μεταχειρίσεις που περιελάμβαναν την εφαρμογή της ουσίας MCP, οι καρποί είχαν περισσότερο πράσινο χρώμα.

3.1.2. Επίδραση των μεταχειρίσεων στα ποιοτικά χαρακτηριστικά των μήλων μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης

Πίνακας 27. Συνεκτικότητα σάρκας (N/cm²) μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης.

Συνεκτικότητα σάρκας (N/cm ²).					
Μεταχείριση	Granny Smith		Starking Delicious		
MCP + O₃	79,5a		58,1a		
MCP	83,1a		53,9ab		
O₃	55,6b		45,9c		
Μάρτυρας	55,2b		47,5bc		
Ε.Σ.Δ	0,05	7,37	***	7,12	**
	0,01	9,80		9,49	
	0,001	12,76		12,39	

Από τον Πίνακα 27 παρατηρούμε ότι η συνεκτικότητα της σάρκας των μήλων μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης, παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές ανάμεσα στις μεταχειρίσεις. Πιο συγκεκριμένα, στα μήλα της ποικιλίας Granny Smith, οι μεταχειρίσεις που περιελάμβαναν την εφαρμογή της ουσίας MCP εμφάνισαν σημαντικά υψηλότερες τιμές συνεκτικότητας σάρκας σε σχέση με τις μεταχειρίσεις (O₃) και (Μάρτυρας). Στα μήλα της ποικιλίας Starking Delicious η μεταχείριση (MCP + O₃) παρουσίασε τις υψηλότερες τιμές συνεκτικότητας σάρκας και η μεταχείριση (O₃) τις χαμηλότερες.

Πίνακας 28. Διαλυτά στερεά συστατικά μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης.

Διαλυτά στερεά συστατικά (%).					
Μεταχείριση	Granny Smith		Starking Delicious		
MCP + O₃	13,6		16,9		
MCP	13,8		16,8		
O₃	13,4		17,2		
Μάρτυρας	13,0		16,6		
Ε.Σ.Δ	0,05	0,77	N.S	0,55	N.S
	0,01	1,02		0,74	
	0,001	1,33		0,96	

Από τον Πίνακα 28 παρατηρούμε ότι το ποσοστό των διαλυτών στερεών συστατικών μετά τους 6 μήνες ψυχοσυντήρησης, δεν επηρεάστηκε σημαντικά από τις μετασυστατικές μεταχειρίσεις που δέχθηκαν οι καρποί των δύο ποικιλιών.

Πίνακας 29. Οξύτητα του χυμού, μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης.

Οξύτητα χυμού των μήλων (%)					
Μεταχείριση		Granny Smith		Starking Delicious	
MCP + O₃		0,56a		0,18a	
MCP		0,56a		0,19a	
O₃		0,46b		0,15b	
Μάρτυρας		0,44b		0,17ab	
Ε.Σ.Δ	0,05	0,052	***	0,025	**
	0,01	0,069		0,033	
	0,001	0,089		0,043	

Η στατιστική ανάλυση των δεδομένων της οξύτητας των μήλων μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης, έδειξε ότι σε αμφότερες τις ποικιλίες που εξετάσθηκαν υπήρξαν στατιστικά σημαντικές διαφορές που οφείλονταν στις διαφορετικές μεταχειρίσεις (Πίν. 24). Πιο συγκεκριμένα, στα μήλα τις ποικιλίας Granny Smith οι μεταχειρίσεις (MCP + O₃) και (MCP), παρουσίασαν τις υψηλότερες τιμές οξύτητας χυμού, ενώ στις μεταχειρίσεις (O₃) και (Μάρτυρας) παρατηρήθηκαν οι χαμηλότερες τιμές οξύτητας. Στους καρπούς της ποικιλίας Starking Delicious οι χαμηλότερες τιμές παρατηρήθηκαν στη μεταχείριση (O₃) και οι υψηλότερες στις μεταχειρίσεις (MCP + O₃) και (MCP).

Πίνακας 30. Παράμετρος χρώματος L* μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης.

Παράμετρος χρώματος L*, του φλοιού των μήλων.					
Μεταχείριση		Granny Smith		Starking Delicious	
MCP + O₃		64,6a		33,3b	
MCP		64,4a		37,9a	
O₃		61,7b		34,7ab	
Μάρτυρας		63,5ab		34,8ab	
Ε.Σ.Δ	0,05	1,85	**	3,47	**
	0,01	2,46		4,62	
	0,001	3,20		6,03	

Από τον Πίνακα 30 παρατηρούμε ότι στα μήλα της ποικιλίας Granny Smith οι υψηλότερες τιμές του δείκτη L* σημειώθηκαν στις μεταχειρίσεις (MCP + O₃) και (MCP), ενώ οι χαμηλότερες τιμές παρατηρήθηκαν στη μεταχείριση (O₃). Στα μήλα της ποικιλίας Starking Delicious, οι υψηλότερες τιμές του δείκτη L* παρατηρήθηκαν στη μεταχείριση (MCP) και οι χαμηλότερες τιμές στη μεταχείριση (MCP + O₃).

Πίνακας 31. Παράμετρος χρώματος C* μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης.

Παράμετρος χρώματος C*, του φλοιού των μήλων.					
Μεταχείριση		Granny Smith		Starking Delicious	
MCP + O₃		45,8a		31,4b	
MCP		45,3a		36,4a	
O₃		42,0b		32,2b	
Μάρτυρας		44,0a		33,1ab	
Ε.Σ.Δ	0,05	1,50	***	3,72	**
	0,01	2,00		4,96	
	0,001	2,60		6,48	

Η στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων μετά τους 6 μήνες ψυχοσυντήρησης έδειξε ότι στα μήλα της ποικιλίας Granny Smith οι υψηλότερες τιμές C* παρατηρήθηκαν στις μεταχειρίσεις (MCP + O₃), (MCP) και (Μάρτυρας), ενώ σημαντικά χαμηλότερες τιμές C* σημειώθηκαν στη μεταχείριση (O₃) (Πίν. 31). Στα μήλα της ποικιλίας Starking Delicious οι υψηλότερες τιμές C* σημειώθηκαν στα μήλα της μεταχείρισης (MCP) και οι χαμηλότερες τιμές στις δύο μεταχειρίσεις που περιελάμβαναν την εφαρμογή σταθερής ατμόσφαιρας όζοντος στο χώρο ψυχοσυντήρησης.

Πίνακας 32. Παράμετρος χρώματος Hue μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης.

Παράμετρος χρώματος Hue, του φλοιού των μήλων.					
Μεταχείριση		Granny Smith		Starking Delicious	
MCP + O₃		111,7a		20,5b	
MCP		112,3a		26,3a	
O₃		108,1b		23,7ab	
Μάρτυρας		110,8a		23,5ab	
Ε.Σ.Δ	0,05	1,67	***	5,06	*
	0,01	2,22		6,74	
	0,001	2,88		8,81	

Από τον Πίνακα 32 παρατηρούμε ότι στα μήλα της ποικιλίας Granny Smith μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης οι καρποί που βρίσκονταν αποθηκευμένοι για 6 μήνες σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης + σταθερής συνκέντρωσης όζοντος (O₃) εμφάνισαν σημαντικά μειωμένες τιμές Hue σε σχέση με τις υπόλοιπες μεταχειρίσεις των μήλων της ποικιλίας Granny Smith. Για την ποικιλία Starking Delicious, παρατηρούμε ότι τα μήλα της μεταχείρισης (MCP) είχαν τις υψηλότερες τιμές Hue, ενώ τα μήλα της μεταχείρισης (MCP + O₃) τις χαμηλότερες.

Πίνακας 33. Παράμετρος χρώματος a* μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης.

Παράμετρος χρώματος a* του φλοιού των μήλων			
Μεταχείριση		Granny Smith	
MCP + O ₃		-16,9b	
MCP		-17,1b	
O ₃		-13,2a	
Μάρτυρας		-16,0b	
Ε.Σ.Δ	0,05	1,39	***
	0,01	1,85	
	0,001	2,41	

Από τη στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων για τα μήλα Granny Smith, παρατηρούμε ότι μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης οι καρποί της μεταχείρισης (O₃) εμφάνισαν σημαντική μείωση της έντασης του πράσινου χρώματος του φλοιού τους (Πίν. 33).

3.1.3. Φωτογραφίες των μήλων μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης

3.1.3.1. Μήλα της ποικιλίας Granny Smith



Εικόνα 14. Καρποί της ποικιλίας Granny Smith μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης σε συνθήκες τροποποιημένης ατμόσφαιρας όζοντος (300 ppm) και εφαρμογή της ουσίας 1-MCP (Μεταχείριση: MCP+O₃).



Εικόνα 15. Καρποί της ποικιλίας Granny Smith μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης και εφαρμογή της ουσίας 1-MCP (Μεταχείριση: MCP).



Εικόνα 16. Καρποί της ποικιλίας Granny Smith μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης σε συνθήκες τροποποιημένης ατμόσφαιρας όζοντος (300 ppm) χωρίς την εφαρμογή της ουσίας 1-MCP (Μεταχείριση: O₃).



Εικόνα 17. Καρποί της ποικιλίας Granny Smith μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης (Μεταχείριση: Μάρτυρας).

Από τις Εικόνες 16 και 17 παρατηρούμε ότι οι καρποί της ποικιλίας Granny Smith μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης παρουσιάζουν σημαντική ποιοτική υποβάθμιση από τον αποχρωματισμό της επιδερμίδας τους, λόγω του επιφανειακού εγκαύματος (μεταχειρίσεις (O₃) και (Μάρτυρας)). Αντίθετα, στις μεταχειρίσεις όπου έγινε εφαρμογή της ουσίας 1-MCP δεν παρατηρήθηκε ποιοτική υποβάθμιση των μήλων από επιφανειακό καφέτιασμα του φλοιού (Εικ. 14 και 15).

3.1.3.2. Μήλα της ποικιλίας Starking Delicious



Εικόνα 18. Καρποί της ποικιλίας Starking Delicious μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης, σε συνθήκες τροποποιημένης ατμόσφαιρας όζοντος (300 ppb) και εφαρμογή της ουσίας 1-MCP (Μεταχείριση: MCP+O₃).



Εικόνα 19. Καρποί της ποικιλίας Starking Delicious μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης και εφαρμογή της ουσίας 1-MCP (Μεταχείριση: MCP).



Εικόνα 20. Καρποί της ποικιλίας Starking Delicious μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης σε συνθήκες τροποποιημένης ατμόσφαιρας όζοντος (300 ppb) χωρίς την εφαρμογή της ουσίας 1-MCP (Μεταχείριση: Ο₃).



Εικόνα 21. Καρποί της ποικιλίας Starking Delicious μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης (Μεταχείριση: Μάρτυρας).

Στους καρπούς της ποικιλίας Starking Delicious δεν παρατηρήθηκε διαφοροποίηση του χρώματος της επιδερμίδας των καρπών ανάμεσα στις μεταχειρίσεις (Εικ. 18 έως 21). Το επιφανειακό καφέτιασμα δεν αλλοίωσε την εικόνα των καρπών, αφού καλυπτόταν από το σκούρο κόκκινο χρώμα της επιδερμίδας των καρπών.

3.2. Αποτελέσματα προσδιορισμού υπολειμμάτων από καρπούς μήλων

3.2.1. Σκεύασμα: Bellis

3.2.1.1. Δραστική ουσία: boscalid

Στους Πίνακες 34 και 35 και στα Διαγράμματα 5 και 6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της πορείας υποβάθμισης των υπολειμμάτων της δρατικής ουσίας boscalid σε μήλα των ποικιλιών Granny Smith και Starking Delicious κατά την ψυχοσυντήρησή τους.

Πίνακας 34. Υποβάθμιση των υπολειμμάτων (μg / g) της δρατικής ουσίας boscalid σε μήλα της ποικιλίας Granny Smith, σε σχέση με το χρόνο ψυχοσυντήρησής τους.

Boscalid– Granny Smith									
Διάρκεια ψυχοσυντήρησης		MCP + O ₃		MCP		O ₃		Μάρτυρας	
		M.O	RSD	M.O	RSD	M.O	RSD	M.O	RSD
0 Ημέρες		0,46	6,1	0,46	6,1	0,46	6,1	0,46	6,1
4 Μήνες		-	-	-	-	-	-	-	-
6 Μήνες		0,42	7,3	0,41	13,1	0,41	8,8	0,44	7,5
Ε.Σ.Δ	0,05	0,063	N.S	0,089	N.S	0,063	N.S	0,063	N.S
	0,01	0,096		0,135		0,096		0,096	
	0,001	0,154		0,218		0,154		0,154	

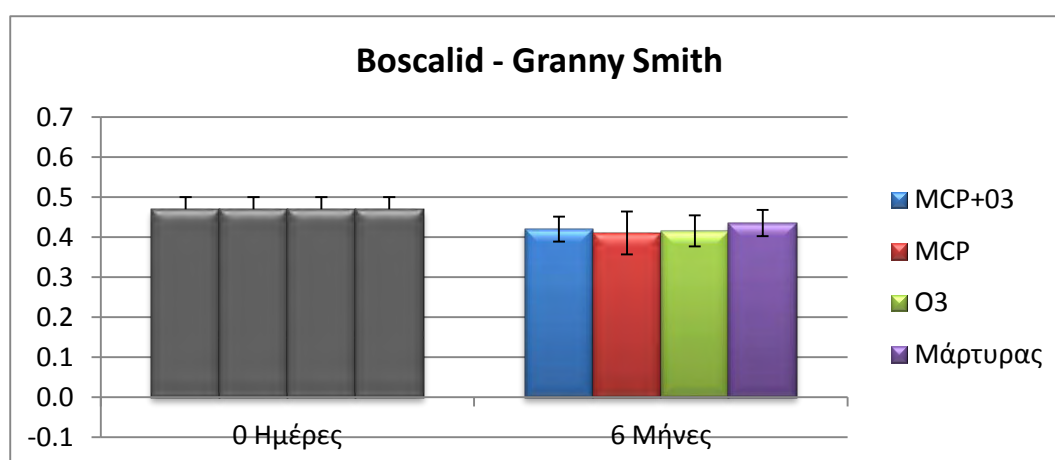
Πίνακας 35. Υποβάθμιση των υπολειμμάτων (μg / g) της δρατικής ουσίας boscalid σε μήλα της ποικιλίας Starking Delicious, σε σχέση με το χρόνο ψυχοσυντήρησής τους.

Boscalid – Starking Delicious									
Διάρκεια ψυχοσυντήρησης		MCP + O ₃		MCP		O ₃		Μάρτυρας	
		M.O	RSD	M.O	RSD	M.O	RSD	M.O	RSD
0 Ημέρες		0,50	9,2	0,50	9,2	0,50	9,2	0,50	9,2
4 Μήνες		-	-	-	-	-	-	-	-
6 Μήνες		0,44	11,1	0,43	7,0	0,42	4,4	0,40	12,6
Ε.Σ.Δ	0,05	0,126	N.S	0,101	N.S	0,082	N.S	0,126	N.S
	0,01	0,198		0,168		0,119		0,198	
	0,001	0,414		0,314		0,222		0,414	

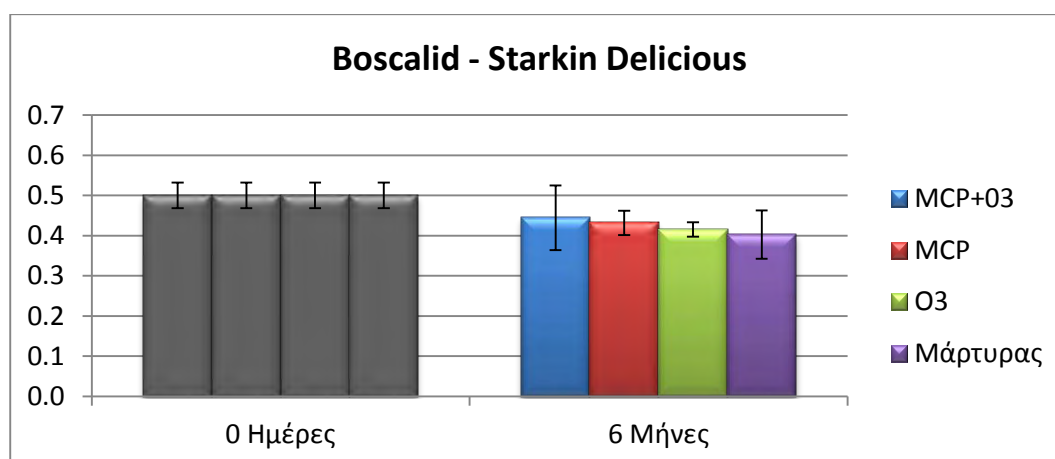
Από τον Πίνακα 34 παρατηρούμε ότι μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης η μέση τιμή της συγκέντρωσης του boscalid στα μήλα της ποικιλίας Granny Smith κυμάνθηκε από 0,44 μg/g στην περίπτωση της μεταχείρισης (Μάρτυρας) έως 0,41 μg/g για τις μεταχειρίσεις (MCP) και (O₃),

τιμές που είναι κατά 4,3 έως 10,9% χαμηλότερες των τιμών των συγκεντρώσεων μετά την εμβάπτιση των μήλων.

Από τον Πίνακα 35 παρατηρούμε ότι μετά από 6 μήνες ψυχορροσυντήρησης η μέση τιμή της συγκέντρωσης του boscalid στα μήλα της ποικιλίας Starking Delicious κυμάνθηκε από 0,40 μg/g στην περίπτωση της μεταχείρισης (Μάρτυρας) έως 0,44 για τη μεταχείριση (MCP + O₃), τιμές που είναι 12 – 20 % χαμηλότερες των τιμών των συγκεντρώσεων μετά την εμβάπτιση των μήλων.



Διάγραμμα 5. Συγκέντρωση της δραστικής ουσίας boscalid (μg/g) σε μήλα της ποικιλίας Granny Smith, στην αρχή και στο τέλος της ψυχορροσυντήρησής τους για τις διαφορετικές μετασυλλεκτικές μεταχειρίσεις ψυχορροσυντήρησης. Οι γραμμές σφάλματος δείχνουν την τυπική απόκλιση.

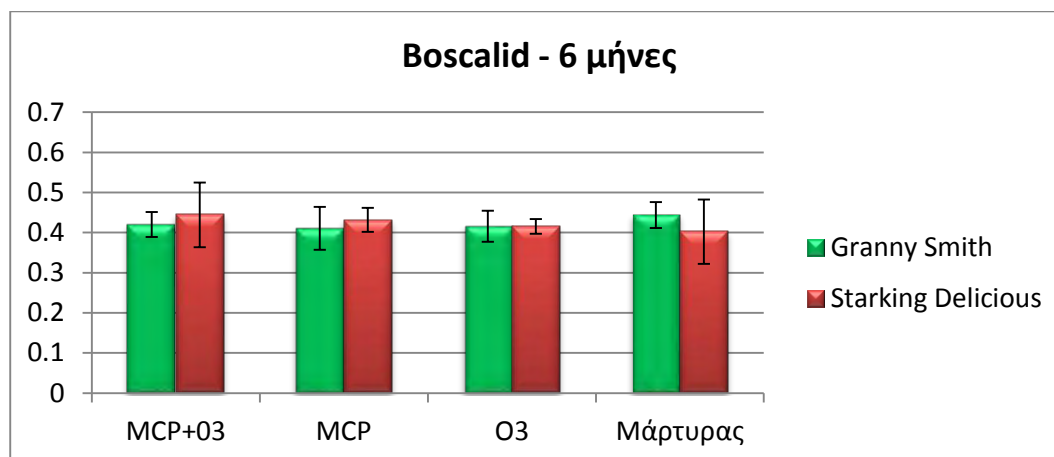


Διάγραμμα 6. Συγκέντρωση της δραστικής ουσίας boscalid (μg/g) σε μήλα της ποικιλίας Starking Delicious, στην αρχή και στο τέλος της ψυχορροσυντήρησής τους για τις διαφορετικές μετασυλλεκτικές μεταχειρίσεις ψυχορροσυντήρησης. Οι γραμμές σφάλματος δείχνουν την τυπική απόκλιση.

Από τους Πίνακες 34 και 35 και τα Διαγράμματα 5 και 6, παρατηρούμε ότι τα υπολείμματα της δραστικής ουσίας boscalid σε αμφότερες τις ποικιλίες

μήλων δεν παρουσίασαν στατιστικά σημαντική μείωση κατά τη διάρκεια της ψυχορροσυντήρησης των καρπών σε καμία από τις τέσσερις μεταχειρίσεις που δέχθηκαν.

Boscalid – Υπολείμματα μετά από 6 μήνες ψυχορροσυντήρησης



Διάγραμμα 7. Συγκέντρωση της δραστικής ουσίας boscalid (μg/g) σε μήλα των ποικιλιών Starking Delicious και Granny Smith από 6 μήνες ψυχορροσυντήρησης. Οι γραμμές σφάλματος δείχνουν την τυπική απόκλιση.

Πίνακας 36. Κριτήριο Duncan για τα υπολείμματα του boscalid (μg/g) στους καρπούς της ποικιλίας Granny Smith μετά από 6 μήνες ψυχορροσυντήρησης.

Μεταχειρίσεις	N	Subset
		1
MCP+O ₃	3	,41
O ₃	3	,41
MCP	3	,42
Μάρτυρας	3	,44
Sig.		,46

Πίνακας 37. Κριτήριο Duncan για τα υπολείμματα του boscalid (μg/g) στους καρπούς της ποικιλίας Starking Delicious μετά από 6 μήνες ψυχορροσυντήρησης.

Μεταχειρίσεις	N	Subset
		1
Μάρτυρας	3	,40
O ₃	3	,42
MCP	3	,43
MCP+O ₃	3	,44
Sig.		,46

Από τους Πίνακες 36 και 37 και το Διάγραμμα 7, παρατηρούμε ότι μετά από 6 μήνες ψυχορροσυντήρησης τόσο στα μήλα της ποικιλίας Granny Smith όσο και στα μήλα της ποικιλίας Starking Delicious, δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στη συγκέντρωση των υπολειμμάτων του μυκητοκτόνου boscalid μεταξύ των μεταχειρίσεων.

3.2.1.2. Δραστική ουσία: pyraclostrobin

Στους Πίνακες 38 και 39 και στα Διαγράμματα 8 και 9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της πορείας υποβάθμισης των υπολειμμάτων της δρατικής ουσίας pyraclostrobin σε μήλα των ποικιλιών Granny Smith και Starking Delicious κατά την ψυχοσυντήρησή τους.

Πίνακας 38. Υποβάθμιση των υπολειμμάτων (μg / g) της δρατικής ουσίας pyraclostrobin σε μήλα της ποικιλίας Granny Smith, σε σχέση με το χρόνο ψυχοσυντήρησής τους.

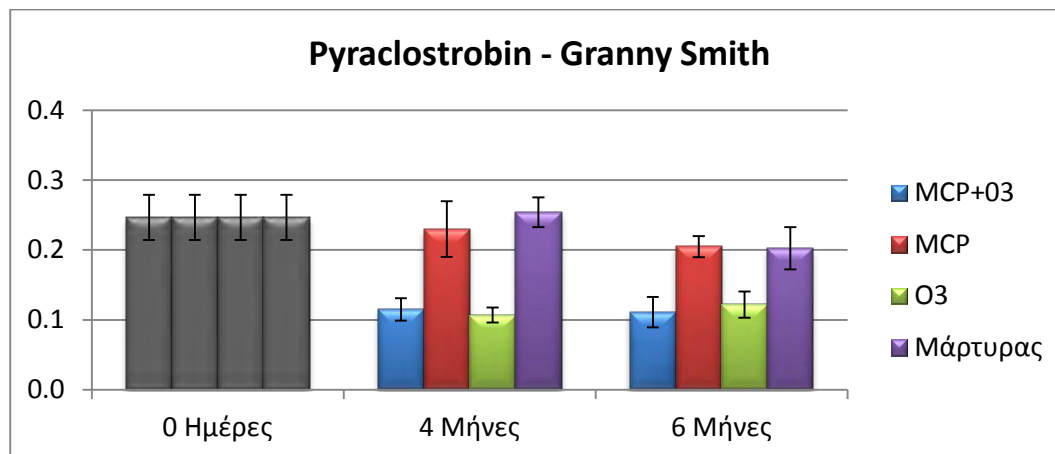
Pyraclostrobin – Granny Smith								
Διάρκεια ψυχοσυντήρησης	MCP + O ₃		MCP		O ₃		Μάρτυρας	
	M.O	RSD	M.O	RSD	M.O	RSD	M.O	RSD
0 Ημέρες	0,25a	16,9	0,25	16,9	0,25a	16,9	0,25	16,9
4 Μήνες	0,12b	13,9	0,23	17,4	0,11b	10,0	0,25	8,3
6 Μήνες	0,11b	18,5	0,20	6,9	0,12b	14,1	0,20	14,7
Ε.Σ.Δ	0,05	0,063	**	0,063	N.S	0,063	**	0,063
	0,01	0,096		0,096		0,096		
	0,001	0,154		0,154		0,154		

Πίνακας 39. Υποβάθμιση των υπολειμμάτων (μg / g) της δρατικής ουσίας pyraclostrobin σε μήλα της ποικιλίας Starking Delicious, σε σχέση με το χρόνο ψυχοσυντήρησής τους.

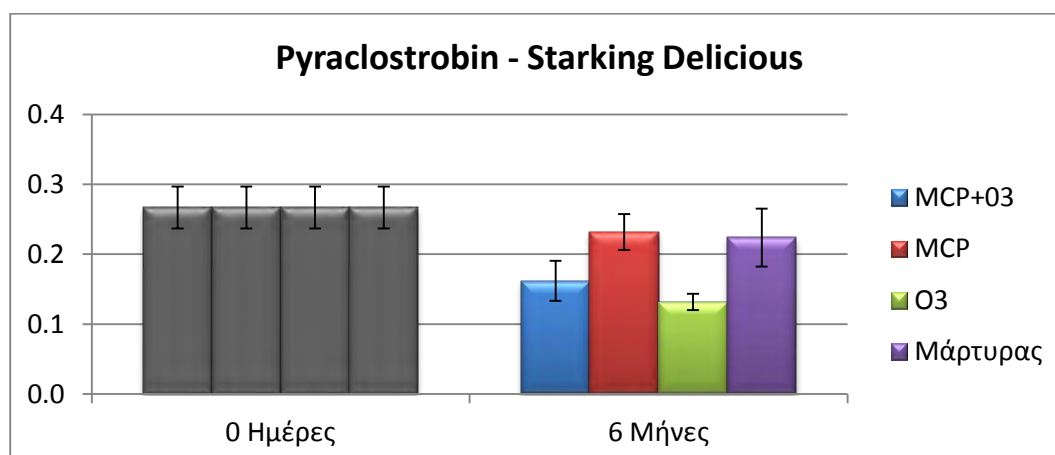
Pyraclostrobin – Starking Delicious								
Διάρκεια ψυχοσυντήρησης	MCP + O ₃		MCP		O ₃		Μάρτυρας	
	M.O	RSD	M.O	RSD	M.O	RSD	M.O	RSD
0 Ημέρες	0,28	20,6	0,28	20,6	0,28	20,6	0,28	20,6
4 Μήνες	-	-	-	-	-	-	-	-
6 Μήνες	0,16	18,2	0,23	11,2	0,13	6,6	0,22	19,6
Ε.Σ.Δ	0,05	0,101	*	0,101	N.S	0,101	*	0,121
	0,01	0,168		0,168		0,206		
	0,001	0,314		0,314		0,385		

Από τον Πίνακα 38 παρατηρούμε ότι μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης η μέση τιμή της συγκέντρωσης του pyraclostrobin για τα μήλα της ποικιλίας Granny Smith κυμάνθηκε από 0,20 μg / g για τη μεταχείριση (Μάρτυρας) έως 0,11 μg / g για τη μεταχείριση (MCP + O₃). Οι τιμές αυτές είναι κατά 20 έως 56 % χαμηλότερες της τιμής της συγκέντρωσης μετά την εμβάπτιση των μήλων. Επίσης, από τον Πίνακα 39 παρατηρούμε ότι μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης η μέση τιμή της συγκέντρωσης του pyraclostrobin για τα μήλα της ποικιλίας Starking Delicious κυμάνθηκε από

0,23 $\mu\text{g} / \text{g}$ για τη μεταχείριση (MCP) έως 0,13 $\mu\text{g} / \text{g}$ για τη μεταχείριση (O_3). Οι τιμές αυτές είναι κατά 17,8 έως 53,6% χαμηλότερες της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων μετά την εμβάπτιση των μήλων.



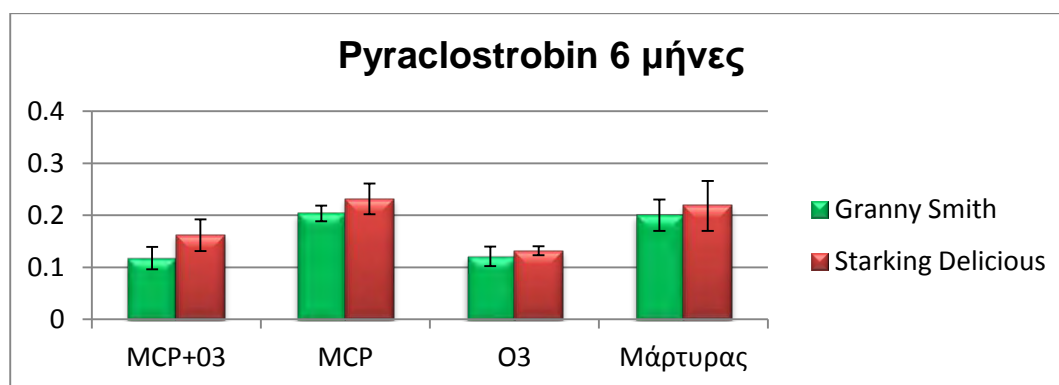
Διάγραμμα 8. Συγκέντρωση της δραστικής ουσίας pyraclostrobin ($\mu\text{g}/\text{g}$) σε μήλα της ποικιλίας Granny Smith, με τις γραμμές σφάλματος να δείχνουν την τυπική απόκλιση.



Διάγραμμα 9. Συγκέντρωση της δραστικής ουσίας pyraclostrobin ($\mu\text{g}/\text{g}$) σε μήλα της ποικιλίας Starking Delicious, με τις γραμμές σφάλματος να δείχνουν την τυπική απόκλιση.

Από τους Πίνακες 38 και 39 και από τα Διαγράμματα 8 και 9 παρατηρούμε ότι στις μεταχειρίσεις (MCP + O_3) και (O_3) παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική μείωση των υπολειμμάτων της δραστικής ουσίας pyraclostrobin με την πάροδο του χρόνου ψυχοσυντήρησης των καρπών.

Pyraclostrobin – Υπολείμματα μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης



Διάγραμμα 10. Συγκέντρωση της δραστικής ουσίας pyraclostrobin (µg/g) μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης.

Πίνακας 40. Κριτήριο Duncan για τα υπολείμματα του pyraclostrobin (µg/g) στους καρπούς της ποικιλίας Granny Smith μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης.

Μεταχειρίσεις	N	Subset	
		1	2
MCP+O ₃	3	,12	
O ₃	3	,12	
Μάρτυρας	3		,20
MCP	3		,20
Sig.		,49	,49

Πίνακας 41. Κριτήριο Duncan για τα υπολείμματα του pyraclostrobin (µg/g) στους καρπούς της ποικιλίας Starking Delicious μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης.

Μεταχειρίσεις	N	Subset	
		1	2
O ₃	3	,13	
MCP+O ₃	3	,16	
Μάρτυρας	3		,22
MCP	3		,23
Sig.		,20	,47

Από τους Πίνακες 40 και 41 του κριτηρίου Duncan και από το Διάγραμμα 10, παρατηρούμε ότι στα μήλα της ποικιλίας Granny Smith και Starking Delicious βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στους μέσους όρους των μεταχειρίσεων μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης. Πιο συγκεκριμένα, και στις δύο ποικιλίες μήλων οι μεταχειρίσεις (MCP+O₃) και (O₃) παρουσίασαν σημαντικά χαμηλότερες τιμές υπολειμμάτων της δραστικής ουσίας pyraclostrobin σε σχέση με τις μεταχειρίσεις (Μάρτυρας) και (MCP), με τις διαφορές να είναι σημαντικές ήδη από τους 4 μήνες.

3.2.2. Σκεύασμα: Switch

3.2.2.1. Δραστική ουσία: fludioxonil

Στους Πίνακες 42 και 43 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της πορείας υποβάθμισης των υπολειμμάτων της δραστηκής ουσίας fludioxonil σε μήλα των ποικιλιών Granny Smith και Starking Delicious κατά την ψυχοσυντήρησή τους.

Πίνακας 42. Υποβάθμιση των υπολειμμάτων ($\mu\text{g} / \text{g}$) της δραστηκής ουσίας fludioxonil σε μήλα της ποικιλίας Granny Smith, σε σχέση με το χρόνο ψυχοσυντήρησής τους.

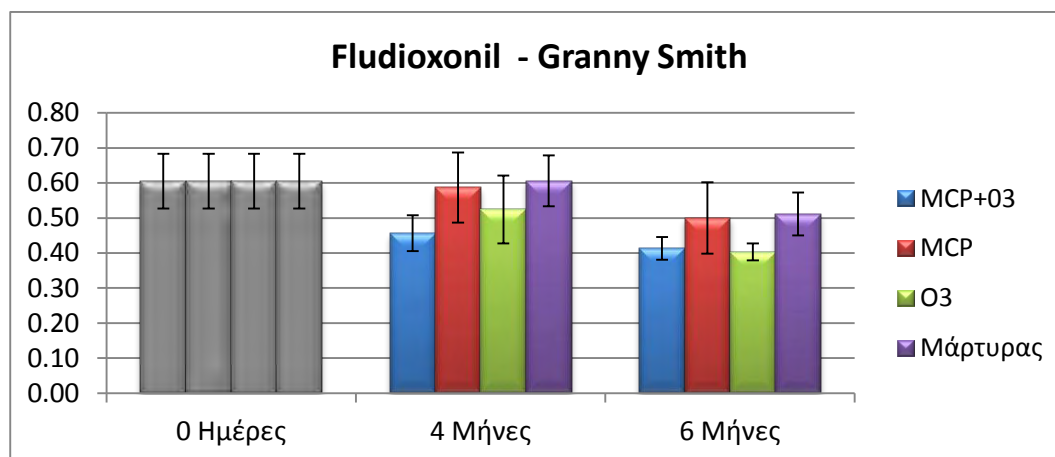
Fludioxonil – Granny Smith								
Διάρκεια ψυχοσυντήρησης	MCP + O ₃		MCP		O ₃		Μάρτυρας	
	M.O	RSD	M.O	RSD	M.O	RSD	M.O	RSD
0 Ημέρες	0,60a	13,0	0,60	13,0	0,60a	13,0	0,60	13,0
4 Μήνες	0,46b	11,2	0,59	17,1	0,52a	18,5	0,60	12,4
6 Μήνες	0,41b	7,2	0,50	17,6	0,40b	5,5	0,51	8,0
Ε.Σ.Δ	0,05	0,109		0,167		0,109		0,109
	0,01	0,166	**	0,253	N.S	0,214	*	0,166
	0,001	0,266		0,407		0,344		0,266

Πίνακας 43. Υποβάθμιση των υπολειμμάτων ($\mu\text{g} / \text{g}$) της δραστηκής ουσίας fludioxonil σε μήλα της ποικιλίας Starking Delicious, σε σχέση με το χρόνο ψυχοσυντήρησής τους.

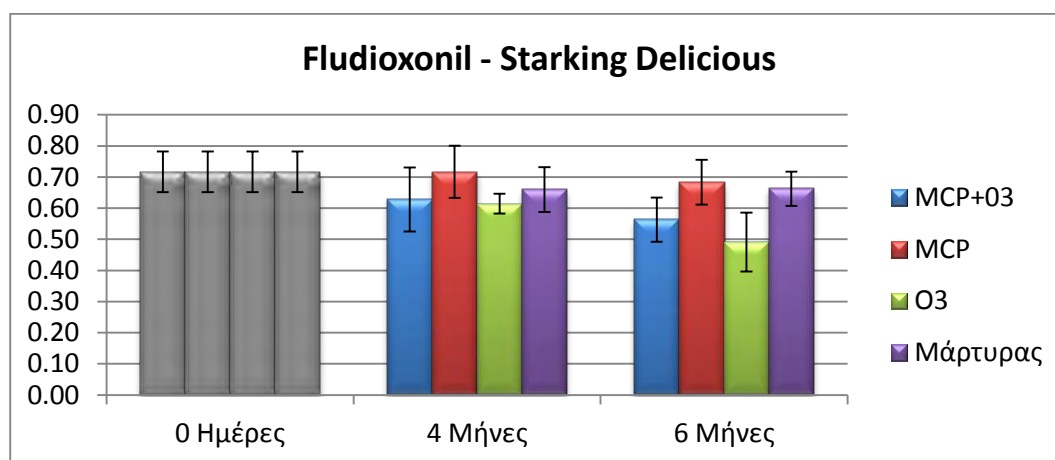
Fludioxonil – Starking Delicious								
Διάρκεια ψυχοσυντήρησης	MCP + O ₃		MCP		O ₃		Μάρτυρας	
	M.O	RSD	M.O	RSD	M.O	RSD	M.O	RSD
0 Ημέρες	0,72	12,7	0,72	12,7	0,72a	12,7	0,72	12,7
4 Μήνες	0,62	15,5	0,72	11,7	0,61a	5,2	0,66	10,9
6 Μήνες	0,56	11,4	0,68	9,2	0,49b	18,4	0,66	7,2
Ε.Σ.Δ	0,05	0,179		0,167		0,155		0,141
	0,01	0,271	N.S	0,253	N.S	0,234	*	0,214
	0,001	0,435		0,407		0,377		0,344

Από τον Πίνακα 42 παρατηρούμε ότι μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης η μέση τιμή της συγκέντρωσης του fludioxonil για τα μήλα της ποικιλίας Granny Smith κυμάνθηκε από 0,51 $\mu\text{g} / \text{g}$ για τη μεταχείριση (Μάρτυρας) έως 0,40 $\mu\text{g} / \text{g}$ για τη μεταχείριση (O₃). Οι τιμές αυτές είναι κατά 15 έως 33,3 % χαμηλότερες της τιμής της συγκέντρωσης μετά την εμβάπτιση

των μήλων. Επίσης, από τον Πίνακα 43 παρατηρούμε ότι μετά από 6 μήνες ψυχορροσυντήρησης η μέση τιμή της συγκέντρωσης του fludioxonil για τα μήλα της ποικιλίας Starking Delicious κυμάνθηκε από 0,68 $\mu\text{g} / \text{g}$ για τη μεταχείριση (MCP) έως 0,49 $\mu\text{g} / \text{g}$ για τη μεταχείριση (O_3). Οι τιμές αυτές είναι κατά 4 έως 31,9% χαμηλότερες της τιμής της συγκέντρωσης μετά την εμβάπτιση των μήλων.



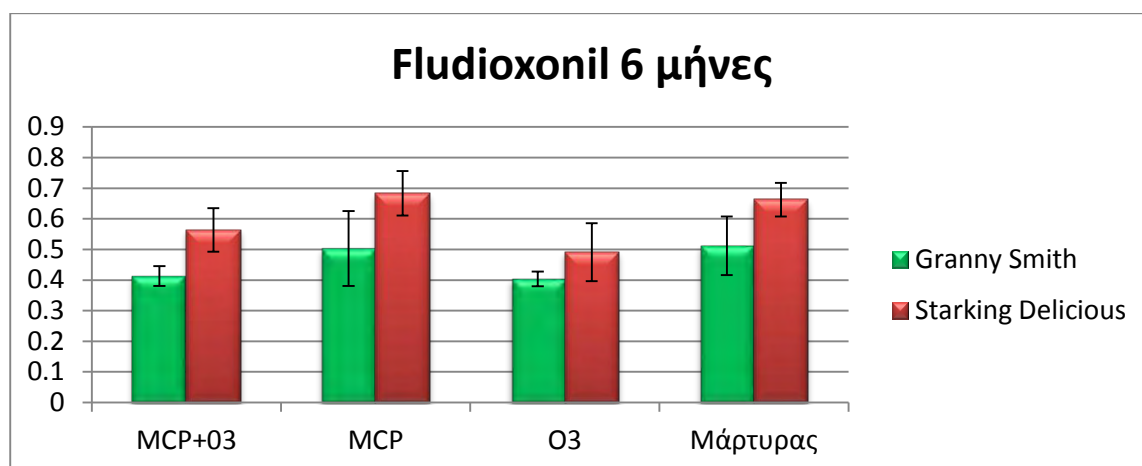
Διάγραμμα 11. Συγκέντρωση της δραστικής ουσίας fludioxonil ($\mu\text{g}/\text{g}$ δείγματος) σε μήλα της ποικιλίας Granny Smith, με τις γραμμές σφάλματος να δείχνουν την τυπική απόκλιση.



Διάγραμμα 12. Συγκέντρωση της δραστικής ουσίας fludioxonil ($\mu\text{g}/\text{g}$ δείγματος) σε μήλα της ποικιλίας Starking Delicious, με τις γραμμές σφάλματος να δείχνουν την τυπική απόκλιση.

Από τους Πίνακες 42 και 43 και τα Διαγράμματα 11 και 12 παρατηρούμε ότι μετά από 6 μήνες ψυχορροσυντήρησης τα υπολείμματα της δραστικής ουσίας fludioxonil μειώθηκαν σημαντικά για τα μήλα της ποικιλίας Granny Smith στις μεταχειρίσεις (MCP + O_3) και (O_3). Για την ποικιλία Starking Delicious σημαντική μείωση των υπολειμμάτων μετά από 6 μήνες ψυχορροσυντήρησης σημειώθηκε μόνον στα μήλα που δέχθηκαν τη μεταχείριση (O_3).

Fludioxonil – Υπολείμματα μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης



Διάγραμμα 13. Συγκέντρωση της δραστικής ουσίας fludioxonil (µg/g) στις δύο ποικιλίες μήλων μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης, με τις γραμμές σφάλματος να δείχνουν την τυπική απόκλιση.

Πίνακας 44. Κριτήριο Duncan για τα υπολείμματα του fludioxonil στους καρπούς της ποικιλίας Granny Smith μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης

Μεταχειρίσεις	N	Subset	
		1	2
O ₃	3	,40	
MCP+O ₃	3	,41	
MCP	3		,50
Μάρτυρας	3		,51
Sig.		,07	,47

Από τον Πίνακα 44 και το Διάγραμμα 13 παρατηρούμε ότι στους καρπούς της ποικιλίας Granny Smith, οι μεταχειρίσεις (O₃) και (MCP+O₃) εμφάνισαν τις χαμηλότερες τιμές υπολειμμάτων. Η μεταχείριση (Μάρτυρας) εμφανίζει σημαντικά υψηλότερες τιμές υπολειμμάτων και η μεταχείριση (MCP) παίρνει ενδιάμεσες τιμές υπολειμμάτων.

Πίνακας 45. Κριτήριο Duncan για τα υπολείμματα του fludioxonil στους καρπούς της ποικιλίας Starking Delicious μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης.

Μεταχειρίσεις	N	Subset	
		1	2
O ₃	3	,49	
MCP+O ₃	3	,56	
Μάρτυρας	3		,66
MCP	3		,68
Sig.		,06	,10

Από τον Πίνακα 45 παρατηρούμε ότι μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης των μήλων της ποικιλίας Starking Delicious παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στις τιμές των υπολειμμάτων του fludioxonil ανάμεσα στις μεταχειρίσεις. Ειδικότερα, η μεταχείριση (O₃) παρουσίασε τις χαμηλότερες τιμές υπολειμμάτων, ενώ οι μεταχειρίσεις (MCP) και (Μάρτυρας) παρουσίασαν σημαντικά υψηλότερες τιμές υπολειμμάτων.

3.2.2.2. Δραστική ουσία: cyprodinil

Στους Πίνακες 46 και 47 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της πορείας υποβάθμισης των υπολειμμάτων της δραστικής ουσίας cyprodinil, σε μήλα των ποικιλιών Granny Smith και Starking Delicious κατά την ψυχοσυντήρησή τους.

Πίνακας 46. Υποβάθμιση των υπολειμμάτων (μg / g) της δραστικής ουσίας cyprodinil σε μήλα της ποικιλίας Granny Smith, σε σχέση με το χρόνο ψυχοσυντήρησής τους.

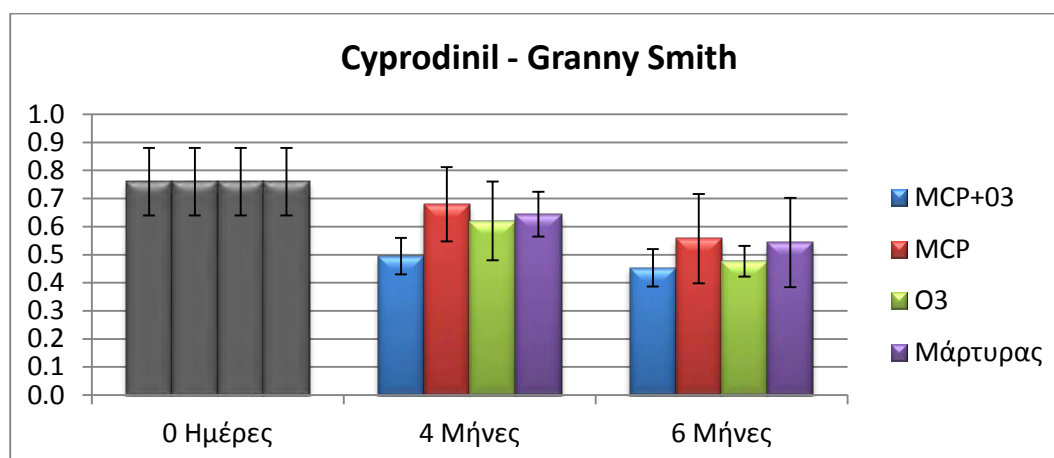
Cyprodinil – Granny Smith									
Διάρκεια ψυχοσυντήρησης	MCP + O ₃		MCP		O ₃		Μάρτυρας		
	M.O	RSD	M.O	RSD	M.O	RSD	M.O	RSD	
0 Ημέρες	0,76a	18,4	0,76	18,4	0,76a	18,4	0,76	18,4	
4 Μήνες	0,50b	13,1	0,68	19,4	0,62a	15,6	0,64	12,4	
6 Μήνες	0,45b	14,1	0,56	22,5	0,48b	11,5	0,54	12,3	
Ε.Σ.Δ	0,05	0,189	**	0,240	N.S	0,189	* *	0,189	*
	0,01	0,277		0,358		0,277			
	0,001	0,462		0,584		0,462			

Πίνακας 47. Υποβάθμιση των υπολειμμάτων (μg / g) της δραστικής ουσίας cyprodinil σε μήλα της ποικιλίας Starking Delicious, σε σχέση με το χρόνο ψυχοσυντήρησής τους.

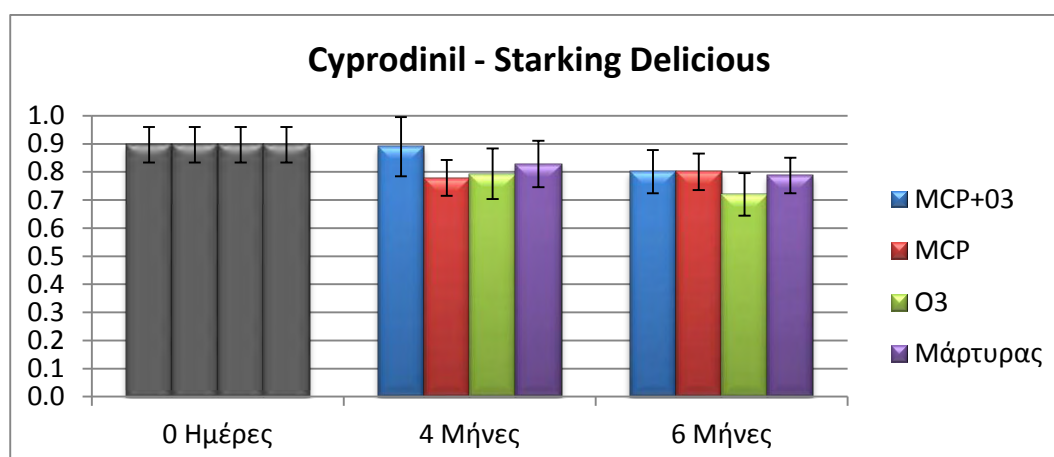
Cyprodinil – Starking Delicious									
Διάρκεια ψυχοσυντήρησης	MCP + O ₃		MCP		O ₃		Μάρτυρας		
	M.O	RSD	M.O	RSD	M.O	RSD	M.O	RSD	
0 Ημέρες	0,90	6,7	0,90	6,7	0,90a	6,72	0,90	6,72	
4 Μήνες	0,89	13,7	0,78	8,1	0,79a	10,10	0,83	10,00	
6 Μήνες	0,80	9,6	0,80	8,2	0,72b	6,74	0,78	8,14	
Ε.Σ.Δ	0,05	0,179	N.S	0,167	N.S	0,129	*	0,141	N.S
	0,01	0,271		0,253		0,196			
	0,001	0,435		0,407		0,310			

Από τον Πίνακα 46 παρατηρούμε ότι μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης η μέση τιμή της συγκέντρωσης του cyprodinil για τα μήλα της ποικιλίας Granny Smith κυμάνθηκε από 0,56 μg / g για τη μεταχείριση (MCP) έως 0,45 μg / g για τη μεταχείριση (MCP + O₃). Οι τιμές αυτές είναι κατά 26,3 έως 40,7 % χαμηλότερες της τιμής της συγκέντρωσης μετά την εμβάπτιση των μήλων. Επίσης, από τον Πίνακα 47 παρατηρούμε ότι μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης η μέση τιμή της συγκέντρωσης του cyprodinil για τα μήλα της ποικιλίας Starking Delicious κυμάνθηκε από 0,80 μg / g για

τις μεταχειρίσεις (MCP) και (MCP + O₃) έως 0,72 μg / g για τη μεταχείριση (O₃). Οι τιμές αυτές είναι κατά 11 έως 20 % χαμηλότερες της τιμής της συγκέντρωσης μετά την εμβάπτιση των μήλων.



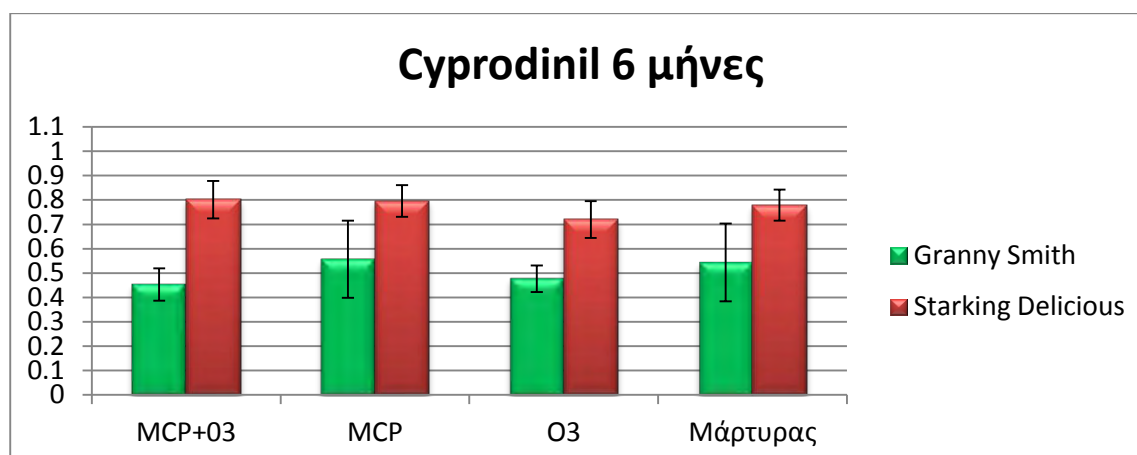
Διάγραμμα 14. Συγκέντρωση της δραστικής ουσίας cyprodinil (μg/g) σε μήλα της ποικιλίας Granny Smith, με τις γραμμές σφάλματος να δείχνουν την τυπική απόκλιση.



Διάγραμμα 15. Συγκέντρωση της δραστικής ουσίας cyprodinil (μg/g) σε μήλα της ποικιλίας Starking Delicious, με τις γραμμές σφάλματος να δείχνουν την τυπική απόκλιση.

Στα μήλα της ποικιλίας Granny Smith παρουσιάστηκε σημαντική μείωση των υπολειμμάτων της δραστικής ουσίας cyprodinil με το χρόνο σημειώθηκε στις μεταχειρίσεις (MCP + O₃), (Μάρτυρας) και (O₃) (Πίν. 46 και Διάγ. 14). Στους καρπούς της ποικιλίας Starking Delicious στατιστικά σημαντική μείωση των υπολειμμάτων με το χρόνο παρατηρήθηκε στη μεταχείριση (O₃) (Πίν. 47 και Διάγ. 15).

Cyprodinil – Υπολείμματα μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης



Διάγραμμα 16. Συγκέντρωση της δραστικής ουσίας cyprodinil (μg/g ιστού) σε μήλα των δύο ποικιλιών της μελέτης, μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης.

Πίνακας 48. Κριτήριο Duncan για τα υπολείμματα του cyprodinil στους καρπούς της ποικιλίας Granny Smith μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης.

Μεταχειρίσεις	N	Subset
		1
MCP+O ₃	3	,45
O ₃	3	,48
MCP	3	,56
Μάρτυρας	3	,54
Sig.		,25

Από τον Πίνακα 48 και το Διάγραμμα 16 παρατηρούμε ότι μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης, στα μήλα της ποικιλίας Granny Smith οι μέσοι όροι των μεταχειρίσεων, δεν παρουσίασαν στατιστικά σημαντικές διαφορές.

Πίνακας 49. Κριτήριο Duncan για τα υπολείμματα του cyprodinil στους καρπούς της ποικιλίας Starking Delicious μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης.

Μεταχειρίσεις	N	Subset
		1
O ₃	3	,72
Μάρτυρας	3	,78
MCP	3	,80
MCP+O ₃	3	,80
Sig.		,35

Από τον Πίνακα 49 και το Διάγραμμα 16 παρατηρούμε ότι μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης, οι μέσοι όροι των υπολειμμάτων της δραστικής ουσίας cyprodinil, στα μήλα της ποικιλίας Starking Delicious δεν παρουσίασαν στατιστικά σημαντικές διαφορές που να οφείλονται στις διαφορετικές μεταχειρίσεις.

3.2.3. Διαφορές των δύο ποικιλιών μήλων στις συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων

Πίνακας 50. Ελάχιστες σημαντικές διαφορές των τιμών των υπολειμμάτων ανάμεσα στις ποικιλίες μήλων που εξετάστηκαν. Για τον υπολογισμό των μέσων όρων των υπολειμμάτων, χρησιμοποιήθηκαν όλες οι τιμές όλων των μεταχειρίσεων που δέχθηκαν τα μήλα (MCP+O₃, MCP, O₃, Μάρτυρας), για κάθε συνδιασμό χρόνου ψυχορροσυντήρησης, ποικιλίας και δραστικής ουσίας.

Χρόνος ψυχορροσυντήρησης	Ποικιλία	Δραστική ουσία	Υπολείμματα (μg / g ιστού)	Σημαντικότητα	Ε.Σ.Δ
					0,05 0,01 0,001
0 Ημέρες	Granny Smith	Boscalid	0,46	N.S	0,094
	Starking Delicious		0,50		0,147 0,251
0 Ημέρες	Granny Smith	Pyraclostrobin	0,25	N.S	0,094
	Starking Delicious		0,28		0,147 0,251
0 Ημέρες	Granny Smith	Fludioxonil	0,60	N.S	0,175
	Starking Delicious		0,72		0,275 0,469
0 Ημέρες	Granny Smith	Cyprodinil	0,76	N.S	0,230
	Starking Delicious		0,90		0,360 0,614
4Μήνες	Granny Smith	Fludioxonil	0,54	**	0,062
	Starking Delicious		0,65		0,102 0,138
4Μήνες	Granny Smith	Cyprodinil	0,61	***	0,073
	Starking Delicious		0,82		0,120 0,162
6 Μήνες	Granny Smith	Boscalid	0,42	N.S	0,031
	Starking Delicious		0,42		0,051 0,069
6 Μήνες	Granny Smith	Pyraclostrobin	0,16	N.S	0,038
	Starking Delicious		0,185		0,063 0,084
6 Μήνες	Granny Smith	Fludioxonil	0,45	**	0,082
	Starking Delicious		0,60		0,136 0,183
6 Μήνες	Granny Smith	Cyprodinil	0,51	***	0,066
	Starking Delicious		0,77		0,109 0,146

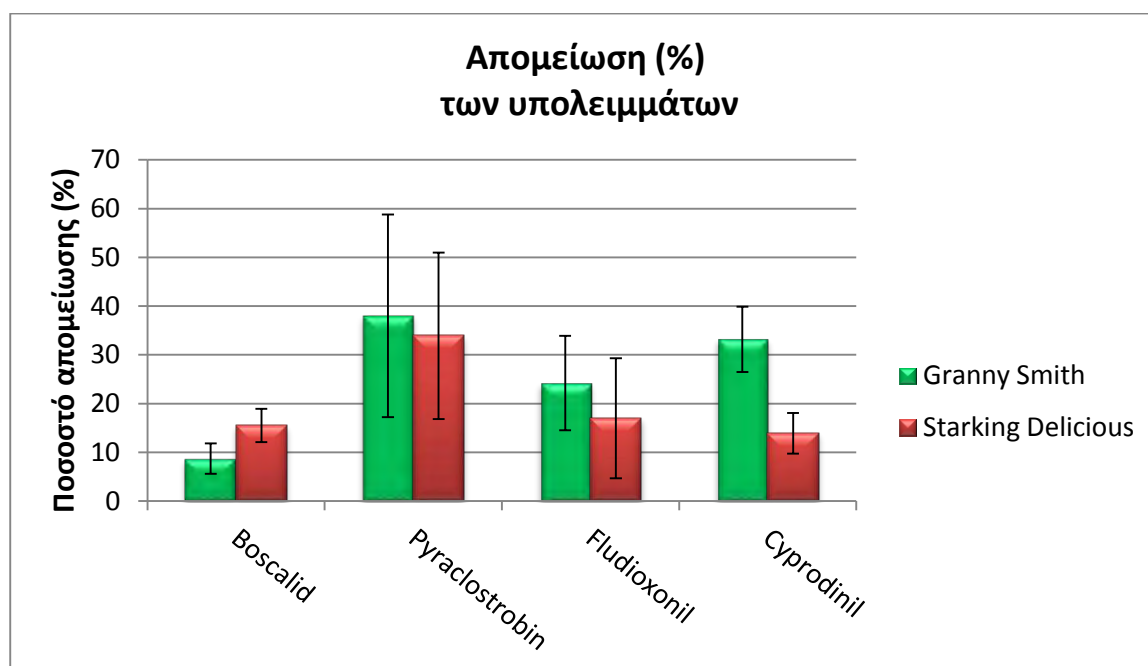
Από τον Πίνακα 50 παρατηρούμε ότι μετά την εμβάπτιση των μήλων στα μυκητοκτόνα (0 ημέρες) για καμία από τις δραστικές ουσίες δεν βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στις τιμές των υπολειμμάτων ανάμεσα στις δύο ποικιλίες μήλων.

Επίσης, στον Πίνακα 50 παρατίθενται οι μέσες τιμές των υπολειμμάτων για κάθε συνδυασμό χρόνου ψυχοσυντήρησης, ποικιλίας και δραστικής ουσίας. Για τον υπολογισμό των μέσων τιμών για τους 4 και 6 μήνες ψυχοσυντήρησης, χρησιμοποιήθηκαν όλες οι τιμές υπολειμμάτων για τις μετασυλλεκτικές μεταχειρίσεις που δέχθηκαν τα μήλα (MCP+O₃, MCP, O₃, Μάρτυρας). Πιο συγκεκριμένα, παρατηρούμε ότι μετά από 4 μήνες ψυχοσυντήρησης παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στις τιμές των υπολειμμάτων ανάμεσα στις δύο ποικιλίες μήλων, για τις δραστικές fludioxonil και cyprodinil που μελετήθηκαν. Επιπλέον, παρατηρούμε ότι οι διαφορές ανάμεσα στις δύο ποικιλίες μήλων διευρύνθηκαν μετά τους 6 μήνες ψυχοσυντήρησης. Επίσης, παρατηρούμε ότι τόσο τα υπολείμματα της δραστικής ουσίας fludioxonil όσο και αυτά του cyprodinil είχαν υψηλότερες τιμές στα μήλα της ποικιλίας Starking Delicious, σε σχέση με τα μήλα της ποικιλίας Granny Smith. Τέλος, γιατί δραστικές ουσίες boscalid και pyraclostrobin παρατηρούμε ότι οι τιμές των υπολειμμάτων ανάμεσα στις δύο ποικιλίες δεν διέφεραν σημαντικά μετά τους 6 μήνες ψυχοσυντήρησης.

3.2.4. Ποσοστό απομείωσης των υπολειμμάτων με την πάροδο 6 μηνών ψυχοσυντήρησης

Στο Διάγραμμα 17 παρουσιάζεται το ποσοστό απομείωσης των υπολειμμάτων μετά τους 6 μήνες ψυχοσυντήρησης των μήλων. Ο υπολογισμός των ποσοστών έγινε χρησιμοποιώντας τη μέση τιμή από όλες τις μεταχειρίσεις (MCP+O₃, MCP, O₃ και Μάρτυρας) που δέχθηκαν οι καρποί της κάθε ποικιλίας. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η δραστική ουσία boscalid παρουσίασε τα πιο χαμηλά ποσοστά απομείωσης υπολειμμάτων, ενώ η δραστική ουσία pyraclostrobin εμφάνισε τα υψηλότερα ποσοστά. Συμπερασματικά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η σταθερότερη από τις δραστικές ουσίες κατά τη διάρκεια ψυχοσυντήρησης ήταν το boscalid,

λιγότερο σταθερές ενώσεις ήταν το fludioxonil και το cyprodinil, ενώ η δραστική ουσία pyraclostrobin ήταν αυτή που απομειώθηκε σε μεγαλύτερο ποσοστό.



Διάγραμμα 17. Ποσοστό απομείωσης των υπολειμμάτων των διαφόρων δραστικών ουσιών μετά τους 6 μήνες ψυχοσυντήρησης, με τις γραμμές σφάλματος να δείχνουν την τυπική απόκλιση. Το ποσοστό απομείωσης των υπολειμμάτων υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τη μέση τιμή των συγκεντρώσεων από όλες τις μεταχειρίσεις που δέχθηκαν οι καρποί κάθε ποικιλίας μήλων.

3.3. Αποτελέσματα προσδιορισμού υπολειμμάτων από καρπούς ροδιών

3.3.1. Επίδραση του χρόνου ψυχοσυντήρησης στις τιμές των υπολειμμάτων

Στους Πίνακες 51 και 52 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της πορείας υποβάθμισης των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών boscalid και pyraclostrobin σε ρόδια της ποικιλίας Hicaz σε διαφορετικές συνθήκες ψυχοσυντήρησης.

Πίνακας 51. Υποβάθμιση των υπολειμμάτων (μg / g) της δραστικής ουσίας boscalid σε ρόδια της ποικιλίας Hicaz , σε σχέση με το χρόνο υπό διαφορετικές συνθήκες ψυχοσυντήρησης.

Boscalid Hicaz							
Διάρκεια ψυχοσυντήρησης	Xtend		Όζον		Μάρτυρας		
	M.O	RSD	M.O	RSD	M.O	RSD	
0 Ημέρες	0,30a	30,4	0,30	30,4	0,30a	30,4	
2 Μήνες	0,20b	30,9	0,30	19,8	0,29a	28,7	
4 Μήνες	0,19b	26,6	0,28	23,4	0,26a	26,4	
6 Μήνες	0,17b	31,3	0,24	32,5	0,23b	14,7	
Ε.Σ.Δ	0,05	0,068	***	0,075	N.S	0,068	*
	0,01	0,091		0,099		0,091	
	0,001	0,120		0,131		0,120	

Πίνακας 52. Υποβάθμιση των υπολειμμάτων (μg/g) της δραστικής ουσίας pyraclostrobin σε ρόδια της ποικιλίας Hicaz , σε σχέση με το χρόνο υπό διαφορετικές συνθήκες ψυχοσυντήρησης.

Pyraclostrobin – Hicaz							
Διάρκεια ψυχοσυντήρησης	Xtend		Όζον		Μάρτυρας		
	M.O	RSD	M.O	RSD	M.O	RSD	
0 Ημέρες	0,16a	24,8	0,16	25,0	0,16a	25,0	
2 Μήνες	0,10b	36,6	0,16	23,6	0,16a	35,1	
4 Μήνες	0,10b	15,8	0,14	24,6	0,14a	15,3	
6 Μήνες	0,10b	26,7	0,13	22,3	0,09b	23,3	
Ε.Σ.Δ	0,05	0,030	***	0,030	N.S	0,042	**
	0,01	0,041		0,041		0,057	
	0,001	0,054		0,054		0,073	

Από τον Πίνακα 51 παρατηρούμε ότι στη μεταχείριση (Όζον) δεν παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική μείωση των υπολειμμάτων της δραστικής ουσίας boscalid σε συνάρτηση με το χρόνο ψυχοσυντήρησής τους, όπου μετά από έξι μήνες καταγράφηκαν συγκεντρώσεις περίπου 44% χαμηλότερες της αρχικής συγκέντρωσης (0 ημέρες). Αντίθετα στατιστικά σημαντική μείωση στις τιμές των υπολειμμάτων της δραστικής ουσίας boscalid σε συνάρτηση με το χρόνο ψυχοσυντήρησης παρατηρήθηκε στις μεταχειρίσεις (Xtend) και (Μάρτυρας), όπου μετά από έξι μήνες ψυχοσυντήρησης καταγράφηκαν συγκεντρώσεις περίπου 20% χαμηλότερες της αρχικής συγκέντρωσης (0 ημέρες).

Επιπλέον, από τον Πίνακα 52 παρατηρούμε ότι στη μεταχείριση (Όζον) δεν παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική μείωση των υπολειμμάτων της δραστικής ουσίας pyraclostrobin, σε συνάρτηση με το χρόνο ψυχοσυντήρησης των ροδιών (μείωση περίπου 20% σε έξι μήνες). Αντίθετα στατιστικά σημαντική μείωση στις τιμές των υπολειμμάτων της δραστικής ουσίας pyraclostrobin σε συνάρτηση με το χρόνο ψυχοσυντήρησης παρατηρήθηκε στις μεταχειρίσεις (Xtend) και (Μάρτυρας), όπου μετά από έξι μήνες καταγράφηκαν συγκεντρώσεις περίπου 40% χαμηλότερες της αρχικής συγκέντρωσης (0 ημέρες).

3.3.2. Επίδραση των μεταχειρίσεων στις τιμές των υπολειμμάτων μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης.

Στον Πίνακα 53 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών boscalid και pyraclostrobin, μετά από διάστημα 6 μηνών ψυχοσυντήρησης των ροδιών της ποικιλίας Hicaz.

Τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης που παρατίθενται στον Πίνακα 53 δείχνουν ότι για τη δραστική ουσία boscalid στατιστικά σημαντικά μειωμένες τιμές υπολειμμάτων εμφάνισε η μεταχείριση (Xtend) καταγράφοντας μείωση 37%. Για τη δραστική ουσία pyraclostrobin παρατηρούμε ότι οι μεταχειρίσεις (Xtend) και (Μάρτυρας) παρουσιάζουν σημαντικά χαμηλότερες τιμές από τη μεταχείριση (Όζον).

Γενικά και για τα δύο μυκητοκτόνα η μικρότερη μείωση υπολειμμάτων καταγράφεται στη μεταχείριση συντήρησης των ροδιών σε ατμόσφαιρα όζοντος 300 ppb.

Πίνακας 53. Υπολείμματα των δραστικών ουσιών boscalid και pyraclostrobin για κάθε μεταχείριση, μετά τους 6 μήνες ψυχροσυντήρησης των ροδιών της ποικιλίας Hicaz.

Μεταχειρίσεις		Boscalid		Pyraclostrobin	
		M.O	RSD	M.O	RSD
Xtend		0,17b	31,2	0,10b	31,0
Όζον		0,24a	35,4	0,13a	22,7
Μάρτυρας		0,23ab	14,7	0,09b	23,3
Ε.Σ.Δ	0,05	0,061	*	0,031	**
	0,01	0,083		0,042	
	0,001	0,110		0,055	

4. Συζήτηση

Η συζήτηση που ακολουθεί οργανώνεται σε τρεις ενότητες, δύο για τα αποτελέσματα στα μήλα (επίδραση των μεταχειρίσεων ψυχοσυντήρησης στα ποιοτικά χαρακτηριστικά και στην υποβάθμιση των υπολειμμάτων των μυκητοκτόνων της μελέτης) και μια για τα αποτελέσματα στα ρόδια

Από τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων του πειράματος προκύπτει ότι με την πάροδο του χρόνου ψυχοσυντήρησης των μήλων παρατηρείται σημαντική υποβάθμιση ορισμένων ποιοτικών χαρακτηριστικών τους.

Ειδικότερα, η συνεκτικότητα της σάρκας των μήλων και στις δύο ποικιλίες που εξετάστηκαν, μειώθηκε σημαντικά μετά τους 6 μήνες ψυχοσυντήρησης. Οι μεταχειρίσεις που εφαρμόστηκαν επηρέασαν σημαντικά τη συνεκτικότητα της σάρκας, με τους καρπούς που είχαν δεχθεί την εφαρμογή της ουσίας MCP να παρουσιάζουν σημαντικά υψηλότερες τιμές συνεκτικότητας. Η οξύτητα του χυμού μειώθηκε σημαντικά με την πάροδο του χρόνου ψυχοσυντήρησης, με τη μείωση της οξύτητας να είναι σημαντική ήδη από τους 4 μήνες και να εμφανίζεται μειωμένη και μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης. Επιπλέον, οι μεταχειρίσεις επηρέασαν σημαντικά την οξύτητα των καρπών και των δύο ποικιλιών που εξετάστηκαν, με τις μεταχειρίσεις που περιελάμβαναν την εφαρμογή της ουσίας MCP να παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές οξύτητας του χυμού των μήλων. Αντίθετα, η συγκέντρωση των ολικών διαλυτών στερεών συστατικών δεν επηρεάστηκε σημαντικά ούτε από το διάστημα ψυχοσυντήρησης ούτε από τις μετασυστατικές μεταχειρίσεις που δέχθηκαν οι καρποί των δύο ποικιλιών μήλων. Τα παραπάνω αποτελέσματα συμφωνούν με τα αποτελέσματα σειράς δημοσιεύσεων, που αναφέρουν ότι η συνεκτικότητα της σάρκας των καρπών και η οξύτητα του χυμού παρουσιάζουν μειωμένες τιμές με την πάροδο του χρόνου ψυχοσυντήρησης, ενώ η συγκέντρωση των ολικών διαλυτών στερεών συστατικών δεν επηρεάζεται σημαντικά (Deell and Prange, 1998; Fan et al., 1999; Mullins et al., 2000; Skoog and Chu, 2001; Beaudry and Watkins, 2003; Leverentz et al., 2003; Kvikliene et al., 2006; Vilas-Boas and Kader, 2007; Jan and Rab, 2012).

Το χρώμα των μήλων, όπως εκφράζεται από τους δείκτες L^* , C^* , Hue και a^* , επηρεάστηκε σε ορισμένες περιπτώσεις από το χρόνο ψυχοσυντήρησης και από τις μετασυλλεκτικές μεταχειρίσεις που δέχθηκαν οι καρποί. Πιο συγκεκριμένα, ο δείκτης που εκφράζει τη φωτεινότητα του χρώματος του φλοιού των μήλων (L^*) έλαβε υψηλότερες τιμές (και στις δύο ποικιλίες μήλων) στη μεταχείριση που είχε γίνει αποκλειστική εφαρμογή της ουσίας 1-MCP, ενώ το διάστημα ψυχοσυντήρησης δεν επηρέασε σημαντικά τον δείκτη L^* . Το μετρήσιμο χρώμα του φλοιού των καρπών, όπως εκφράζεται από τον δείκτη C^* , έλαβε σημαντικά μειωμένες τιμές στη μεταχείριση που οι καρποί εκτίθεντο σε ατμόσφαιρα όζοντος χωρίς να έχει εφαρμοσθεί η ουσία 1-MCP, ενώ το διάστημα ψυχοσυντήρησης των καρπών δεν επηρέασε σημαντικά τις τιμές του δείκτη C^* . Ο δείκτης χρώματος Hue μειώθηκε σημαντικά μετά από 6 μήνες ψυχοσυντήρησης των μήλων της ποικιλίας Granny Smith, ενώ στους καρπούς της ποικιλίας Starking Delicious η παράμετρος Hue δεν επηρεάστηκε από το χρόνο ψυχοσυντήρησης. Η απόλυτη τιμή της παραμέτρου a^* μειώθηκε μετά τους 6 μήνες ψυχοσυντήρησης των μήλων της ποικιλίας Granny Smith. Επιπλέον, οι τιμές του δείκτη a^* επηρεάστηκαν από τις μεταχειρίσεις που δέχθηκαν οι καρποί της ποικιλίας Granny Smith, με τη χαμηλότερη απόλυτη τιμή να συναντάται στους καρπούς της μεταχείρισης όπου οι καρποί κατά τη διάρκεια ψυχοσυντήρησής τους βρίσκονταν σε συνθήκες τροποποιημένης ατμόσφαιρας με σταθερή συγκέντρωση όζοντος 300 ppb, ενώ οι καρποί με τις υψηλότερες απόλυτες τιμές της παραμέτρου a^* απαντήθηκαν στις μεταχειρίσεις όπου είχε γίνει εφαρμογή της ουσίας MCP. Η γενικότερη εικόνα σε ότι αφορά το χρώμα των καρπών της ποικιλίας Granny Smith είναι ότι μετά τους 4 μήνες ψυχοσυντήρησης οι καρποί στους οποίους δεν είχε εφαρμοστεί η ουσία 1-MCP εμφάνιζαν σημαντική αλλοίωση του χρώματος της επιδερμίδας τους από την ανάπτυξη επιφανειακού καφετιάσματος. Παράλληλα με την αλλοίωση του χρώματος της επιδερμίδας των μήλων της ποικιλίας Granny Smith καταγράφηκε η σημαντική ποιοτική υποβάθμιση των καρπών. Στους καρπούς της ποικιλίας Starking Delicious η αλλοίωση του χρώματος δεν επηρέασε σημαντικά την εμφάνισή τους. Τα παραπάνω αποτελέσματα σχετικά με το χρώμα των μήλων, συμφωνούν με αποτελέσματα αρκετών ερευνών που αναφέρουν ότι το χρώμα των καρπών

αλλοιώνεται από την ανάπτυξη του καφετιάσματος της επιδερμίδας των μήλων κατά τη διάρκεια ψυχοσυντήρησής τους και υπάρχουν εκτενείς αναφορές σχετικά με την επίδραση που έχει η εφαρμογή της ουσίας 1-MCP στην αναστολή ανάπτυξης του επιφανειακού εγκαύματος της επιδερμίδας των μήλων (Fan et al., 1999; Beaudry and Watkins, 2003; Jung and Watkins, 2003; Zanella, 2003; Moggia et al., 2009). Τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης των αποτελεσμάτων έδειξαν ότι το όζον δεν είχε σημαντική αρνητική επίδραση στα ποιοτικά χαρακτηριστικά των μήλων. Το παραπάνω συμπέρασμα είναι σύμφωνο με έρευνες που αναφέρουν ότι η ποιοτική υποβάθμιση των μήλων είναι σημαντική όταν η συγκέντρωση όζοντος υπερβεί τα 1,95 ppm (Smilanick, 2003; Horvitz and Cantalejo, 2014).

Η συγκέντρωση των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών που εξετάσθηκαν στα μήλα, μειώθηκαν με την πάροδο του χρόνου ψυχοσυντήρησης και σε ορισμένες περιπτώσεις οι μεταχειρίσεις είχαν σημαντική επίδραση στις τιμές των υπολειμμάτων στο τέλος της ψυχοσυντήρησης (6 μήνες). Ειδικότερα, η δραστική ουσία **boscalid** ήταν πολύ σταθερή κατά τη διάρκεια ψυχοσυντήρησης των καρπών και καμία από τις μεταχειρίσεις που δέχθηκαν οι καρποί μετασυσλεκτικά δεν επηρέασε σημαντικά τη συγκέντρωση των υπολειμμάτων της στα μήλα, ακόμη και μετά από έξι μήνες ψυχοσυντήρησης. Αντίθετα, για τις δραστικές ουσίες fludioxonil, cyprodinil και pyraclostrobin από τη στατιστική επεξεργασία των δεδομένων προέκυψε ότι στους καρπούς της ποικιλίας Granny Smith η μείωση των υπολειμμάτων κατά τη διάρκεια της ψυχοσυντήρησης ήταν σημαντική στις μεταχειρίσεις όπου εφαρμοζόταν τροποποιημένη ατμόσφαιρα όζοντος 300 ppb (μεταχειρίσεις (MCP + O₃) και (O₃)). Στα μήλα της ποικιλίας Starking Delicious σημαντική μείωση με την πάροδο του χρόνου ψυχοσυντήρησης παρατηρήθηκε μόνο στους καρπούς της μεταχείρισης (O₃).

Συμπερασματικά, η δραστική ουσία boscalid παρουσίασε σταθερότητα στα μήλα ακόμη και μετά την πάροδο 6 μηνών ψυχοσυντήρησης. Η παρατήρηση αυτή είναι σύμφωνη με αποτελέσματα αρκετών πειραμάτων όπου αναφέρεται ότι το boscalid είναι αρκετά σταθερό κατά την ψυχοσυντήρηση των καρπών (APVMA, 2004; Xiao and Boal, 2009; EFSA, 2010; Food Safety Commission, 2014). Επίσης, σχετικά με την επίδραση που

έχει το όζον στα υπολείμματα της δραστικής ουσίας boscalid, αναφέρεται, ότι η έκθεση σταφυλιών για διάστημα 1h σε συγκέντρωση όζοντος που έφθανε τα 10.000 $\mu\text{L/L}$ (10.000ppb) είχε ως αποτέλεσμα τη μη σημαντική μείωση των υπολειμμάτων του boscalid (Gabler et al., 2010; Misra, 2015). Επιπλέον, στην βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η επίδραση της σταθερής ατμόσφαιρας όζοντος 0,3 $\mu\text{L/L}$ (300ppb) για χρονικό διάστημα 36 ημερών ψυχοσυντήρησης δεν μείωσε σημαντικά τα υπολείμματα του boscalid (Karaca et al., 2012).

Αντίθετα, για τη δραστική ουσία **pyraclostrobin** παρατηρήθηκε μείωση των τιμών των υπολειμμάτων της στα μήλα με το χρόνο, με τη μείωση να γίνεται εμφανής ήδη από τους 4 μήνες ψυχοσυντήρησης στις μεταχειρίσεις όπου εφαρμοζόταν τροποποιημένη ατμόσφαιρα όζοντος. Η μείωση έφτασε το 50% της αρχικής συγκέντρωσης στα μήλα στους έξι μήνες μόνο στις μεταχειρίσεις με ατμόσφαιρα όζοντος (μεταχειρίσεις O_3 και MCP + O_3), ενώ σε αυτές χωρίς ατμόσφαιρα όζοντος η μείωση ήταν 10-20%.

Οι δραστικές ουσίες του σκευάσματος Switch (**cyprodinil και fludioxonil**) παρουσίασαν στατιστικά σημαντική μείωση των υπολειμμάτων τους στα μήλα μόνο σε μεταχειρίσεις που εφαρμοζόταν τροποποιημένη ατμόσφαιρα όζοντος (μείωση περίπου 30%). Συμπερασματικά, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι η τροποποίηση της ατμόσφαιρας του χώρου αποθήκευσης μετά από την προσθήκη όζοντος, είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού αποδόμησης των μυκητοκτόνων ουσιών pyraclostrobin, cyprodinil και fludioxonil κατά τη διάρκεια ψυχοσυντήρησης των καρπών. Με το παραπάνω συμπέρασμα συμφωνούν βιβλιογραφικές αναφορές σχετικές με την επίδραση που έχει το όζον στην αποδόμηση των pyraclostrobin και cyprodinil. Ειδικότερα, οι Gabler και συνεργάτες (2010) παρατήρησαν ότι η εφαρμογή ατμόσφαιρας όζοντος συγκέντρωσης 10.000 ppb για χρονικό διάστημα μίας ώρας σε καρπούς σταφυλιών, οδήγησε στη μείωση των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών pyraclostrobin και cyprodinil. Ειδικότερα, η μείωση των υπολειμμάτων του pyraclostrobin έφθασε το 100% και του cyprodinil ξεπέρασε το 75%. Ακόμη, τα αποτελέσματα των Karaca και συνεργατών (2012) δείχνουν ότι η δραστική ουσία cyprodinil αποδομείται γρηγορότερα όταν εφαρμοσθεί ατμόσφαιρα όζοντος σταθερής συγκέντρωσης 0,3 $\mu\text{L/L}$.

Συγκρίνοντας τις τιμές των υπολειμμάτων ανάμεσα στις δύο ποικιλίες μήλων παρατηρήθηκε ότι τα υπολείμματα των δραστικών ουσιών του σκευάσματος Switch στα μήλα της ποικιλίας Granny Smith, ήταν χαμηλότερα σε σχέση με τα υπολείμματα που προσδιορίστηκαν στα μήλα της ποικιλίας Starking Delicious τόσο στους τέσσερις όσο και στους έξι μήνες ψυχοσυντήρησης. Αντίθετα, για τις δραστικές ουσίες του σκευάσματος Bellis δεν βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ανάμεσα στις τιμές των υπολειμμάτων των δύο ποικιλιών μήλων.

Τέλος, για τους καρπούς των **ροδιών** της ποικιλίας Hicaz, από τη στατιστική ανάλυση **των υπολειμμάτων** των δραστικών ουσιών boscalid και pyraclostrobin προέκυψε ότι οι μεταχειρίσεις Xtend και Μάρτυρας παρουσίασαν στατιστικά σημαντική μείωση των υπολειμμάτων κατά τη διάρκεια ψυχοσυντήρησης, ενώ στην μεταχείριση Όζον η μείωση ήταν μικρότερη από 20% και δεν ήταν στατιστικά σημαντική. Στους καρπούς της μεταχείρισης Xtend παρατηρήθηκε σημαντική ανάπτυξη μετασυλλεκτικών σήψεων, που αποδόθηκε κύρια στην ανάπτυξη υψηλών ποσοστών υγρασίας και συγκεντρώσεων CO₂ εντός των σάκων τύπου Xtend. Ο μεγαλύτερος ρυθμός αποδόμησης των υπολειμμάτων στους καρπούς ροδιών της μεταχείρισης Xtend αποδόθηκε στη δράση μικροοργανισμών που αναπτύχθηκαν λόγω της υψηλής υγρασίας εντός των σάκων και λόγω της κατάρρευσης των ιστών από τη υψηλή συγκέντρωση του CO₂. Η τροποποιημένη ατμόσφαιρα που δημιουργείται εντός των σάκων τύπου Xtend μάλλον ευνόησε την ανάπτυξη μικροχλωρίδας στην επιφάνεια των καρπών, η οποία φαίνεται να εμφάνισε μια αποικοδομητική δραστηριότητα έναντι των μυκητοκτόνων. Για τη δραστική ουσία pyraclostrobin αναφέρεται ότι η μικροβιακή αποδόμηση είναι ο σημαντικότερος μηχανισμός διάσπασης μετά την φωτοαποδόμηση (E.C, 2001). Επίσης, αναφέρεται ότι η μικροβιακή διάσπαση του boscalid σε συνθήκες περιβάλλοντος, γίνεται σχετικά αργά και στη μικροβιακή δραστηριότητα αποδίδεται το 10% της συνολικά αποδομούμενης ποσότητας (APVMA, 2004). Επίσης, για το pyraclostrobin, αναφέρεται ότι η μικροβιακή του αποδόμηση γίνεται σχετικά αργά και το ποσοστό της συνολικά αποδομούμενης ποσότητας σε συνθήκες περιβάλλοντος που μπορεί να αποδοθεί σε μικροβιακή διάσπαση δεν ξεπερνά το 10 % (FAO, 2004c; E.C, 2001).

Αντίθετα με αυτά που καταγράφηκαν στα μήλα για την πορεία των υπολειμμάτων του boscalid και pyraclostrobin, στα ρόδια της μεταχείρισης σε ατμόσφαιρα όζοντος παρατηρήθηκε σημαντικά μικρότερος ρυθμός απομείωσης των υπολειμμάτων σε σχέση με τη μεταχείριση του μάρτυρα (κοινή ψυχροσυντήρηση). Η διαφορετική επίδραση της ατμόσφαιρας όζοντος στον ρυθμό αποδόμησης των υπολειμμάτων boscalid και pyraclostrobin στα μήλα και στα ρόδια προκύπτει από την τάση, όπως καταγράφεται από τα πειραματικά αποτελέσματα, να παρουσιάζει μείωση της τάξης του 50% και στις δύο ποικιλίες μήλων και 20% στα ρόδια, ενώ στην κοινή ψύξη να καταγράφει μείωση περίπου 20% στα μήλα και 40% στα ρόδια. Ο μειωμένος ρυθμός απομείωσης των υπολειμμάτων παρουσία όζοντος, με βάση βιβλιογραφικές αναφορές θα μπορούσε να αποδοθεί στον περιορισμό (λόγω της παρουσίας του όζοντος) της ανάπτυξης των μικροοργανισμών στην επιφάνεια των καρπών των ροδιών που θα μπορούσαν να αποδομήσουν τις δραστικές ουσίες και / ή στην ιδιότητα των δραστικών να μετακινούνται στο εσωτερικό του φλοιού των ροδιών, όπου είναι προστατευμένες από τη δράση του όζοντος (Suslow, 2004; Xiao and Boal, 2009; Gabler et al., 2010; Yassen et al., 2015). Διαφαίνεται λοιπόν μια διαφορετική επίδραση του ατμοσφαιρικού όζοντος στα επίπεδα συγκέντρωσης των πειραματικών συνθηκών (300 ppb) στο ρυθμό μείωσης των υπολειμμάτων των συγκεκριμένων μυκητοκτόνων στους δύο καρπούς (μήλων και ροδιών. Η παρατηρούμενη διαφορετική επίδραση πιθανώς να οφείλεται κυρίως στη διαφορετική φύση του εξωτερικού φλοιού των δύο καρπών (στο μήλο με τα κηρώδη χαρακτηριστικά του, ενώ στο ρόδι με το πάχος και την ιδιαίτερη υφή του) ή και στο διαφορετικής φύσης φορτίο της μικροχλωρίδας, που μπορούν να φέρουν αρχικά οι καρποί.

Συμπερασματικά αξιολογώντας τόσο τα αποτελέσματα της παρούσης εργασίας, όσο και τα αποτελέσματα της προαναφερόμενης βιβλιογραφίας, προκύπτει ότι πέραν του τρόπου εφαρμογής του όζοντος και της συγκέντρωσής του στην πορεία και στο ρυθμό μείωσης των υπολειμμάτων έχει σημαντικό ρόλο και το ίδιο το υπόστρωμα (π.χ. μήλο, ρόδι) με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του.

5. Βιβλιογραφία

- APVMA (Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority). (2004). Public release summary on evaluation of the new active Boscalid in the product Filan fungicide, APVMA, Canberra. 1-49.
- Artés, F., Tudela, J. and Villaescusa, R. (2000). Thermal postharvest treatments for improving pomegranate quality and shelf life. *Postharvest biology and technology* 18, 245-251.
- Beaudry, R. and Watkins, C. (2003). Use of 1-MCP on apples. *New York quarterly* 11, 11-13.
- Blankenship, S. and Dole, J. (2003). 1- Methylcyclopropene: a review. *Postharvest Biology and Technology* 28, 1-25.
- Caleb, O., Opara, U. and Witthuhn, C. (2012). Modified atmosphere packaging of pomegranate fruit and arils: A review. *Food bioprocess technology* 5, 15-30.
- Caprioli, F. and Quercia, L. (2014). Ethylene detection methods in post-harvest technology: A review. *Sensors and Actuators B* 203, 187–196.
- Chen, S., Li, P. and Cheng, L. (2008). Effects of high temperature coupled with high light on the balance between photooxidation and photoprotection in the sun-exposed peel of apple. *Planta* 228, 745–756.
- Chen, F., Huang, W. and Chien, P. (2007). Residue analysis of fungicide boscalid in cucumbers following applications of boscalid 50% water dispersible granule. *J. Food Drug. Anal.* 15, 174–177.
- Crisosto, C., Mitcham, E. and Kader, A. (1996). Pomegranate: Recommendations for Maintaining Postharvest Quality. *UC DAVIS Postharvest technology* p. 1-2.
- Crowe, M., Bushway, A., Bushway, J., Davis-Dentici, K. and Hazen, A. (2007). A comparison of single oxidants versus advanced oxidation processes as chlorine-alternatives for wild blueberry processing (*Vaccinium angustifolium*). *Int. J. Food Microbiol.* 116, 25–31.

- D'Aquino, S., Palma, A., Schirra, M., Continella, A., Tribulato, E. and Malfa, S. (2010). Influence of film wrapping and fludioxonil application on quality of pomegranate fruit. *Postharvest biology and technology* 55, 121-128.
- Deell, J. and Prange, R. (1998). Disorders in 'Cortland' apple fruit are induced by storage at 0 °C in controlled atmosphere. *HortScience* 33, 121-122.
- Dutot, M., Nelson, L. and Tyson, R. (2013) Predicting the spread of postharvest disease in stored fruit, with application to apples. *Postharvest Biology and Technology* 85, 45–56.
- EC (European Commission), (2001). Review report for the active substance pyraclostrobin - commission working document. SANCO 1420, 1-24.
- EFSA (European food safety authority), (2014). Reasoned opinion on the review of the existing maximum residue levels (MRLs) for 1-methylcyclopropene according to Article 12 of Regulation (EC) No 396/2005. *EFSA Journal* 12, 3746-3769.
- EFSA (European food safety authority), (2012). Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance diphenylamine. *EFSA Journal* 10 – 2486, 1-59.
- EFSA (European food safety authority), (2013). Reasoned opinion on the review of the existing maximum residue levels (MRLs) for cyprodinil according to Article 12 of Regulation (EC) No 396/2005. *EFSA Journal* 11-3406, 1-81.
- EFSA (European food safety authority), (2010). Reasoned opinion. Modification of the existing MRLs for boscalid in various crops. *EFSA Journal* 8-1780, 1-51.
- Errampalli, D. and Brubacher, N. (2006). Biological and integrated control of postharvest bluemold (*Penicillium expansum*) of apples by *Pseudomonas syringae* and cyprodinil. *Biological Control* 36, 49–56
- Fan, X., Blankenship, M. and Mattheis, P. (1999). 1-Methylcyclopropene inhibits apple ripening. *J. Am. Soc. Hortic. Sci.* 124, 690-695.
- Fan, X., Mattheis, P. and Blankenship, S. (1999). Development of apple superficial scald, soft scald, core flush, and greasiness is reduced by MCP. *J Agric Food Chem.* 47, 3063-3068.

- FAO, (Food and Agriculture Organisation of the United Nations), (2001). Diphenylamine (030) In. Pesticide residues in food- Evaluations 2001. Part I Residues . *FAO plant production and protection paper* 171, 155-191.
- FAO, (Food and Agriculture Organisation of the United Nations), (2004a). Cyprodinil (207). In *pesticide residues in food - Report of the 2003 joint FAO/WHO meeting of experts*, 53-72.
- FAO (Food and Agriculture Organisation of the United Nations), (2004b). Evaluations 2004- Part I – Residues volume 1. In Pesticide residues in food – 2004. *FAO plant production and protection paper* 182/1, 208-386.
- FAO (Food and Agriculture Organisation of the United Nations), (2004c). Evaluations 2004- Part I – Residues volume 2. In Pesticide residues in food – 2004. *FAO plant production and protection paper* 182/2, 1036-1037.
- FAO (Food and Agriculture Organisation of the United Nations), (2010). 1 – Methylcyclopropene, In *FAO specifications and evaluations for 1-MCP*. 1 – 26.
- FAO, 2014. Pyraclostrobin (210) JMPR. Evaluations - Part I - Residues. In. Pesticide residues in food 2014. *Plant production and protection paper* 222, 1755 – 1758.
- Farneti, B., Gutierrez, M., Novak, B., Busatto, N., Ravaglia, D., Spinelli, F. and Costa, G. (2015). Use of the index of absorbance difference (IAD) as a tool for tailoring post-harvest 1-MCP application to control apple superficial scald. *Scientia Horticulturae* 190, 110–116.
- Felicetti, A. and Schrader, E. (2008). Changes in pigments concentrations associated with the degree of sunburn browning of 'Fuji' apple. *J. Am. Soc. Hortic. Sci.* 133, 27–34.
- Forney, F., Song, J., Fan, L., Hildebrand, D. and Jordan, A. (2003). Ozone and 1-MCP alter the postharvest quality of broccoli. *J. Am. Soc. HorticSci.* 128:403–408.
- FSC (Food Safety Commission), (2014). Evaluation Report – BOSCALID *Pesticides Expert Committee*, 1-27.

- Gabler, F., Smilanick, J., Mansour, M. and Karaca, H. (2010). Influence of fumigation with high concentrations of ozone gas on postharvest gray mold and fungicide residues on table grapes. *Postharvest Biology and Technology* 55, 85-90.
- Ghahramani, F. and Scott, J. (1998). Oxygen stress of Granny Smith apples in relation to superficial scald, ethanol, afarnesene and conjugated trienes. *Aust. J. Agric. Res.* 49, 207-210.
- Gwanpua S., Verlinden, B., Hertog, M., Van Impec, J., Nicolai B., and Geeraerd, H. (2013). Towards flexible management of postharvest variation in fruit firmness of three apple cultivars. *Postharvest Biology and Technology* 85, 18–29.
- Hassenberg, K., Frohling, A., Geyer, M., Schluter, O. and Herppich, B. (2008). Ozonated wash water for inhibition of *Pectobacterium carotovorum* on carrots and the effect on the physiological behaviour of produce. *Eur. J. Hortic Sci.* 73, 37–42.
- Hernandez, O., Torres, C., Moya-Leónc, M., Opazo, M. and Razmilic, I. (2014). Roles of the ascorbate–glutathione cycle, pigments and phenolics in postharvest ‘sunscald’ development on ‘Granny Smith’ apples (*Malus domestica* Borkh.). *Postharvest Biology and Technology* 87, 79–87.
- Horvitz, S. and Cantalejo, M. (2014). Application of ozone for the postharvest treatment of fruits and vegetables. *Critical reviews in food science and nutrition* 54, 312–339.
- Ippolito, A., Ghaouth, A., Wilson, C. and Wisniewski, M. (2000). Control of postharvest decay of apple fruit by *Aureobasidium pullulans* and induction of defense responses. *Postharvest Biology and Technology* 19, 265–272.
- Jan, I. and Rab, A. (2012). Influence of storage on physico-chemical changes in fruit of apple cultivars. *The journal of animal and plant sciences* 22, 708-714.
- Jung, S. and Watkins, C. (2003). Superficial scald control after delayed treatment of apple fruit with diphenylamine (DPA) and 1-methylcyclopropene (1-MCP). *Postharvest biology and technology* 50, 45 – 52

- Karaca, H. (2010). Use of ozone in the citrus industry. *Ozone- Sci. Eng.* 32, 122–129.
- Karaca, H., Walse, S. and Smilanick, L. (2012). Effect of continuous 0.3µL/L gaseous ozone exposure on fungicide residues on table grape berries. *Postharvest Biology and Technology* 64, 154-159.
- Konstantinou, S., Karaoglanidis, G., Bardas, G., Minas, I., Doukas, E. and Markoglou, A. (2011). Postharvest Fruit Rots of Apple in Greece: Pathogen Incidence and Relationships Between Fruit Quality Parameters, Cultivar Susceptibility and Patulin Production. *Plant Disease* 95, 666 – 672.
- Kvikliene, N., Kviklys, D. and Viškėlis, P. (2006). Changes in fruit quality during ripening and storage in the apple cultivar 'Auksis'. *Journal of fruit and ornamental plant research* 14, 195 – 202.
- Leverentz, B., Conway, S, Janisiewicz, W., Saftner R. and Camp, M. (2003). Effect of combining MCP treatment, heat treatment, and biocontrol on the reduction of postharvest decay of 'Golden Delicious' apples. *Postharvest Biology and Technology* 27, 221-233.
- Li, L., Lichter, A., Chalupowicz, D., Gamrasni, D., Goldberg, T., Nerya, O., Ben-Arie, R. and Porat, R. (2016). Effects of the ethylene-action inhibitor 1-methylcyclopropene on postharvest quality of non-climacteric fruit crops. *Postharvest biology and technology* 111, 322 – 329.
- Lohmann, W., Dotzer, R., Gutter, G., Van Leeuwen, M. and Karst, U. (2009). On-line electrochemistry / liquid chromatography/mass spectrometry for the simulation of pesticide metabolism. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 20, 138–145.
- Lurie, S., Pesis, E. and Ben-Arie, R. (1991). Darkening of sunscald on apples in storage is a non-enzymatic and non-oxidative process. *Postharvest Biol. Technol.* 1, 119–125.
- Lurie, S. and Watkins, C.B., (2012). Superficial scald, its etiology and control. *Post harvest Biol. Technol.* 65, 44–60.
- Ma, F. and Cheng, L. (2004). Exposure of the shaded side of apple fruit to full sun leads to up-regulation of both the xanthophylls cycle and the ascorbate–glutathione cycle. *Plant Sci.* 166, 1479–1486.

- Mari, M., Neri, F., and Bertolini, P. (2010). Chapter 9 New Approaches for Postharvest Disease Control in Europe. Page 124. In *Plant Pathology in the 21st Century: Contributions to the 9th International Congress - Postharvest Pathology*. Editors Dov Prusky - M. Lodovica Gullino. Springer Science+Business Media B.V. 2010.
- McGuire, G. (1992). Reporting of objective color measurements. *HortScience* 27, 1254-1255.
- Mir, N., Perez, R. and Beaudry, M. (1999). A poststorage burst of 6-methyl-5-hepten-2-one (MHO) may be related to superficial scald development in Cortland apples. *J. Am. Soc. Hortic. Sci.* 124, 173 - 176.
- Misra, N. (2015). The contribution of non-thermal and advanced oxidation technologies towards dissipation of pesticide residues. *Trends in Food Science & Technology* 45, 229 – 244.
- Moggia, C., Hernandez, O., Pereira, M., Lobos, G. and Yuri, J. (2009). Effect of the cooling system and 1-mcp on the incidence of superficial scald in 'Granny Smith' apples. *Chilean journal of agricultural research* 63, 383-390.
- Mullins, D., McCollum, G. and McDonald, E. (2000). Consequences on ethylene metabolism of inactivating the ethylene receptor sites in diseased non-climacteric fruit. *Postharvest Biol. Technol.* 19, 155-164.
- Nakajima, N., Matsuyama, T., Tamaoki, M., Saji, H., Auno, M., Kubo, A. and Kondo, N. (2001). Effects of ozone exposure on the gene expression of ethylene biosynthetic enzymes in tomato leaves. *Plant Physiol. Biochem.* 39, 993–998.
- Nanda, S., Rao, S., and Krishnamurthy, S. (2001). Effects of shrink film wrapping and storage temperature on the shelf life and quality of pomegranate fruits cv. Ganesh. *Postharvest biology and technology* 22, 61-69.
- Opara, U., Atukuri, J. and Fawole, O. (2015). Application of physical and chemical postharvest treatments to enhance storage and shelf life of pomegranate fruit – A review. *Scientia horticulturae* 197, 41-49.
- Overmyer, K., Tuomine, H., Kettunen, R., Betz, C., Langebartels, C., Sanderman, J. and Kangasjarvi, J. (2000). Ozone-sensitive Arabidopsis rcd1 mutant reveals opposite roles for ethylene and

- jasmonate signalling pathways in regulating superoxide dependent cell death. *Plant Cell* 12, 1849–1862.
- Palou, L., Crisosto, H., Smilanick, L., Adaskaveg, E. and Zoffoli, P. (2002). Effects of continuous 0.3 ppm ozone exposure on decay development and physiological responses of peaches and table grapes in cold storage. *Postharvest Biol. Technol.* 24, 39–48.
- Palou, L., Crisosto, C. and Garner, D. (2007). Combination of postharvest antifungal chemical treatments and controlled atmosphere storage to control gray mold and improve storability of 'Wonderful' pomegranates. *Postharvest biology and technology* 43, 133-142.
- Pareek, S., Valero, D. and Serrano M. (2015). Postharvest biology and technology of pomegranate. *Journal of the science of food and agriculture* 95, 2360 – 2379.
- Pascual, A., Llorca, I. and Canut, A. (2007). Use of ozone in food industries for reducing the environmental impact of cleaning and disinfection activities. *Trends Food Sci. Tech.* 18, 29 – 35.
- Rao, V., Lee, I., Creelman, A., Mullet, E. and Davis, R. (2000). Jasmonate perception desensitises O₃-induced salicylic acid biosynthesis and programmed cell death in Arabidopsis. *Plant Cell.* 12, 1633–1646.
- Restaino, L., Frampton, W., Hemphill, B. and Palnikar, P. (1995). Efficacy of ozonated water against various food-related microorganisms. *Appl. Environ. Microb.* 61, 3471–3475.
- Rodgers, L., Cash, N., Siddiq, M. and Ryser, T. (2004). A comparison of different chemical sanitizers for inactivating *Escherichia coli* O157:H7 and *Listeria monocytogenes* in solution and on apples, lettuce, strawberries, and cantaloupe. *J. Food Protect.* 67, 721–731.
- Saltveit, M. (1999). Effect of ethylene on quality of fresh fruits and vegetables. *Postharvest Biol. Technol.* 15, 279–292.
- Sarig, P., Zahavi, T., Zutkhi, Y., Yannai, S., Lisker, N. and Ben-Arie, R. (1996). Ozone for control of postharvest decay of table grapes caused by *Rhizopus stolonifer*. *Physiol. Mol. Plant Pathol* 48, 403–415.
- Scott, J., Yuen, C. and Ghahramani, F. (1995). Ethanol vapor - A new anti-scald treatment for apples. *Postharvest. Biol. Technol* 6, 201-208.

- Skoog, L. and Chu, C. (2001). Effect of ozone on qualities of fruits and vegetables in cold storage. *Can. J. Plant Sci* 81, 773–778.
- Smilanick, J. (2003). Use of ozone in storage and packing facilities. *Washington tree fruit postharvest conference*. 1-10.
- Suslow, T. (2004) Ozone Applications for Postharvest Disinfection of Edible Horticultural Crops. *ANR Publication 8133*, 1-8.
- Tassoni, A., Watkins, C. and Davies, J. (2006). Inhibition of the ethylene response by 1-MCP in tomato suggests that polyamines are not involved in delaying ripening, but may moderate the rate of ripening or over-ripening. *Journal of Experimental Botany* 57, 3313–3325.
- Tzortzakis, N., Taybi, T., Roberts, R., Singleton, I., Borland, A. and Barnes, J. (2011). Low-level atmospheric ozone exposure induces protection against *Botrytis cinerea* with down-regulation of ethylene-, jasmonate- and pathogenesis-related genes in tomato fruit. *Postharvest biology and technology* 61, 152-159.
- Vilas-Boas, E. and Kader, A. (2007). Effect of 1-methylpropene (1-MCP) on softening of fresh-cut kiwifruit, mango and persimmon slices. *Postharvest biology and technology* 43, 238-244.
- Wang, Z., Cang, T., Qi, P., Zhao, X., Xu, H., Wang, X., Zhang, H. and Wang, X. (2015). Dissipation of four fungicides on greenhouse strawberries and an assessment of their risks. *Food Control*. 55, 215-220.
- Watkins, B., Nock, F. and Whitaker, D. (2000). Responses of early, mid and late season apple cultivars to post-harvest application of 1-methylcyclopropene under air and controlled atmosphere conditions. *Postharvest Biol. Technol.* 19, 17–32.
- Whitaker, D., Solomos, T. and Harrison, J. (1997). Quantification of alpha-farnesene and its conjugated trienols oxidation products from apple peel by C-18 HPLC with UV-detection. *J. Agric. Food Chem.* 45, 760–765.
- Willis, R. Warton, M., Mussa, D. and Chew, L. (2001) Ripening of climacteric fruits initiated at low ethylene levels. *Aust. J. Exp. Agric.* 41, 89–92.
- Wu, G., Luan, G., Lan, Y., Lo, H. and Chan, S. (2007). Removal of residual pesticides on vegetable using ozonated water. *Food Control* 18, 466–472.

- Xiao, C. and Boal, R. (2009). Preharvest application of a boscalid and pyraclostrobin mixture to control postharvest gray mold and blue mold in apples. *Plant Disease* 93, 185 – 189.
- Xu, L. (1999). Use of ozone to improve the safety of fresh fruits and vegetables. *Food Technology* 53, 58-62.
- Yaseen, T., Ricelli, A., Turan, B., Albanese, P. and D'onghia, M. (2015). Ozone for post-harvest treatment of apple fruits. *Phytopathologia Mediterranea*. 54, 94–103.
- Yuri, A., Neira, A., Quilodran, A., Razmilic, I., Motomura, Y., Torre, C. and Palomo, I. (2010). Sunburn on apples is associated with increases in phenolic compounds and antioxidant activity as a function of the cultivar and areas of the fruit. *J. Food Agric. Environ.* 8, 920–925.
- 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* 27, 69-78.
- Zhang, D., Spadaro, D., Valente, S., Garibaldi, A. and Gullino, M. (2011). Cloning, characterization, expression and antifungal activity of an alkaline serine protease of *Aureobasidium pullulans* PL5 involved in the biological control of postharvest pathogens. *International journal of food microbiology* 153 (3) : 453-464.
- Βασιλακάκης, Μ. (2006). (Μετασυλλεκτική φυσιολογία - Μεταχείριση Οπωροκηπευτικών Και Τεχνολογία. *Εκδόσεις Γαρταγάνη*. Θεσσαλονίκη σελ 148-149.)
- Γιαννοπολίτης, Κ. και Μήτσης, Τ. (2012). Ημερίδα για την ροδιά στην Καβάλα, οι ιδιαιτερότητες της καλλιέργειας και τα προβλήματα φυτοπροστασίας στο επίκεντρο. *Γεωργία – Κτηνοτροφία* 1, 42- 48.
- Δρογούδη, Π., Βασιλακάκης, Μ., Θωμίδης, Θ., Ναβροζίδης, Ε., και Παντελίδης, Γ. (2012). Εγχειρίδιο για την καλλιέργεια της ροδιάς. *Ινστιτούτο φυλλοβόλων δέντρων Νάουσας*, 1-32.
- Ζιώγας, Β., και Μάρκογλου, Α. (2010). Γεωργική φαρμακολογία. *Εκτυπωτική Αττικής*. Σελ. 182.(0- 846 σ.)

Συντακτική Ομάδα ΑγροΤύπου (2014)Οι κυριότερες ασθένειες των μηλοειδών. Αφιέρωμα Μηλοειδή. *Γεωργία και Κτηνοτροφία*, τεύχος 6, σελ. 117.

Πηγές από το διαδίκτυο

[Πηγή 1] →<http://www3.syngenta.com/country/gr/el/products/cropprotection/fungicides/Pages/SWITCH-25-37.5-WG.aspx>

[Πηγή 2] →http://www.agro.basf.gr/agroportal/gr/el/crop_protection/product_catalogue/product_details_56093.html

[Πηγή 3] →<http://www.agrotypos.gr/pharmacy/index.asp?mod=productCard&ProductAA=2095&id=54097>

[Πηγή 4] →<http://www.agrotypos.gr/pharmacy/index.asp?mod=productCard&ProductAA=3541&id=54097>

[Πηγή 5] →<http://www.agrotypos.gr/pharmacy/index.asp?mod=productCard&ProductAA=3473&id=54097>

[Πηγή 6] →<http://www.agrotypos.gr/pharmacy/index.asp?mod=productCard&ProductAA=3009&id=54095>

[Πηγή 7] →<http://www.agrotypos.gr/pharmacy/index.asp?mod=productCard&ProductAA=1242&id=54095#Μηλιά>

[Πηγή 8] →<http://www.agrotypos.gr/pharmacy/index.asp?mod=productCard&ProductAA=3995&id=54097;>

[Πηγή 9] →<http://www.agrotypos.gr/pharmacy/index.asp?mod=productCard&ProductAA=1268&id=54097>).

[Πηγή10]→<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/fluka/46102?lang=en®ion=GR>

[Πηγή11]→<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/fluka/34389?lang=en®ion=GR>

[Πηγή12]→<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/fluka/33696?lang=en®ion=GR>

[Πηγή13]→<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/fluka/33875?lang=en®ion=GR>

[Πηγή14]→<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/2.html>