

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΙΑΤΡΙΚΗΣ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ

«ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΥΓΙΕΙΝΗ»

ΠΟΙΟΤΗΤΑ – ΑΣΦΑΛΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΥΔΑΤΩΝ & ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ

ΙΩΑΝΝΑ Σ. ΠΥΛΙΟΥ

Χημικός

**Επίδραση μετασυλλεκτικών εφαρμογών όζοντος στην υπολειμματικότητα
γεωργικών φαρμάκων**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΛΑΡΙΣΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2015

ΙΩΑΝΝΑ Σ. ΠΥΛΙΟΥ

Επίδραση μετασυλλεκτικών εφαρμογών όζοντος στην υπολειμματικότητα
γεωργικών φαρμάκων

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Ιατρικής,

Μεταπτυχιακή Ειδίκευση «Εφαρμοσμένη Δημόσια Υγεία & Περιβαλλοντική
Υγιεινή», Ποιότητα – Ασφάλεια Τροφίμων και Υδάτων & Δημόσια υγεία

Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης: 16 Οκτωβρίου 2015

“Η έγκριση της διπλωματικής εργασίας από το Τμήμα Ιατρικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα”

Νόμος 5343/32, άρθρο 202 παρ. 2

Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

Πρώτος Εξεταστής (Επιβλέπων) Τσιρόπουλος Νικόλαος
Καθηγητής, Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Δεύτερος Εξεταστής Νάνος Γεώργιος
Καθηγητής, Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Τρίτος Εξεταστής Τσακάλωφ Ανδρέας
Επίκουρος Καθηγητής
Τμήμα Ιατρικής, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Περίληψη

Τα φυτοφάρμακα αποτελούν σήμερα ένα απαραίτητο μέσο για την προστασία των καλλιεργούμενων φυτών από διάφορους εχθρούς και ασθένειες για να διασφαλιστεί η ποιότητα και να διατηρηθεί υψηλή η γεωργική παραγωγή. Ωστόσο, η χρήση φυτοπροστατευτικών ουσιών (φ.ο.) κατά την παραγωγή οδηγεί συχνά στην παρουσία υπολειμμάτων φ.ο. σε φρούτα και λαχανικά μετά τη συγκομιδή. Η παρουσία των υπολειμμάτων φ.ο. είναι μια ανησυχία για τους καταναλωτές λόγω των αρνητικών τους επιδράσεων, μια ανησυχία η οποία είχε ως αποτέλεσμα, να συσταθούν κατάλληλοι οργανισμοί – αρμόδιοι φορείς οι οποίοι, όχι μόνο είναι υπεύθυνοι για τον έλεγχο υπολειμμάτων φ.ο., αλλά και για τη θέσπιση νομοθεσίας που αφορά την έγκριση και τη χρήση τους.

Σκοπός του πειράματος ήταν να καταγραφεί και να μελετηθεί η πορεία των υπολειμμάτων ορισμένων φ.ο. στα μήλα κατά την συντήρησή τους σε διαφορετικές συνθήκες ψυχοσυντήρησης. Οι διαφορετικές συνθήκες αφορούσαν στην εφαρμογή 1-methylcyclopropane ή όχι πριν τη συντήρηση και στην παρουσία όζοντος (ατμόσφαιρα όζοντος συγκέντρωσης 50-60ppb) ή στην απουσία όζοντος στην ατμόσφαιρα των θαλάμων ψυχοσυντήρησης, που διατηρήθηκαν στους 0 °C και 90-95% σχετική υγρασία. Το πείραμα έγινε με κόκκινα μήλα ποικ. RedChiefaπό την περιοχή της Ζαγοράς Πηλίου, και η ψυχοσυντήρησή τους έγινε στις εγκαταστάσεις του Αγροτικού Συνεταιρισμού Ζαγοράς Πηλίου.

Η μελέτη της πορείας των υπολειμμάτων φ.ο. στα μήλα επικεντρώθηκε σε τέσσερις δραστικές ουσίες, τα εντομοκτόνα chlorpyrifos-ethyl, deltamethrin, indoxacarb, καθώς και το μυκητοκτόνο boscalid. Η μελέτη διήρκεσε έξι μήνες με δειγματοληψίες σε τακτά χρονικά διαστήματα. Για την ανάλυση και τον προσδιορισμό των chlorpyrifos-ethyl, boscalid, deltamethrin και indoxacarb χρησιμοποιήθηκε σύστημα αέριου χρωματογράφου με ανιχνευτή δέσμωσης ηλεκτρονίων (ECD). Συνολικά αναλύθηκαν περί τα 90 δείγματα μήλων.

Συμπερασματικά, σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το πειραματικό μέρος της εργασίας δεν παρατηρήθηκε, για κανένα από τις φ.ο. της μελέτης, σημαντική διαφοροποίηση των συγκεντρώσεων των φ.ο. στα μήλα σε κανένα χρονικό σημείο των 180 ημερών ψυχοσυντήρησης τους, είτε με την παρουσία είτε με απουσία όζοντος. Η σταθερότητα αυτή των φ.ο. στα αποθηκευμένα μήλα μπορεί να αποδοθεί στις ιδιαίτερες συνθήκες αποθήκευσης (χαμηλές θερμοκρασίες και απουσία ακτινοβολίας). Το όζον δεν προέκυψε να έχει επίδραση στην ταχύτερη απομείωση των υπολειμμάτων, γεγονός που αποδίδεται είτε στη φύση των μορίων, είτε στη χαμηλή συγκέντρωση όζοντος που εφαρμόστηκε.

Summary

Nowadays, pesticides constitute significant means for cultivated plant protection against various enemies and diseases, to safeguard the quality and economic volume of agricultural products. However, the use of pesticides during plant cultivation often leads to the presence of pesticide residues in fruits and vegetables after harvest. The presence of pesticide residues concerns the consumers due to their possible negative effects to human health. This concern resulted in the establishment of organizations and competent authorities, which not only are responsible for the control of pesticide residues, but also for the enactment of legislation regarding their use.

The purpose of the experiment was to study the fate of residues of target pesticides on apples during cold storage under different conditions. These conditions concerned the application of 1-methyl-cyclopropene before cold storage and the presence of ozone (ozone atmosphere of 60 ppb) or the absence of ozone in the atmosphere of chambers kept at 0 °C and 90-95% RH. The experiment was done on red apples cv. Red Chief from the region of Zagora at mountain Pelion and the cold storage facilities of Agricultural Cooperative of Zagora, Pelion.

The study was focused on four pesticides, the insecticides chlorpyrifos-ethyl, deltamethrin, indoxacarb, and the fungicide boscalid. The residues were monitored for six months with analysis of apple samples taken on a regular basis. For the determination of pesticide residues a gas chromatography system with an Electron Capture Detector (GC-ECD) was used. In total, around 90 samples of apples were analyzed.

In conclusion, according to the results that came up from the experimental part, no significant concentration changes were observed, for any of the target pesticides, in apples during the 180 days of cold storage with or without ozone.

This stability of the pesticides in the stored apples can be attributed to the special conditions of storage (low temperature and absence of solar radiation). Ozone didn't seem to have an effect on the faster impairment of the residues, a fact that can be attributed either to the nature of the molecules or the low ozone concentration.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

| | |
|-----------------------------|----|
| ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ..... | i |
| ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΠΙΝΑΚΩΝ..... | ii |
| ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ..... | v |

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

| | |
|--|----|
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Μήλο: Οφέλη για την υγεία και η σημασία της μετασυλλεκτικής διαχείρισής του..... | 2 |
| 1.1 Η ιστορία της μηλιάς..... | 2 |
| 1.2. Βοτανική Χαρακτηριστικά – Συστηματική ταξινόμηση..... | 3 |
| 1.3 Ένα μήλο την ημέρα..... | 6 |
| 1.4 Ποικιλίες και υποκείμενα..... | 10 |
| 1.5 Κίνδυνοι μηλοειδών..... | 11 |
| 1.6 Σημασία της μετασυλλεκτικής διαχείρισης μήλων..... | 12 |
| 1.7 Τρόποι μετασυλλεκτικής διαχείρισης μήλων..... | 13 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΓΕΩΡΓΙΚΑ ΦΑΡΜΑΚΑ – ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ

| | |
|---|----|
| 2.1 Γενικά περί φυτοπροστασίας..... | 15 |
| 2.2 Η ιστορική ανασκόπηση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων..... | 16 |
| 2.3 Συνέπειες των Φυτοπροστατευτικών Προϊόντων – Νομοθεσία..... | 17 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Προσδιορισμός υπολειμμάτων ΦΠΠ

| | |
|--|----|
| 3.1 Έλεγχος γεωργικών προϊόντων για προσδιορισμό υπολειμμάτων και δειγματοληψία..... | 21 |
| 3.2 Αναλυτική μεθοδολογία προσδιορισμού υπολειμμάτων..... | 22 |

| | |
|---|----|
| 3.2.1 Ορθότητα –Ακρίβεια..... | 24 |
| 3.2.2 Γραμμικότητα..... | 25 |
| 3.2.3 ΌριοΑνίχνευσης (LimitofDetection, LOD)καιΌριοΠοσοτικούΠροσδιορισμού (Limitofquantification, LOQ)..... | 25 |
| 3.2.4 Διεργαστηριακές Εξετάσεις Ελέγχου Ικανότητας..... | 26 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Χρήσεις του όζοντος στη συντήρηση τροφίμων

| | |
|--|----|
| 4.1 Φυτικοχημικές ιδιότητες του όζοντος (O ₃)..... | 28 |
| 4.2 Κυριότερες χρήσεις και εφαρμογές του όζοντος..... | 29 |
| 4.3 Χρήση του όζοντος στο νερό..... | 30 |
| 4.4 Χρήση του όζοντος ως αέριο..... | 33 |
| 4.5 Παραγωγή όζοντος..... | 35 |
| 4.6 Ασφάλεια..... | 36 |

| | |
|--------------------------|----|
| ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ..... | 37 |
|--------------------------|----|

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. Διαδικασίες εργασίας για τη μελέτη υπολειμμάτων Φυτοπροστατευτικών Ουσιών σε μήλα

| | |
|--|----|
| 5.1 Φυτοπροστατευτικά προϊόντα και οι εφαρμογές τους στα μήλα..... | 39 |
| 5.2 Μεταχειρίσεις, Ψυχροσυντήρηση και Δειγματοληψία..... | 41 |
| 5.3 Προετοιμασία δειγμάτων για ανάλυση..... | 43 |
| 5.4 Αντιδραστήρια και διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν..... | 43 |
| 5.5 Δραστικές ουσίες και πρότυπα διαλύματα..... | 44 |

| | |
|---|----|
| 5.6 Υλικά και όργανα εξοπλισμού..... | 44 |
| 5.7 Διαδικασία εκχύλισης δειγμάτων..... | 46 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. Αποτελέσματα – Συζήτηση

| | |
|---|----|
| 6.1 Αναλυτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου ανάλυσης..... | 47 |
| 6.2 Υποβάθμιση των υπολειμμάτων του chlorpyrifos-ethyl..... | 50 |
| 6.3 Υποβάθμιση των υπολειμμάτων του boscalid..... | 55 |
| 6.4 Υποβάθμιση των υπολειμμάτων του deltamethrin..... | 59 |
| 6.5 Υποβάθμιση των υπολειμμάτων του indoxacarb..... | 64 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. Συζήτηση - Συμπεράσματα

| | |
|---|----|
| 7.1 Συζήτηση για την πορεία των υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών ουσιών σε φρούτα και λαχανικά συμπεράσματα της πειραματικής εργασίας..... | 69 |
| 7.2 Συμπεράσματα..... | 72 |

| | |
|-------------------|----|
| BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ..... | 74 |
|-------------------|----|

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας και Γεωργικής Φαρμακολογίας της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας κατά το έτος 2013. Ολοκληρώνοντας τη συγγραφή της διατριβής, έχω υποχρέωση να ευχαριστήσω θερμά όλους όσους συνέβαλλαν στην πραγματοποίησή της.

Αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω με τα θερμότερα λόγια τον καθηγητή μου κ. Νικόλαο Τσιρόπουλο, Καθηγητή της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, για την ανάθεση του θέματος, την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου, τις πολύτιμες συμβουλές και τις ερευνητικές κατευθύνσεις κατά τη διάρκεια αυτής της εργασίας. Οποιαδήποτε δημόσια αναγνώριση της συνεισφοράς του στην παρούσα διατριβή, αλλά και στην πορεία μου εν γένει, είναι ανεπαρκής για να περιγράψει την εκτίμηση και τον σεβασμό που τρέφω στο πρόσωπο του. Κατά τη διάρκεια της διατριβής αυτής είχα την τύχη να έχω αρωγό στην ερευνητική μου προσπάθεια, πέραν του επιβλέποντος, μια νέα και πολλά υποσχόμενη επιστήμονα η οποία, συνέβαλλετα μέγιστα με τις συμβουλές της στη καλύτερη προσέγγιση του θέματος. Αναφέρομαι στη κα Ασημίνα Παπαδή (υποψήφια διδάκτορα της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας) για την οποία η ευγνωμοσύνη και οι ευχαριστίες μου είναι η ελάχιστη ανταπόδοση τόσο για την άπογη συνεργασία όσο για την συνεισφορά της στην τεχνική καθοδήγηση σε μεγάλο μέρος των εργαστηριακών αναλύσεων.

Τέλος θερμά ευχαριστώ τους φίλους μου για την υποστήριξη και την υπομονή που έδειξαν κατά την περίοδο αυτή. Η παρούσα διατριβή αφιερώνεται στην οικογένειά μου ως ελάχιστο δείγμα ευγνωμοσύνης για όλες τις θυσίες που έχουν κάνει για μένα μέχρι σήμερα.

ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΠΙΝΑΚΩΝ

| | |
|--|----|
| Πίνακας 1 Διατροφικά στοιχεία μήλου..... | 7 |
| Πίνακας 2 Σύγκριση των διαφόρων πτυχών του χλωρίου και του όζοντος..... | 30 |
| Πίνακας 3 Φυτοπροστατευτικά Προϊόντα – Δραστικές Ουσίες..... | 38 |
| Πίνακας 4 Ποσοστά ανάκτησης των chlorpyrifos-ethyl, boscalid, deltamethrin και indoxacarb και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) για $n = 3$ | 47 |
| Πίνακας 5 Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων chlorpyrifos-ethyl , τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) σε μήλα RedChief τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες απλής συντήρησης σε διάφορα χρονικά διαστήματα..... | 49 |
| Πίνακας 6 Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων chlorpyrifos-ethyl, τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) σε μήλα RedChief τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης παρουσία όζοντος (O_3) σε διάφορα χρονικά διαστήματα..... | 49 |
| Πίνακας 7 Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων chlorpyrifos-ethyl, τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) σε μήλα RedChief τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης παρουσία MCP σε διάφορα χρονικά διαστήματα | 50 |
| Πίνακας 8 Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων chlorpyrifos-ethyl, τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) σε μήλα RedChief τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης παρουσία όζοντος (O_3) - MCP σε διάφορα χρονικά διαστήματα | 51 |
| Πίνακας 9 Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων boscalid, τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) σε μήλα RedChief τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες απλής συντήρησης σε διάφορα χρονικά διαστήματα | 53 |
| Πίνακας 10 Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων boscalid, τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) σε μήλα RedChief τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης παρουσία όζοντος (O_3) σε διάφορα χρονικά διαστήματα | 54 |
| Πίνακας 11 Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων boscalid, τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) σε μήλα RedChief τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης παρουσία MCP σε διάφορα χρονικά διαστήματα | 55 |

| | |
|--|----|
| Πίνακας 12 Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων boscalid, τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) σε μήλα RedChief τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης παρουσία όζοντος (O ₃) - MCP σε διάφορα χρονικά διαστήματα..... | 56 |
| Πίνακας 13 Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων deltamethrin, τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) σε μήλα RedChief τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες απλής συντήρησης σε διάφορα χρονικά διαστήματα | 58 |
| Πίνακας 14 Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων deltamethrin, τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) σε μήλα RedChief τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης παρουσία όζοντος (O ₃) σε διάφορα χρονικά διαστήματα..... | 58 |
| Πίνακας 15 Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων deltamethrin, τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) σε μήλα RedChief τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης παρουσία MCP σε διάφορα χρονικά διαστήματα | 59 |
| Πίνακας 16 Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων deltamethrin, τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) σε μήλα RedChief τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης παρουσία όζοντος (O ₃) - MCP σε διάφορα χρονικά διαστήματα..... | 60 |
| Πίνακας 17 Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων indoxacarb, τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) σε μήλα RedChief τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες απλής συντήρησης σε διάφορα χρονικά διαστήματα..... | 62 |
| Πίνακας 18 Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων indoxacarb, τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) σε μήλα RedChief τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης παρουσία όζοντος (O ₃) σε διάφορα χρονικά διαστήματα | 63 |
| Πίνακας 19 Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων indoxacarb, τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) σε μήλα RedChief τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης παρουσία MCP σε διάφορα χρονικά διαστήματα | 64 |
| Πίνακας 20 Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων indoxacarb, τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) σε μήλα RedChief τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης παρουσία όζοντος (O ₃) - MCP σε διάφορα χρονικά διαστήματα | 64 |

ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1: Εξέλιξη της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του Chlorpyrifos-ethyl σε μήλα συντηρούμενα σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης και ψυχοσυντήρηση παρουσία O_3 50

Διάγραμμα 2: Εξέλιξη της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του Chlorpyrifos-ethyl σε μήλα συντηρούμενα σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης και σε μήλα που δέχθηκαν επέμβαση με MCP και συντηρήθηκαν σε απλή ψυχοσυντήρηση.....51

Διάγραμμα 3: Εξέλιξη της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του Chlorpyrifos-ethyl σε μήλα συντηρούμενα σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης και σε μήλα που δέχθηκαν επέμβαση με MCP και συντηρήθηκαν σε ψυχοσυντήρηση παρουσία O_3 (O_3 -MCP).....52

Διάγραμμα 4: Σύγκριση της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του Chlorpyrifos-ethyl σε μήλα συντηρούμενα σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης, ψυχοσυντήρησης παρουσία O_3 και σε μήλα που δέχθηκαν επέμβαση με MCP και συντηρήθηκαν σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης (παρουσία MCP) και σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης παρουσία O_3 (O_3 -MCP)52

Διάγραμμα 5: Εξέλιξη της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του boscalid σε μήλα συντηρούμενα σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης και ψυχοσυντήρηση παρουσία O_3 54

Διάγραμμα 6: Εξέλιξη της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του boscalid σε μήλα συντηρούμενα σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης και σε μήλα που δέχθηκαν επέμβαση με MCP και συντηρήθηκαν σε απλή ψυχοσυντήρηση.....55

Διάγραμμα 7: Εξέλιξη της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του boscalid σε μήλα συντηρούμενα σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης και σε μήλα που δέχθηκαν επέμβαση με MCP και συντηρήθηκαν σε ψυχοσυντήρηση παρουσία O_3 (O_3 - MCP)56

Διάγραμμα 8: Σύγκριση της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του boscalid σε μήλα συντηρούμενα σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης, ψυχοσυντήρησης παρουσία O_3 και σε μήλα που δέχθηκαν επέμβαση με MCP και συντηρήθηκαν σε συνθήκες

απλής ψυχοσυντήρησης (παρουσία MCP) και σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης παρουσία $O_3(O_3-MCP)$ 57

Διάγραμμα 9: Εξέλιξη της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του deltamethrin σε μήλα συντηρούμενα σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης και ψυχοσυντήρηση παρουσία O_359

Διάγραμμα 10: Εξέλιξη της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του deltamethrin σε μήλα συντηρούμενα σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης και σε μήλα που δέχθηκαν επέμβαση με MCP και συντηρήθηκαν σε απλή ψυχοσυντήρηση60

Διάγραμμα 11: Εξέλιξη της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του deltamethrin σε μήλα συντηρούμενα σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης και σε μήλα που δέχθηκαν επέμβαση με MCP και συντηρήθηκαν σε ψυχοσυντήρηση παρουσία $O_3(O_3-MCP)$ 61

Διάγραμμα 12: Σύγκριση της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του deltamethrin σε μήλα συντηρούμενα σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης, ψυχοσυντήρησης παρουσία O_3 και σε μήλα που δέχθηκαν επέμβαση με MCP και συντηρήθηκαν σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης (παρουσία MCP) και σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης παρουσία $O_3(O_3-MCP)$ 61

Διάγραμμα 13: Εξέλιξη της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του indoxacarb σε μήλα συντηρούμενα σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης και ψυχοσυντήρηση παρουσία O_363

Διάγραμμα 14: Εξέλιξη της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του indoxacarb σε μήλα συντηρούμενα σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης και σε μήλα που δέχθηκαν επέμβαση με MCP και συντηρήθηκαν σε απλή ψυχοσυντήρηση.....64

Διάγραμμα 15: Εξέλιξη της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του indoxacarb σε μήλα συντηρούμενα σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης και σε μήλα που δέχθηκαν επέμβαση με MCP και συντηρήθηκαν σε ψυχοσυντήρηση παρουσία $O_3(O_3-MCP)$ 65

Διάγραμμα 16: Σύγκριση της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του indoxacarb σε μήλα συντηρούμενα σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης, ψυχοσυντήρησης παρουσία O_3 και σε μήλα που δέχθηκαν επέμβαση με MCP και συντηρήθηκαν σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης (παρουσία MCP) και σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης παρουσία $O_3(O_3-MCP)$ 65

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Μήλο: Οφέλη για την υγεία και η σημασία της μετασυλλεκτικής διαχείρισής του

1.1Η ιστορία της Μηλιάς

Το μήλο θεωρείται ο βασιλιάς των φρούτων και είναι εντυπωμένο στη μνήμη μας με το προπατορικό αμάρτημα, σύμφωνα με το οποίο ο « όφης ο αρχαίος» οδηγεί τον Αδάμ και την Εύα στην αμαρτία, να δοκιμάσουν δηλαδή το καρπό (μήλον) από το « δένδρο της γνώσης» παρά την απαγόρευση του Θεού.

Οι άνθρωποι απολαμβάνουν τα μήλα τουλάχιστον από το 6500 π.Χ. και θεωρείται το αγαπημένο φρούτο των αρχαίων Ελλήνων και Ρωμαίων. Δεν είναι τυχαίο άλλωστε ότι από την αρχαιότητα ως σήμερα το μήλο ως καρπός συνδέεται με πολλές «ιστορίες», μυθολογικές και μη, τόσο στην Αρχαία Ελληνική Μυθολογία και θρησκεία όσο και στη Βυζαντινή Ιστορία.

Η μηλιά έλκει την καταγωγή της από την περιοχή νότια του Καυκάσου. Στην Ασία και στην Ευρώπη καλλιεργείται από τους αρχαίους ακόμη χρόνους. Η καλλιεργούμενη μηλιά αναφέρεται από το Θεόφραστο τον 3ο π.Χ. αιώνα. Μετέπειτα διαδόθηκε σε όλα σχεδόν τα μέρη της υφηλίου. Αυτό έγινε εφικτό λόγω της διαπιστωμένης υψηλής γενετικής παραλλακτικότητας της, που επέτρεψε την επιλογή τύπων προσαρμοσμένων σε διάφορα περιβάλλοντα. Σήμερα καταβάλλονται προσπάθειες για την επιλογή και νέων τύπων με σκοπό την επέκταση της μηλοκαλλιέργειας σε ψυχρότερα μέρη της υφηλίου. Αναφέρεται από διάφορους συγγραφείς ότι η μηλιά καλλιεργείται στη Σιβηρία και τη Β. Κίνα, όπου η θερμοκρασία κατά τους χειμερινούς μήνες, κατέρχεται στους -40°C. Η μηλιά αντιπροσωπεύει σήμερα κατά προσέγγιση το 50% των φυλλοβόλων δένδρων παγκοσμίως .

Παλαιότερα κάθε χώρα ακόμα και κατά περιοχή, καλλιεργούσε τοπικές ποικιλίες. Σήμερα, αν και η κατάσταση αυτή διατηρείται σε μικρή όμως έκταση, οι απαιτήσεις για αυξημένη παραγωγή και υψηλή ποιότητα καρπών, ώθησαν κατά καιρούς διάφορους ερευνητές στην δημιουργία και διάδοση νέων ποικιλιών, που καλλιεργούνται σήμερα σε διάφορες χώρες της υφηλίου με παρόμοιες κλιματικές συνθήκες. Η μεγαλύτερη παγκόσμια παραγωγή μήλων

αποτελείται από ποικιλίες επιτραπέζιες και παρασκευής κομπόστας. Οι ποικιλίες διπλής χρήσεως κερδίζουν συνεχώς έδαφος. Από τις ποικιλίες αυτές περισσότερο διαδεδομένες είναι η Golden Delicious και οι διάφορες, κόκκινης απόχρωσης, ποικιλίες Delicious, Mutsu (Crispin) και η Granny Smith, Αμερικάνικης, Ιαπωνικής και Αυστραλιανής προελεύσεως, αντίστοιχα.

Η καλλιέργεια της μηλιάς είναι διαδεδομένη παγκοσμίως (Ευρώπη, Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής, Ν. Αμερική, Αυστραλία, Ασία, Καναδά, Νέα Ζηλανδία, Ν. Αφρική και Ιαπωνία). Στην Ελλάδα, όπου τα μήλα είναι η τρίτη σημαντικότερη καλλιέργεια φρούτων, η μεγαλύτερη παραγωγή γίνεται στη Μακεδονία και ακολουθούν η Θεσσαλία, η Πελοπόννησος, η Στερεά Ελλάδα, κ.λπ. Από τις 7.500 περίπου ποικιλίες που υπάρχουν παγκοσμίως, στη χώρα μας καλλιεργούνται κυρίως μήλα της ομάδας red delicious, (κόκκινα μήλα) και ακολουθούν τα golden delicious (κίτρινα μήλα) και τα granny smith (τα πράσινα ξινά μήλα). Σε μικρότερες εκτάσεις καλλιεργούνται και τα gala, τα jonagold κ.λπ., καθώς και οι ελληνικές ποικιλίες delicious πιαφά και φιρίκια.(<http://www.famile.gr/apple.php>)

1.2. Βοτανική Χαρακτηριστικά – Συστηματική ταξινόμηση

Η μηλιά ανήκει στην οικογένεια των Rosaceae (υποοικογένεια Pomoideae). Το γένος Malus, κατά την γνώμη των πιο πολλών βοτανολόγων, περιλαμβάνει 25 έως 30 είδη και πάρα πολλά υποείδη, τα περισσότερα των οποίων έχουν μόνον καλλωπιστική αξία. Η καλλιεργούμενη μηλιά (Malus * Domestica Borkh) όπως αναφέρεται, προήλθε από το Malus pumilla Mill., αλλά στην εξέλιξη της, καθώς παραδέχονται σήμερα, συνέβαλαν το Malus sylvestris Mill., και πολλά άλλα είδη. Το Malus baccata Borkh χρησιμοποιείται για την παραγωγή ποικιλιών μηλιάς ανθεκτικών στο ψύχος, τα δε M. Micromalus Sieb. M. Micromalus Mac., M. Prunifolia Borkh. και M. Atrosanguinea Schneid., για την παραγωγή ποικιλιών ανθεκτικών σε διάφορες ασθένειες(Μηνοπούλου,2007).

Είναι φυλλοβόλο δέντρο, μεγάλου μεγέθους, πλαγιόκλαδο ή ορθόκλαδοκαι μακρόβιο. Τα φύλλα είναι απλά, κατ' εναλλαγή, ωώδη, οδοντωτά, βραχύμισχα, ενώ η κάτω επιφάνεια τους είναι καλυμμένη με χνούδι. Ο μίσχος των φύλλων φέρει μερικές φορές κοντά στη βάση δυο μικρά παράφυλλα. Οι οφθαλμοί είναι πεπλατυσμένοι, χνουδωτοί και εφάπτονται του βλαστού. Οι

ανθοφόροι οφθαλμοί είναι μικτοί (όταν εκπτύσσονται δίνουν βλάστηση μικρού μήκους 0,5-3 εκ., που φέρει πλάγια φύλλα και επάκρια άνθη), και ο καθένας περικλείει 5-6 άνθη.

Τα άνθη είναι μεγάλα, λευκά ή ελαφρά ρόδινα. Παράγονται συγχρόνως με τα φύλλα από μικτούς οφθαλμούς κατά κόρυμβους. Κάθε άνθος αποτελείται από πέντε πέταλα και 20-25 στήμονες, που φέρουν κίτρινους ανθήρες. Ο ύπερος αποτελείται από την ωοθήκη και πέντε στύλους συμφυείς στη βάση τους. Η ωοθήκη είναι υπόγυνη, πεντάχωρη, με δυο σπερματικές βλάστες κατά χώρο και με μέγιστο αριθμό σπόρων 10.

Ο καρπός είναι μήλο (ψευδής καρπός), το σχήμα του ποικίλει, σφαιρικό, κωνικό, σφαιρικό έως επίμηκες με ή χωρίς μαστοειδείς αποφύσεις, σάρκα τραγανή ή αλευρώδη, εύχυμη, γλυκεία, όξινη ή υπόξινη και σπέρματα καφέ απόχρωσης.

Η μηλιά καρποφορεί κυρίως σε λογχοειδή βλάστηση, που σχηματίζεται σε ξύλο ηλικίας δύο η περισσότερων χρόνων. Οι λογχοειδείς αυτές βλαστήσεις μπορεί να δίνουν καρπούς για 15-20 χρόνια. Στην πράξη όμως η διάρκεια της καρποφόρου ζωής τους υπολογίζεται 8-10 χρόνια, αν εξασφαλιστούν ευνοϊκές συνθήκες φωτισμού και θρέψης.

Μερικές φορές η μηλιά, κυρίως δένδρα νεαρής ηλικίας, καρποφορούν σε μικρότερο ποσοστό πάνω σε μονοετές ξύλο, που φέρει καρποφόρους οφθαλμούς επάκρια ή πλάγια. Οι ποικιλίες που φέρουν καρποφόρους οφθαλμούς σε μονοετές ξύλο, εισέρχονται σε καρποφορία νωρίτερα και καρποφορούν κάθε χρόνο, συγκριτικά με τις ποικιλίες, που καρποφορούν κυρίως σε λογχοειδή.

Η διαφοροποίηση των οφθαλμών της μηλιάς γίνεται το καλοκαίρι και οι πρώτες καταβολές ανθέων διαπιστώνονται από τα τέλη Ιουνίου έως τα μέσα Ιουλίου. Η μηλιά ανθίζει την άνοιξη περίπου, μαζί με την αχλαδιά ή λίγο αργότερα και εισέρχεται σε αξιόλογη καρποφορία από το 2ο- 6ο χρόνο της ηλικίας της, ανάλογα με την ποικιλία ενώ η παραγωγική ζωή της υπολογίζεται σε 30-50 χρόνια περίπου.

Οι περισσότερες ποικιλίες της μηλιάς είναι αυτόστειρες και χρειάζονται σταυρογονιμοποίηση. Για το λόγο αυτό, δεν είναι μόνο αναγκαία η μεταφορά της γύρης απλώς από ένα άνθος στο άλλο, αλλά και από άνθος ποικιλίας, που πληροί τις προϋποθέσεις για την ομαλή διαδικασία της βλαστήσεως των γυρεόκοκκων, της αναπτύξεως του γυρεοσωλήνα και γονιμοποίησης του ωαρίου. Σαν πιο κατάλληλο στάδιο επικονιάσεως θεωρείται το στάδιο της πλήρους διανοίξεως

του άνθους, όταν η στιγματική επιφάνεια είναι κολλώδης, κατάσταση που διευκολύνει την προσκόλληση και βλάβιση των γυρεόκοκκων των επικονιαστριών ποικιλιών.

Είναι δέντρο των ψυχρών και υγρών κλιμάτων. Ευδοκμεί σε περιοχές που εξασφαλίζουν αρκετό χειμερινό ψύχος (διακοπή λήθαργου οφθαλμών) και δροσερό καλοκαίρι, απαντά δε μέχρι 1500 μέτρων υψόμετρο. Η θερμοκρασία του καλοκαιριού επηρεάζει την εμφάνιση του κόκκινου χρώματος καρπών του και κατά συνέπεια την ποιότητα της παραγωγής σε χώρες, που το καταναλωτικό κοινό δείχνει ιδιαίτερη προτίμηση στις κόκκινες ποικιλίες. Ως καταλληλότερη θεωρείται μια μέση θερμοκρασία 20-21°C, κατά τους μήνες Ιούλιο και Αύγουστο. Οι πολύ ψηλές θερμοκρασίες, όταν συνοδεύονται και από σημαντική έλλειψη εδαφικής υγρασίας, προξενούν σοβαρές ζημιές στην παραγωγή. Οι κατ' εξαίρεση χαμηλές θερμοκρασίες (κάτω των -25°C) είναι δυνατόν να προξενήσουν ζημιές στα δένδρα, κυρίως, όταν ήπιες συνθήκες ακολουθούνται από πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Η ανθεκτικότητα των ποικιλιών της μηλιάς στις χαμηλές θερμοκρασίες και οι απαιτήσεις τους σε ήπιους χειμώνες και ζεστά καλοκαίρια είναι διάφορη(<http://agrosimvoulos.gr/kalliergeia-milias/>).

Η μηλιά ευδοκμεί σε εδάφη, που έχουν διάφορη σύσταση. Η φύση όμως του υπεδάφους έχει μεγαλύτερη σημασία από το είδος και την ποιότητα του επιφανειακού εδάφους. Το υπέδαφος πρέπει να αποστραγγίζεται καλά, γιατί οι ρίζες της μηλιάς είναι πολύ ευαίσθητες σε περίσσεια νερού. Το δε συνεκτικό υπέδαφος περιορίζει την ανάπτυξη των ριζών και μειώνει τη ζωνρότητα και τη διάρκεια ζωής των δένδρων. Αλλά και το υπέδαφος, που συγκρατεί ελάχιστη ποσότητα νερού ή καθόλου, είναι ακατάλληλο και πρέπει να αποφεύγεται. Το κατάλληλο έδαφος πρέπει να έχει σύσταση αμμοπηλώδη. Τα εδάφη με πολύ άργιλο ή με συνεκτικό υπέδαφος πρέπει να αποφεύγονται. Ως καταλληλότερο έδαφος θεωρείται εκείνο που έχει σύσταση και βάθος δύο ή και περισσότερων μέτρων, αν και μερικοί οπωρώνες δίνουν ικανοποιητικές σοδειές και σε πιο αβαθή εδάφη. Το pH του εδάφους πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 6,5 και 6,8(<http://agrosimvoulos.gr/kalliergeia-milias/>).

1.3 Ένα μήλο την ημέρα...

Σύμφωνα με μια Σκανδιναβική παράδοση, υπάρχει μαγικό μήλο το οποίο εξασφαλίζει στους ανθρώπους τη νεανικότητά τους έως την αιωνιότητα(<http://www.fruitsinfo.com/apples.php>). Μπορεί αυτό το «μαγικό» μήλο να μην έχει ανακαλυφθεί μέχρι σήμερα, ωστόσο το μήλο είναι ένα από τα πιο θρεπτικά και υγιεινά φρούτα που μπορούμε να φάμε.

Τα μήλα περιέχουν έναν εξαιρετικό συνδυασμό θρεπτικών συστατικών, ο οποίος εξασφαλίζει ιδιαίτερα οφέλη για την υγεία.

- ✓ *Μειώνουν τη χοληστερόλη* -Οι διαλυτές φυτικές ίνες του μήλου, φαίνεται πως προκαλούν μείωση των επιπέδων της «κακής» LDL χοληστερόλης στο αίμα καθώς εμποδίζει την απορρόφηση της χοληστερόλης, βοηθώντας το σώμα να τη χρησιμοποιήσει αντί να την αποθηκεύσει.
- ✓ *Έχει αντικαρκινική δράση* – Οι αδιάλυτες φυτικές ίνες του μήλου βοηθούν στην πέψη και στην καλύτερη λειτουργία του εντερικού σωλήνα, μειώνοντας τον χρόνο διέλευσης. Συμβάλλουν έτσι σημαντικά στην μείωση της δυσκοιλιότητας και στην πρόληψη του καρκίνου του παχέος εντέρου. Το 2007, μια μελέτη από το Cornell βρήκε επιπλέον ουσίες, που ονομάζονται τριτερπενοειδή, που φαίνεται ότι καταπολεμούν τον καρκίνο του ήπατος, του παχέος εντέρου και του μαστού.(www.foodbites.eu). Τέλος ορισμένοι επιστήμονες έχουν επισημάνει ότι η κατανάλωση μήλων συνδέεται με προστασία από τον καρκίνο του πνεύμονα καθώς η κατανάλωση μήλων έχει συνδεθεί με καλύτερη λειτουργία του αναπνευστικού συστήματος στους ενήλικες, πιθανότατα λόγω των αντιοξειδωτικών ιδιοτήτων τους.(www.mednutrition.gr)
- ✓ *Ασπίδα προστασίας από το διαβήτη*– Σύμφωνα με μια μελέτη του 2012 που δημοσιεύεται στο επιστημονικό έντυπο American Journal of Clinical Nutrition διαπίστωσε ότι τα μήλα (καθώς και τα αχλάδια και τα βατόμουρα) συνδέονταν με χαμηλότερο κίνδυνο εμφάνισης διαβήτη τύπου 2, λόγω μιας κατηγορίας αντιοξειδωτικών, των ανθοκυανών, που είναι επίσης υπεύθυνες για το κόκκινο, μωβ και μπλε χρώμα στα φρούτα και τα λαχανικά(www.foodbites.eu).Ο συνδυασμός της δράσης της πηκτίνης και των αντιοξειδωτικών ουσιών που περιέχουν τα μήλα, έχει θεωρηθεί ως μια από τις καλύτερες ασπίδες προστασίας από τον διαβήτη και αυτό γιατί η πηκτίνη επιδρά θετικά στο

μεταβολισμό της γλυκόζης και βοηθά στη διατήρηση των επιθυμητών επιπέδων σακχάρου στο αίμα.

- ✓ *Ενισχύει τη μνήμη*– Τα ισχυρά αντιοξειδωτικά στοιχεία που περιέχει, προστατεύουν τον εγκέφαλο από τις νόσους Alzheimer και Πάρκινσον. Το μήλο έχει συνδεθεί με αύξηση της παραγωγής ενός νευροδιαβιβαστή, της ακετυλοχολίνης με αποτέλεσμα να μειώνονται οι πιθανότητες εμφάνισης της νόσου του Alzheimer.
- ✓ *Προλαμβάνει την τερηδόνα* - Τα μήλα αποτελούν ένα εξαιρετικό φυσικό καθαριστικό για την υγιεινή και τη λεύκανση των δοντιών. Έχει αντισηπτικές ιδιότητες που μπορεί να σκοτώσουν έως και το 80% των βακτηρίων που βρίσκονται στη στοματική κοιλότητα(www.genenutrition.gr). Παράλληλα, ενισχύουν τα ούλα, αφού καθώς μασάμε ένα μήλο, επιτυγχάνουμε συγχρόνως και ένα ελαφρύ μασάζ των ούλων με αποτέλεσμα να συμβάλλουμε στην πρόληψη της ουλίτιδας.
- ✓ *Δημιουργεί αίσθημα κορεσμού*- Ένα μέτριο μήλο (160gr) περιέχει περίπου 60 θερμίδες και καθόλου λιπαρά(www.famile.gr). Ο πλούτος των ινών του μήλου προσφέρει πληρότητα για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα χωρίς πολλές θερμίδες Αυτό συμβαίνει γιατί το σώμα μας χρειάζεται περισσότερο χρόνο για να χωνέψει τις ίνες απ' ότι πιο απλά υλικά όπως η ζάχαρη ή τα επεξεργασμένα δημητριακά. Οποιαδήποτε τροφή με τουλάχιστον τρία γραμμάρια φυτικών ινών είναι μια καλή πηγή του συστατικού.

Πίνακας 1. Διατροφικά στοιχεία μήλου

| | | |
|---------------------|---------|------|
| ΠΡΩΤΕΪΝΗ | 0,3 g | 1 % |
| ΛΙΠΟΣ | 0,0 g | 0 % |
| ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΕΣ | 17,0 g | 6 % |
| ΧΟΛΗΣΤΕΡΙΝΗ | 0,0 mg | 0 % |
| ΦΥΤΙΚΕΣ ΙΝΕΣ | 3,0 mg | 12 % |
| ΝΑΤΡΙΟ | 1.0 mg | 0 % |
| ΧΑΛΚΟΣ | 0.0 mg | 2 % |
| ΝΙΑΣΙΝΗ | 0.1 mg | 1 % |
| ΘΕΙΑΜΙΝΗ | 0.0 mg | 1 % |
| ΒΙΤΑΜΙΝΗ C | 5.7 mg | 10 % |
| ΒΙΤΑΜΙΝΗ K | 2.8 mcg | 3 % |

| | | |
|--------------------|----------|-----|
| ΒΙΤΑΜΙΝΗ Α | 67,5 IU | 1 % |
| ΡΙΒΟΦΛΑΒΙΝΗ | 0,0 mg | 2 % |
| ΦΟΛΙΚΟ ΟΞΥ | 3,8 mcg | 1 % |
| ΚΑΛΙΟ | 134,0 mg | 4 % |
| ΣΙΔΗΡΟΣ | 0,1 mg | 1 % |
| ΜΑΓΓΑΝΙΟ | 0,0 mg | 2 % |
| ΜΑΓΝΗΣΙΟ | 6,3 mg | 2 % |
| ΑΣΒΕΣΤΙΟ | 7,5mg | 1 % |
| ΦΩΣΦΟΡΟΣ | 13,8mg | 1 % |

Τα ποσοστά είναι σύμφωνα με τις US συνιστώμενες ημερήσιες συστάσεις για ενήλικες (ΠΗΓΗ: nutritiodata.com)

Επειδή όμως οι περισσότερες ευεργετικές του ιδιότητες είναι συγκεντρωμένες στο εξωτερικό του περίβλημα (η φλούδα του μόνο παρέχει δύο έως έξι φορές την αντιοξειδωτική δράση της σάρκας του)(www.superfoodsrx.com), θα πρέπει η προτίμησή μας να στρέφεται κυρίως προς τα βιολογικά και εναλλακτικά προς τα ολοκληρωμένης διαχείρισης μήλα, καθώς τα μήλα βρίσκονται δεύτερα στη λίστα με τις 12 τροφές που επιβαρύνονται περισσότερο με φυτοφάρμακα. Επιπλέον, καλό θα ήταν να επιλέγουμε μήλα εγχώριας παραγωγής, καθώς τα

εισαγόμενα για να αντέξουν στους μεγάλους χρόνους μεταφοράς και συντήρησης, επικαλύπτονται με κηρώδεις ουσίες οι οποίες περιέχουν και φυτοπροστατευτικά προϊόντα(www.famile.gr).

1.4 Ποικιλίες και υποκείμενα

Ο αριθμός των ποικιλιών της μηλιάς ξεπερνά τις δύο χιλιάδες. Οι ποικιλίες αυτές κατατάσσονται σε διάφορες κατηγορίες. Ανάλογα με το χρώμα των μήλων, οι ποικιλίες διακρίνονται σε κόκκινες, πράσινες, κίτρινες, σκωριόχρωμες, κέρινες κ.α. Ανάλογα με τη σύσταση και την υφή του καρπού, ταξινομούνται σε μαλακές, τρυφερές, τραγανές, υδαρές κ.α. Η κυριότερη όμως κατάταξη γίνεται ανάλογα με την περίοδο που ωριμάζει ο καρπός. Ανάλογα με το χρώμα, οι πιο διαδεδομένες ποικιλίες είναι:

- Κόκκιναμήλα: Red Delicious Red Chief,
- Κίτρινα μήλα: Golden Delicious,
- πράσινα μήλα: GrannySmith
- Μισοκόκκινα: Gala, Jonagold, Φιρίκι

Ανάλογα με την εποχή ωρίμανσης, έχουμε :

- τα θερινά μήλα, Gala
- τα μήλα του Σεπτεμβρίου, που είναι τα Red Delicious και τα Golden
- τα φθινοπωρινά μήλα, Granny Smith

Από τις πιο διαδεδομένες ποικιλίες στην Ελλάδα, είναι τα μήλα της ομάδας Red Delicious και ακολουθούν τα Golden Delicious και τα Granny Smith. Σε μικρότερες εκτάσεις καλλιεργούνται επίσης τα Gala, τα Jona gold, η Rome Beauty, η Baldwin καθώς και οι γηγενείς ποικιλίες Delicious Πιλαφά και Φιρίκια.

Για την ποικιλία Golden Delicious καλός επικονιαστής είναι η Red Delicious, ενώ για την Granny Smith καλός επικονιαστής είναι η Golden Delicious και φυσικά απαιτούνται μέλισσες.

1.5 Κίνδυνοι μηλοειδών

Είτε στον αγρό είτε στο ράφι, υπάρχουν κίνδυνοι οι οποίοι υποβαθμίζουν την ποιότητα του προϊόντος που είναι και το κλειδί για να φτάσει το μήλο στο τελικό του προορισμό, σε μας, με τη μεγαλύτερη δυνατή θρεπτική και εμπορική αξία. Δυσμενείς καιρικές συνθήκες, προσβολές από ασθένειες και έντομα, ελλείψεις θρεπτικών στοιχείων, κακοί χειρισμοί κατά τη συγκομιδή, την συσκευασία και την αποθήκευση των καρπών, οδηγούν σύντομα στη φθορά και στην εμφάνιση μετασυλλεκτικών προβλημάτων.

Η συγκομιδή και η τοποθέτηση των καρπών στα μέσα συλλογής (τελάρια, κλούβες κ.α.), πρέπει να γίνεται προσεκτικά, έτσι ώστε να μην χτυπιούνται ή τραυματίζονται. Επίσης, πρέπει να γίνεται μόνο όταν οι καρποί είναι στεγνοί και σε κατάλληλο στάδιο συλλεκτικής ωριμότητας. Φυσικά, κατά τη συγκομιδή γίνεται και προσεκτικός διαχωρισμός των καρπών που εμφανίζουν συμπτώματα ασθενειών ή ελαττώματα. Τα μέσα συλλογής πρέπει να είναι καθαρά και κατάλληλα για τους καρπούς. Αμέσως μετά τη συγκομιδή, οι καρποί πρέπει να μεταφέρονται σε κατάλληλα προετοιμασμένους, δηλαδή καθαρούς, απολυμασμένους και σε λειτουργία, ψυκτικούς θαλάμους.

Οι πιο γνωστές φυσιολογικές ανωμαλίες που μπορεί να εμφανιστούν σε μήλα οφείλονται:

- σε ελλείψεις ενός ή περισσότερων θρεπτικών στοιχείων
- σε κακές συνθήκες συντήρησης στους θαλάμους κοινής ή ελεγχόμενης ατμόσφαιρας
- στις καιρικές συνθήκες λίγο πριν και κατά τη συγκομιδή
- σε πρόωμη ή όψιμη συγκομιδή και
- στην ποικιλία, η οποία αποτελεί επίσης καθοριστικό παράγοντα της ευαισθησίας ή αντοχής των καρπών στα προηγούμενα.

Πολλές φορές, η εύρεση του αιτίου που προκαλεί το πρόβλημα είναι δύσκολη, καθώς τα συμπτώματα στους καρπούς είναι παρόμοια.

1.6 Σημασία της μετασυλλεκτικής διαχείρισης μήλων

Η υψηλή θρεπτική αξία του μήλου, οι κατάλληλες κλιματικές συνθήκες και η δυνατότητα συντήρησης για μεγάλο χρονικό διάστημα σε εμπορικά ψυγεία είναι οι κύριοι παράγοντες που συντέλεσαν στην επέκταση της μηλοκαλλιέργειας στην Ελλάδα.

Η ποικιλία μηλιάς Delicious, με την παραλλαγή της Starking Delicious, καταλάμβανε για δεκαετίες σημαντική έκταση της μηλοκαλλιέργειας στην Ελλάδα. Ιδιαίτερα στη μηλοπαραγωγική περιοχή Ζαγοράς Πηλίου η καλλιέργεια της παραπάνω ποικιλίας δίνει ικανοποιητική παραγωγή με υψηλής ποιότητας μήλα και σήμερα και έχει επιτευχθεί η αναγνώριση από την Ευρωπαϊκή Ένωση του μήλου Ζαγοράς ως προϊόν ΠΟΠ (Προστατευμένης Ονομασίας Προέλευσης).

Καρποί της ποικιλίας αυτής συντηρούνται σε εμπορικά ψυγεία με κοινή ψύξη για περίπου 5-6 μήνες και με ελεγχόμενη ατμόσφαιρα για διάστημα μεγαλύτερο των 7 μηνών. Όμως, μη ορθοί μετασυλλεκτικοί χειρισμοί και ακατάλληλες συνθήκες συντήρησης των καρπών στα ψυγεία είναι δυνατό να περιορίσουν τη μετασυλλεκτική διάρκεια ζωής τους και να οδηγήσουν σε ανάπτυξη διαφόρων φυσιολογικών ανωμαλιών με συνέπεια την υποβάθμιση της ποιότητας και κατ' επέκταση της αξίας τους. Η γνώση και η εφαρμογή εκ μέρους των παραγωγών και των εμπόρων ορθών πρακτικών μετασυλλεκτικής διαχείρισης αναμφίβολα συμβάλλει στη διατήρηση της ποιότητας και κατ' επέκταση στην εξασφάλιση καλύτερης τιμής για τα μήλα (Υπουργείο Γεωργίας, Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος, Έκδοση 2/2014).

Οι ποσοτικές απώλειες και η υποβάθμιση της ποιότητας των οπωροκηπευτικών γενικότερα μετασυλλεκτικά οφείλονται κυρίως σε: α) μηχανικά αίτια (τραυματισμοί κατά τη συγκομιδή, συντήρηση, τυποποίηση, συσκευασία), β) αφυδάτωση, γ) παρουσία αιθυλενίου στους θαλάμους συντήρησης, και δ) μετασυλλεκτικές ασθένειες.

1.7 Τρόποι μετασυλλεκτικής διαχείρισης μήλων

Σημαντικότερος παράγοντας που επηρεάζει τη συντήρηση των καρπών είναι οι συνθήκες στις οποίες διατηρούνται μετά τη συλλογή τους. Η θερμοκρασία, η σχετική υγρασία, η περιεκτικότητα του αέρα σε οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα και αιθυλένιο είναι τα στοιχεία αυτά τα οποία καθορίζουν τη διάρκεια ζωής των καρπών μέσα στους θαλάμους.

Βασικός κανόνας στη μετασυλλεκτική διαχείριση των μήλων αλλά και όλων γενικά των οπωροκηπευτικών προϊόντων, είναι η πρόφυξη δηλαδή η επίσπωση της αφαίρεσης της θερμότητας αγρού μετά τη συγκομιδή και της ταχύτερης μείωσης της θερμοκρασίας σάρκας των μήλων στο επιθυμητό επίπεδο.

Τα μήλα στην Ελλάδα συνήθως αποθηκεύονται σε απλούς θαλάμους ψύξης, θερμοκρασίας 0-5°C και σχετικής υγρασίας 95% περίπου και σε συνθήκες κανονικής ατμόσφαιρας και λιγότερο σε συνθήκες ελεγχόμενης ή τροποποιημένης ατμόσφαιρας

Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τη διατηρησιμότητα των μήλων είναι η σχετική υγρασία του περιβάλλοντος. Απώλεια νωπού βάρους μπορεί να προκαλέσει εμφανή ρυτίδωση στα μήλα γι' αυτό χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή κατά το στάδιο της φόρτωσής τους. Πιο συγκεκριμένα καθώς εισάγονται σε ένα ξηρό περιβάλλον, τα φρούτα τείνουν να αποδεδμεύουν υγρασία προς το περιβάλλον μέχρι να επέλθει ισορροπία ανάμεσα στην υγρασία μέσα και έξω από την επιδερμίδα τους. Για αυτό συστήνεται όπως να αυξάνεται η υγρασία των θαλάμων συντήρησης των μήλων πριν την είσοδό τους με ειδικά μέσα (π.χ. χρήση υγραντήρα, διαβροχή του πατώματος).

Τέλος, σημαντικός παράγοντας για τη διατηρησιμότητα των μήλων είναι και η διαχείριση του αιθυλενίου που παράγεται από τα ίδια τα φρούτα. Το αιθυλένιο αποτελεί σημαντικό παράγοντα της μετασυλλεκτικής μεταχείρισης των φρούτων, των λαχανικών καθώς και των ανθοκομικών ειδών με ανεπιθύμητες συνήθως επιδράσεις. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται αναστολείς του αιθυλενίου, οι οποίοι επιβραδύνουν ως ένα βαθμό τη δράση του με πιο γνωστό σήμερα και εφαρμοζόμενο στη συντήρηση των μήλων το 1-Methylcyclopropene (1-MCP). Το 1-MCP προέρχεται από μια ομάδα χημικών ενώσεων ενεργού κυκλοπροπανίου και βασίζεται στην

ενεργή συγκέντρωση και στην σταθερότητα. Στην ενεργή του συγκέντρωση δεν έχει έντονη μυρωδιά και δεν έχει αναφερθεί να έχει τοξικές ιδιότητες. Όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος έκθεσης, τόσο χαμηλότερη είναι η απαιτούμενη συγκέντρωση. Η μεταχείριση με το 1- MCP παρατηρείται να μειώνει το «επιφανειακό» (scald) και το «μαλακό έγκαυμα» (soft scald), την παραγωγή αιθυλενίου (έως 99,9%) και την αναπνοή (έως 48%) των καρπών, καθώς και το ρυθμό αποικοδόμησης των οργανικών οξέων. Αντίθετα, διατηρεί την αντίσταση της σάρκας στην πίεση σχεδόν αμετάβλητη κατά τη συντήρηση και υψηλότερα τα διαλυτά στερεά συστατικά του χυμού, την περιεκτικότητα του φλοιού σε καροτενοειδή και ανθοκυάνες, καθώς και τα αντιοξειδωτικά χαρακτηριστικά (φαινολικές ουσίες, φλαβονοειδή) των καρπών.

Στην παρούσα εργασία δίνεται έμφαση στην επίδραση μετασυλλεκτικών εφαρμογών του όζοντος, που δύναται να χρησιμοποιηθεί ως μέσο αντιμετώπισης των μετασυλλεκτικών ασθενειών, στην υπολειμματικότητα των γεωργικών φαρμάκων που εφαρμόζονται στα μήλα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Γεωργικά Φάρμακα – Φυτοπροστατευτικά Προϊόντα

2.1 Γενικά περί φυτοπροστασίας

Οι ζημιές που μπορούν να προκαλούν τα έντομα και οι ασθένειες είναι σημαντικές, γι' αυτό το λόγο τα φυτοφάρμακα αποτελούν σήμερα ένα πολύ σημαντικό μέσο για την προστασία των καλλιεργούμενων φυτών, ώστε να διασφαλίζεται και να διατηρείται υψηλή η γεωργική παραγωγή. Στο παρελθόν έχουν αναφερθεί μεγάλες απώλειες της γεωργικής παραγωγής από τέτοιες προσβολές και δεν είναι λίγες οι περιπτώσεις που ολόκληροι πληθυσμοί λιμοκτονούσαν εξαιτίας τέτοιων καταστροφών. Ακόμα και σήμερα σε πολλές χώρες του κόσμου, οι προσβολές από έντομα και ασθένειες των καλλιεργειών είναι τέτοιες που δεν μπορούν να προληφθούν ακόμα και από τα φυτοφάρμακα.

Η ιστορία των φυτοφαρμάκων αρχίζει πολλά χρόνια πριν, όταν ο άνθρωπος προσπάθησε να βρει τρόπους και μέσα για την αντιμετώπιση τέτοιων καταστροφών για την επιβίωση και την ανάπτυξή του. Όμως οι γνώσεις του ήταν περιορισμένες και οι επιστήμες δεν είχαν αναπτυχθεί σε τέτοιο βαθμό που είναι σήμερα. Η απώλεια παραγωγής των γεωργικών προϊόντων γινόταν όλο και πιο μεγάλη, ενώ παράλληλα ο πληθυσμός της γης αυξανόταν με μεγάλο ρυθμό και ο κίνδυνος για έλλειψη τροφής ήταν πλέον ορατός. Η ανάγκη, επομένως, για την άνοδο του βιοτικού επιπέδου των κατοίκων των ανεπτυγμένων χωρών οδήγησε στις συνεχώς αυξανόμενες απαιτήσεις του καταναλωτικού κοινού για τρόφιμα υψηλής ποιότητας (Λέντζα Ρίζου, 1994).

Ο όρος «γεωργικό φάρμακο» ή «φυτοφάρμακο» ή όπως αλλιώς έχει επισήμως καθιερωθεί «φυτοπροστατευτικό προϊόν» καλύπτει ένα μεγάλο φάσμα ουσιών που ανήκουν σε πολλές και διαφορετικές μεταξύ τους χημικές ομάδες. Η ελληνική νομοθεσία ορίζει ως φυτοπροστατευτικά προϊόντα τα σκευάσματα τα οποία περιέχουν μία ή περισσότερες δραστικές ουσίες (φυτοπροστατευτικές ουσίες) που προορίζονται να προστατεύουν τα φυτά ή τα φυτικά προϊόντα από κάθε είδους επιβλαβείς οργανισμούς ή να προλαμβάνουν τη δράση τους, να επηρεάζουν τις βιολογικές διεργασίες των φυτών, να διατηρούν τα φυτικά προϊόντα, να καταστρέφουν τα

ανεπιθύμητα φυτά, να καταστρέφουν μέρη των φυτών, να επιβραδύνουν ή να παρεμποδίζουν την ανεπιθύμητη ανάπτυξη των φυτών (Οδηγία 91/414 (ΕΚ), ΠΔ 115/1997).

2.2 Η ιστορική ανασκόπηση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων

Η φυτοπροστασία είναι γνώστη εδώ και χιλιάδες χρόνια πριν. Η καταπολέμηση των παρασίτων αναφέρεται από την εποχή του Ομήρου (το 1000 π.Χ.), καθώς οι αρχαίοι έλληνες χρησιμοποιούσαν το θείο ως μυκητοκτόνο (ΤΕΙ Κρήτης, Κεφ. 6). Ο Δημόκριτος (470 π.Χ.) συνιστούσε τον ψεκασμό των φυτών με υγρά απόβλητα των ελαίων (κατσίγαρος) για την προστασία τους από το ωίδιο. Ο Ρωμαίος Cato (200 π.Χ.) συνιστούσε υποκαπνισμούς της αμπέλου με μίγμα ασφάλτου και θείου, ενώ ο Ρωμαίος Plinius (70 μ.Χ.) στην εργασία του “Historia Naturalis” αναφέρεται σε ασθένειες δέντρων, αμπέλου και σιτηρών και μεθόδους για την αποφυγή τους όπως την εμβάπτιση του σπόρου αραβοσίτου σε κρασί ή την ανάμιξη του με κτυπημένα φύλλα κυπαρισσιού πριν από τη σπορά.

Το μεγαλύτερο όμως άλμα, η χημική καταπολέμηση, έγινε κατά τη διάρκεια του δεύτερου Παγκοσμίου Πολέμου. Μεγάλες ποσότητες οργανικών χημικών ουσιών (DDT, Chlordane, κτλ.) εφαρμόστηκαν για την προστασία των καλλιεργειών κατά τη διάρκεια του δεύτερου Παγκοσμίου Πολέμου και τα αποτελέσματα αποδείχτηκαν θεαματικά. Η δεκαετία 1940-1950 μπορεί να θεωρηθεί σαν σταθμός στη φυτοφαρμακολογία (Ιατρού, 2009). Από τότε τα χημικά μέσα φυτοπροστασίας έγιναν το μεγαλύτερο οπλοστάσιο για τη μείωση των ζημιών και αύξηση της παραγωγής στη γεωργία.

Τα τελευταία χρόνια, από τη δεκαετία του 1960 και μετά, διατυπώνονται οι πρώτες ανησυχίες για τη δράση τους, καθώς, πολλά από αυτά κατηγορούνται για την εξαφάνιση ομάδων φυτών και ζώων, ενώ επιστήμονες ανακαλύπτουν και δημοσιεύουν αποτελέσματα ερευνών με τις οποίες κατηγορούνται για επικίνδυνες ασθένειες (καρκίνος, νόσος Πάρκινσον, αρθρίτιδα και πληθώρα άλλων)(Ιατρού, 2009). Έτσι μερικά από τα πρώτα φυτοφάρμακα αποσύρονται από την κυκλοφορία στις ανεπτυγμένες χώρες π.χ. η χρήση του DDT, το οποίο έχει απαγορευθεί βάσει της Σύμβασης της Στοκχόλμης (εξακολουθούν όμως να κυκλοφορούν σε τριτοκοσμικές χώρες ως εντομοκτόνο για προστασία από την ελονοσία) (<http://www.ellinikabaharika.gr>).

Καθώς όμως ο αριθμός των φυτοπροστατευτικών προϊόντων είναι αρκετά μεγάλος, κάνει επιτακτική την ανάγκη κατάταξης τους σε διάφορες κατηγορίες. Οπότε οι δραστικές ουσίες των ΦΠΠ κάθε ομάδας ταξινομούνται σύμφωνα με:

- Τον οργανισμό που στοχεύουν (ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα, μυκητοκτόνα)
- Την τοξική τους δράση
- Τη χημική τους ομάδα (χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, οργανοφωσφορικοί εστέρες, πυρεθρίνες, διάφορες ανόργανες ενώσεις, κτλ.)
- Την εκλεκτικότητα με την οποία μπορεί να δράσει και να παρεμποδίσει ή να μειώσει την ανάπτυξη συγκεκριμένης καλλιέργειας χωρίς να βλάψει άλλα φυτά ή μικροοργανισμούς

2.3 Συνέπειες των Φυτοπροστατευτικών Προϊόντων - Νομοθεσία

Τα προβλήματα από τη χρήση φυτοφαρμάκων ξεκινούν από το γεγονός ότι η τοξική τους δράση δεν απευθύνεται επιλεκτικά σε βλαβερούς για την γεωργική παραγωγή οργανισμούς, αλλά μπορεί να επηρεάσει οποιονδήποτε οργανισμό στο οικοσύστημα, του ανθρώπου συμπεριλαμβανομένου. Στόχος της χρήσης τους είναι η καταπολέμηση κάθε λογής παρασίτων, αλλά η εφαρμογή τους έχει επιπτώσεις σε αρκετούς οργανισμούς μη στόχους, αφού μερικές από τις ενώσεις αυτές συσσωρεύονται στο περιβάλλον για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα. Γενικότερα όλα τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα είναι δυνατόν να έχουν διπλή δράση και εκτός από το να βλάψουν τους οργανισμούς στόχους βλάπτουν και αυτούς που δεν είναι στόχοι(Παπαγεωργίου,2006).

Είναι αλήθεια ότι η χημική τεχνολογία πέτυχε να βελτιώσει θεαματικά την απόδοση των καλλιεργειών αρχικά. Όμως οι ποσότητες των φυτοπροστατευτικών προϊόντων, που έπρεπε να χρησιμοποιηθούν για να παραχθούν συγκεκριμένα κιλά συγκεκριμένου προϊόντος, έπρεπε συνέχεια να αυξάνουν. Η σχεδόν απόλυτη αποτελεσματικότητα τους τα πρώτα χρόνια των εφαρμογών έδωσε τη θέση της σε προβλήματα όπως :

- Η ανθεκτικότητα πολλών φυτοπαρασίτων προς τις δραστικές ουσίες
- Η εξολόθρευση ωφέλιμων οργανισμών
- Η κατάρρευση της οικολογικής ισορροπίας των συστημάτων

- Η ρύπανση νερών, εδάφους, με ισχυρά τοξικές ουσίες (ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα ,και χημικά συνθετικά λιπάσματα)
- Η ρύπανση ατμόσφαιρας, π.χ. υπολείμματα ζιζανιοκτόνων καταστρέφουν το φυτοπλαγκτόν το γεγονός αυτό συμβάλλει στην επιδείνωση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Το βρωμιούχο μεθύλιο επίσης συνέβαλε στην καταστροφή του όζοντος και για το λόγο αυτό έχει απαγορευτεί η χρήση του.
- Οι παρενέργειες και δηλητηριάσεις στους παραγωγούς – χρήστες, υποψίες για δημιουργία καρκινογενέσεων, λευχαιμίας από τη χρήση φυτοφαρμάκων, αλλά η αιτία προβλημάτων του νευρικού συστήματος καθώς και της δράσης τους ως ορμονικών διαταρακτών.
- Τα υπολείμματα στα αγροτικά προϊόντα καθώς και στα μεταποιημένα προϊόντα, μέσω των οποίων εκτίθεται ο καταναλωτής

Παρά τις αρνητικές συνέπειες των φυτοπροστατευτικών ουσιών, η χρήση τους έχει αυξηθεί καθώς

- έχουν ταχεία δράση
- μειώνουν τις τοξίνες που μπορεί να παραχθούν από μύκητες που προσβάλλουν τα φρούτα – λαχανικά, τα δημητριακά, τους ξηρούς καρπούς, κ.α. και
- είναι προϊόντα μικρής εντάσεως εργασίας σε σχέση με άλλες μεθόδους ελέγχου των παρασίτων (Παπαγεωργίου, 2006).

Ωστόσο, η χρήση φυτοφαρμάκων κατά την παραγωγή οδηγεί συχνά στην παρουσία των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε φρούτα και λαχανικά μετά τη συγκομιδή. Η ύπαρξη υπολειμμάτων δεν είναι χαρακτηριστικό των γεωργικών φαρμάκων αλλά ανθρώπινων ενεργειών και ιδιαίτερα της ανορθολογικής χρήσης τους, όπως προβλέπεται από τους κανόνες της Ορθής Γεωργικής Πρακτικής (GAP).

Η παρουσία των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων είναι μια ανησυχία για τους καταναλωτές λόγω των αρνητικών τους επιδράσεων, μια ανησυχία η οποία είχε σαν αποτέλεσμα, να συσταθούν κατάλληλοι οργανισμοί – αρμόδιοι φορείς οι οποίοι όχι μόνο θα ήταν υπεύθυνοι για τον έλεγχο υπολειμμάτων φ.ο., αλλά και για τη θέσπιση νομοθεσίας που θα αφορά την παραγωγή και τη χρήση. Σκοπός των προγραμμάτων παρακολούθησης των φυτοφαρμάκων είναι να εξασφαλιστεί

ότι τα φρούτα και τα λαχανικά δεν υπερβαίνουν τα Ανώτατα Όρια Υπολειμμάτων (MLRs) που έχουν θεσπιστεί από τις αρχές, δεν υπάρχει κατάχρηση ή ανορθολογική χρήση των φυτοφαρμάκων που θα μπορούσε να οδηγήσει σε απρόσμενα υπολείμματα στα τρόφιμα και ότι οι καλές γεωργικές πρακτικές (GAP) ακολουθούνται στην παραγωγή των αγροτικών προϊόντων(KeikotlhaileandSpanoghe, 2011).

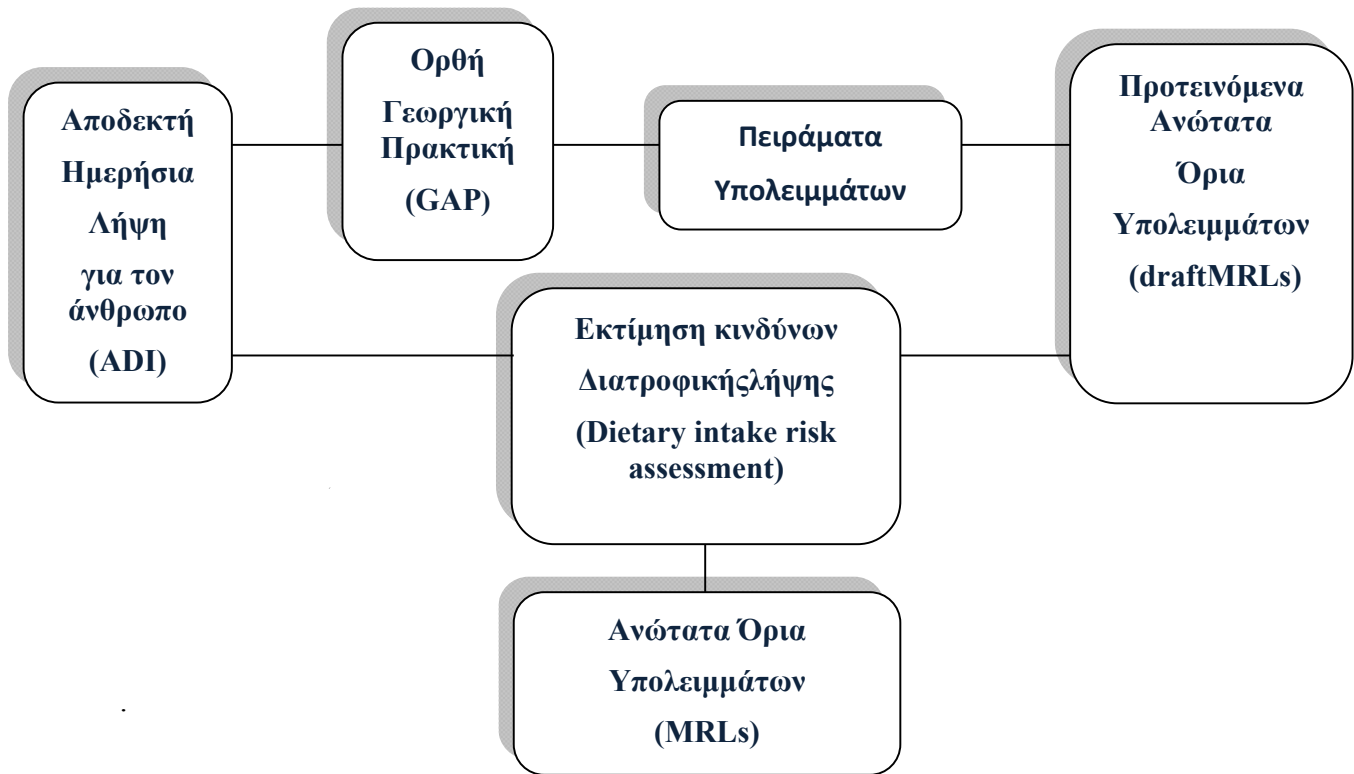
Στις Ευρωπαϊκές χώρες το πρώτο και σημαντικότερο βήμα για την προστασία του καταναλωτή, είναι ο προσδιορισμός της Δόσης χωρίς Παρατηρήσιμη Αρνητική Επίπτωση (No Observable Adverse Effect Level, NOEL) για κάθε δραστική ουσία που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φυτοπροστατευτική ουσία. Η τιμή αυτή βασίζεται στην αθροιστική δράση των τοξικών ουσιών και απορρέει από μελέτες χρόνιας τοξικότητας σε πειραματόζωα.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση, όπως και φορείς άλλων κρατών έχουν καθορίσει Ανώτατα Όρια Υπολειμμάτων (MRLs) σε κοινοτικό ή εθνικό επίπεδο και έχουν θέσει σε ισχύ νομοθετικά μέτρα, με τα οποία ορίζονται ότι γεωργικά προϊόντα εγχώρια ή εισαγόμενα, δεν επιτρέπεται να τεθούν σε κυκλοφορία, εάν οι δειγματοληπτικοί έλεγχοι δείξουν ότι η περιεκτικότητά τους σε υπολείμματα φυτοφαρμάκων τα υπερβούν (Keikotlhaile and Spanoghe, 2011).

Στις ΗΠΑ η προσέγγιση που ακολουθείται για το καθορισμό των MLRs διαφέρει σε ορισμένα σημεία από το κοινοτικό σύστημα. Συγκεκριμένα το σύστημα της EPA (Environmental Protection Agency) προβαίνει σε διαχωρισμό των ουσιών σε καρκινογόνους ή μη καρκινογόνους και ακολουθεί διαφορετικό προσέγγιση για κάθε κατηγορία.

Τα θεμελιώδη στοιχεία, πάνω στα οποία εδράζονται τα MRLs, είναι η Αποδεκτή Ημερήσια Λήψη για τον Άνθρωπο(ADI) και η Ορθή Γεωργική Πρακτική (GAP),όπως αυτή καθορίζεται από τον FAO, δηλαδή «Η συνιστώμενη από τις αρμόδιες υπηρεσίες ή η εγκεκριμένη χρήση κάθε ουσίας υπό συνθήκες πράξης, σε κάθε στάδιο παραγωγής, αποθήκευσης, μεταφοράς, διανομής ή επεξεργασίας των τροφίμων, των γεωργικών προϊόντων ή των ζωοτροφών, υπολογίζοντας τις διαφορές μεταξύ ή και εντός των διαφόρων περιοχών, και λαμβάνοντας υπ' όψη τις ελάχιστες ποσότητες που απαιτούνται για την επίτευξη επαρκούς ελέγχου των εχθρών, και τον τρόπο εφαρμογής, που πρέπει να συμβάλλει στο να παραμένουν όσο το δυνατόν λιγότερα υπολείμματα της εν λόγω δραστικής ουσίας και σε επίπεδα που να είναι τοξικολογικά αποδεκτά.

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



Σχήμα 1. Σχηματική παράσταση του καθορισμού Κοινοτικών MRLs

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Προσδιορισμός υπολειμμάτων ΦΠΠ

3.1 Έλεγχος γεωργικών προϊόντων για προσδιορισμό υπολειμμάτων και δειγματοληψία

Ο σχεδιασμός των πειραμάτων για τον έλεγχο της υπολειμματικότητας γεωργικών φαρμάκων έχει μεγάλη σημασία καθώς

1. Τα υπολείμματα έχουν να κάνουν με πολύ μικρές ποσότητες χημικών ουσιών της τάξης $\mu\text{g}/\text{kg}$ ή mg/kg
2. Τα Ανώτατα Όρια Υπολειμμάτων (MRLs) σε κάποιες περιπτώσεις πλησιάζουν το όριο ανίχνευσης LOD της αναλυτικής μεθόδου
3. Οι ουσίες αυτές είναι τοξικές και τυχόν ανακριβές αποτέλεσμα οδηγεί σε λάθος εκτίμηση του κινδύνου για την κατανάλωση των τροφίμων.

Για αυτό το σκοπό στις μελέτες υπολειμμάτων, προκειμένου τα δείγματα του γεωργικού προϊόντος που πιθανώς περιέχουν υπολείμματα γεωργικού φαρμάκου να είναι αντιπροσωπευτικά, πρέπει η δειγματοληψία να είναι αντιπροσωπευτική. Τα δείγματα πρέπει να είναι υγιή και κανονικής ανάπτυξης, όμοια με αυτά που προωθούνται στο εμπόριο, ενώ δεν πρέπει να απομακρύνονται τα επιφανειακά υπολείμματα των γεωργικών φαρμάκων. Πρέπει όμως να αποφεύγεται κάθε πιθανή επιμόλυνση των δειγμάτων από γεωργικά φάρμακα που μπορεί να προκύψει από τα εργαλεία συγκομιδής ή τη μεταφορά των δειγμάτων.

Ιδιαίτερα σημαντική είναι:

- Η σωστή σήμανση των δειγμάτων, όπως επίσης και η μεταφορά τους κατά την οποία πρέπει να αποφεύγονται οι υψηλές θερμοκρασίες. Ιδιαίτερη σημασία στη μεταφορά και φύλαξη των δειγμάτων για ανάλυση υπολειμμάτων έχει η συσκευασία και ο τρόπος μεταφοράς και φύλαξης.
- Η αποθήκευση των δειγμάτων που προορίζονται για ανάλυση υπολειμμάτων γίνεται μόλις φθάσουν στο εργαστήριο σε καταψύκτες με θερμοκρασία -20°C , στην οποία η υποβάθμιση των γεωργικών φαρμάκων πραγματοποιείται με εξαιρετικά χαμηλή ταχύτητα.

- Η τήρηση ιχνηλασιμότητας των δειγμάτων κατά τη μεταφορά τους στο εργαστήριο. Η ιχνηλασιμότητα βασίζεται στις κωδικοποιήσεις των δειγμάτων και την αυστηρή τήρηση αρχείων κατά την παραλαβή, μεταφορά και παράδοση δειγμάτων στα εργαστήρια.

Για να αποτραπούν αυτά τα προβλήματα πρέπει να έχουμε υπόψη μας τους εξής παράγοντες για τον έλεγχο της δειγματοληψίας:

1. Η ασφάλεια του ατόμου που εκτελεί τη δειγματοληψία
2. Η εξασφάλιση αντιπροσωπευτικού δείγματος
3. Η παρεμπόδιση και προφύλαξη του δείγματος από πιθανές μολύνσεις
4. Η τήρηση αρχείων από την παραλαβή των δειγμάτων μέχρι τη τελευταία διαδικασία καταστροφής δειγμάτων ώστε να εξασφαλιστεί η ιχνηλασιμότητα των δειγμάτων.
5. Η προστασία των δειγμάτων από χημικές, φυσικές ή βιολογικές μεταβολές κατά τη μεταφορά, φύλαξη και κατά τη διάρκεια ανάλυσης
6. Η διατήρηση αντιδειγμάτων, δηλαδή μέρους του αρχικού δείγματος εκτός του αναλυτικού δείγματος που χρησιμοποιείται στην ανάλυση.

3.2 Αναλυτική μεθοδολογία προσδιορισμού υπολειμμάτων

Ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός μορίων με διαφορετική χημική δομή στα τρόφιμα, που αποτελούν μια μεγάλη και πολύπλοκη κατηγορία υποστρωμάτων, απαιτεί τη χρησιμοποίηση μιας πληθώρας διαφορετικών μεθόδων που βασίζονται είτε σε ανοσοχημικές τεχνικές (π.χ.ELISA) ή βιοαισθητήρες (π.χ. βιοαισθητήρες υποδοχέων-δεσμευτικών πρωτεϊνών) ή σε μη επεμβατικές οπτικές τεχνικές και τεχνικές της ενόργανης ανάλυσης. Οι ενόργανες τεχνικές ανάλυσης συνθέτουν μια μεγάλη ομάδα που είναι αρκετά διαδεδομένες στο τομέα της ανάλυσης τροφίμων με κυριότερη τη χρωματογραφία σε συνδυασμό με τη φασματοφωτομετρία μαζών.

Οι μέθοδοι προσδιορισμού των υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων διακρίνονται σε πολυδύναμες (multi-residue methods) και εξειδικευμένες (specific methods). Οι πολυδύναμες ή πολυυπολειμματικές μέθοδοι επιτρέπουν τον ταυτόχρονο προσδιορισμό πολλών φυτοφαρμάκων

(μέχρι και 500 περίπου). Είναι ιδιαίτερα χρήσιμες για προκαταρκτικό έλεγχο (screening) των γεωργικών προϊόντων, όμως μόνες οι πολυδύναμες μέθοδοι δεν αρκούν για την επισημάνση και τον προσδιορισμό του συνολικού ρυπαντικού φορτίου ενός δείγματος. Οι εξειδικευμένες ή μονοϋπολειμματικές μέθοδοι είναι αυτές με τις οποίες προσδιορίζεται ένα μόνο φυτοφάρμακο ή και ορισμένες μόνο συγγενείς ουσίες. Οι έλεγχοι και τα πιστοποιητικά ελέγχου υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων έχουν ισχύ μόνον όσον αφορά τα υπολείμματα που είναι δυνατόν να προσδιοριστούν με τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε.

Η διαδικασία αυτή ξεκινάει μετά την ορθή δειγματοληψία με την προετοιμασία των δειγμάτων, την ομογενοποίηση, την εκχύλιση, το καθορισμό και την ανάλυση. Κατά τη διαδικασία αυτή, η προσοχή πρέπει να στρέφεται στη καθαριότητα των σκευών, των διαλυτών, των αντιδραστηρίων καθώς και στην ετοιμότητα των οργάνων.

Οι κύριες φάσεις μιας αναλυτικής μεθόδου για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων είναι οι εξής:

- i. Προετοιμασία των δειγμάτων
- ii. Εκχύλιση
- iii. Καθαρισμός (Cleanup)
- iv. Χρωματογραφικός Διαχωρισμός των δραστικών ουσιών
- v. Ποιοτικός (ανίχνευση και ταυτοποίηση) και ποσοτικός προσδιορισμός

Η ανάλυση για την ανίχνευση, ταυτοποίηση και τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων γ.φ. πραγματοποιείται ανάλογα με το είδος υπολειμμάτων που ελέγχονται χρησιμοποιώντας τις τεχνικές της αέριας ή /και υγρής χρωματογραφίας συνδυασμένες με εκλεκτικούς ανιχνευτές (GC-ECD, GC-NPD, HPLC-UV, HPLC-UV-DAD, HPLC-FL) ή τις πλέον πρόσφατες τεχνικές της σύζευξης της αέριας ή της υγρής χρωματογραφίας με συστήματα φασματομετρίας μάζας (GC-MS, GC-MS/MS, LC-MS/MS,).

Η αξιολόγηση μιας αναλυτικής μεθόδου βασίζεται :

- στην ιδιαιτερότητα που απαιτείται για το συγκεκριμένο προϊόν ανάλυσης (διαφορετικά υποστρώματα μπορεί να απαιτούν διαφορετικές μεθόδους ανάλυσης, π.χ τα υδαρή υποστρώματα, τα πράσινα φυλλώδη υποστρώματα, τα ελαιούχα υποστρώματα,)
- στην ακρίβεια (ενδοεργαστηριακή επαναληπτικότητα και διεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα) της μεθόδου
- στην ορθότητα (ποσοστά ανάκτησης) της μεθόδου
- στα όρια ανίχνευσης και προσδιορισμού των προτεινόμενων μεθόδων για τις δραστικές ουσίες στόχους στα αναλυόμενα υποστρώματα
- στα υπολείμματα της δραστικής ουσίας και των μεταβολιτών της, οι οποίοι προκύπτουν από τις εγκεκριμένες χρήσεις του προστατευτικού προϊόντος, και τα οποία (υπολείμματα) έχουν τοξικολογική, οικοτοξικολογική ή περιβαλλοντική σημασία.

Η αξιοπιστία και καταλληλότητα μιας μεθόδου για το σκοπό που προορίζεται εξασφαλίζεται μέσω της διαδικασίας της επικύρωσης. Η πλήρης επικύρωση μιας μεθόδου γίνεται αξιολογώντας την ορθότητα (πιστότητα), ακρίβεια, όριο ποσοτικού προσδιορισμού και όριο ανίχνευσης, αβεβαιότητα, ευαισθησία, ανθεκτικότητα και εξειδίκευσή της στην ανάλυση του μελετούμενου υποστρώματος.

3.2.1 Ορθότητα –Ακρίβεια

Ορθότητα είναι ο βαθμός με τον οποίο ένα αποτέλεσμα δοκιμής που επιτεύχθηκε με μία συγκεκριμένη μέθοδο προσεγγίζει την αληθινή τιμή. Πρόκειται για ένα θεμελιώδη όρο που εμπλέκεται σε κάθε διαδικασία μετρήσεων. Αποτελεί ουσιαστικά ένα μέτρο εγγύτητας μιας πειραματικής τιμής προς την αληθινή. Δεν πρέπει να συγχέεται με την έννοια της ακρίβειας.

Η ορθότητα προσδιορίζεται με μία από τις ακόλουθες τεχνικές:

- χρήση πιστοποιημένων υλικών αναφοράς (CRM)
- χρήση μεθόδου αναφοράς /συνήθους μεθόδου με μικρό ή χωρίς συστηματικό λάθος
- χρήση εμβολιασμένων δειγμάτων βασισμένων σε λευκά δείγματα

Ο όρος ακρίβεια περιγράφει την ιδιότητα της μεθόδου να δίνει αποτελέσματα ανεπηρέαστα από τυχαία σφάλματα. Αν ληφθεί μεγάλος αριθμός μετρήσεων του ίδιου μεγέθους και η διασπορά των τιμών θα είναι πολύ μικρή, τότε θεωρούμε ότι η μέθοδος είναι ακριβής. Ο όρος ακρίβεια (precision) δεν πρέπει να συγχέεται με τον όρο ορθότητα (accuracy). Μια μέθοδος μεγάλης ακρίβειας δεν σημαίνει απαραίτητα ότι είναι και υψηλής ορθότητας.

3.2.2 Γραμμικότητα

Η γραμμικότητα πρέπει να ελέγχεται σε όλο το εύρος της περιοχής μιας αναλυτικής μεθόδου. Η γραμμικότητα αποδεικνύεται με την εξέταση του διαγράμματος της απόκρισης του ανιχνευτή ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του αναλυτή. Από το διάγραμμα αυτό υπολογίζεται η εξίσωση της ευθείας παλινδρόμησης με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων. Η κατασκευή του διαγράμματος πραγματοποιείται με μια σειρά εγχύσεων προτύπων σε υπόστρωμα σε διάφορες συγκεντρώσεις, ανάλογα με το εύρος της μεθόδου.

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

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

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

προσδιορισμού (LOQ) λαμβάνεται το χαμηλότερο επίπεδο συγκέντρωσης για το οποίο από τα πειράματα ανάκτησης προκύπτει ικανοποιητική ακρίβεια και ορθότητα.

3.2.4 Διεργαστηριακές Εξετάσεις Ελέγχου Ικανότητας

Οι εργαστηριακές εξετάσεις ελέγχου ικανότητας είναι από τους καλύτερους τρόπους για ένα αναλυτικό εργαστήριο να ελέγξει την απόδοσή του. Ουσιαστικά οι εργαστηριακές αυτές ασκήσεις αξιολογούν την ικανότητα ενός εργαστηρίου, μέσα από τη συμμετοχή του μαζί με άλλα εργαστήρια στην ανάλυση ενός αγνώστου δείγματος, μέσω εκτίμησης των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από την ανάλυση ενός αγνώστου δείγματος. Τα αποτελέσματα της διεργαστηριακής δοκιμής κάθε δείγματος αποστέλλονται από τα συμμετέχοντα εργαστήρια στο φορέα που οργανώνει και συντονίζει τις διεργαστηριακές δοκιμές σε ειδικές φόρμες. Ακολουθεί η στατιστική ανάλυση και αξιολόγηση της επίδοσης των εργαστηρίων από το φορέα. Για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων κάθε αναλύτη προσδιορίζεται μια «εκτιμήτρια τιμή», η οποία συνοδεύεται από την αντίστοιχη αβεβαιότητα. Η «εκτιμήτρια τιμή» είναι ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων των συμμετεχόντων εργαστηρίων σε κάθε κύκλο της διεργαστηριακής εξέτασης, απορρίπτοντας τα αποτελέσματα που διαφέρουν σημαντικά από τα υπόλοιπα. Τα εργαστήρια, αξιολογούνται με βάση την απόκλισή τους από την εκτιμήτρια τιμή και υπολογίζεται ο βαθμός επίδοσης εργαστηρίου με βάση τα παρακάτω:

1. Αξιολόγηση του υλικού ελέγχου για ικανοποιητική ομοιογένεια με εκτίμηση της διακύμανσης της δειγματοληψίας για τυχαία δείγματα και της διακύμανσης της ανάλυσης των τυχαίων δειγμάτων από το διοργανωτή
2. Εκτίμηση της απόκλισης (σ)
3. Εκτίμηση των απόμακρων τιμών
4. Υπολογισμός των βαθμών (z - scores)

Το πηλίκο της απόκλισης μιας τιμής προς τη τυπική απόκλιση ονομάζεται μετατροπή σε τυπικές τιμές ή βαθμούς (z - scores) και υπολογίζεται από το τύπο

$$Z = \frac{X - \mu}{\sigma}$$

Όπου \bar{x} η τιμή το αποτέλεσμα του εκάστοτε εργαστηρίου, μ ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων του συνόλου των εργαστηρίων και σ η τυπική απόκλιση αυτών. Οι τιμές z εκφράζουν την απόσταση (απόκλιση) μιας τιμής από τον μέσο όρο σε τυπικές αποκλίσεις, η τιμή $z=0$ είναι η βέλτιστη τιμή.

Τα εργαστήρια που είναι σε θέση να ανιχνεύσουν ένα επαρκώς υψηλό ποσοστό αναλυτών στο δείγμα (τουλάχιστον 90%), δεν αναφέρουν λανθασμένα θετικά αποτελέσματα και είναι σε θέση να αναλύσουν όλους τους υποχρεωτικούς αναλύτες του πεδίου της δοκιμής κατατάσσονται στη κατηγορία Α. Τα υπόλοιπα κατατάσσονται στη κατηγορία Β. Ο παραπάνω τρόπος αξιολόγησης αφορά εργαστήρια ελέγχου υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Χρήσεις του όζοντος στη συντήρηση τροφίμων

4.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες του όζοντος (O₃)

Το όζον ήταν η πρώτη αλλοτροπική μορφή που περιεγράφηκε από την επιστήμη και ανακαλύφθηκε από τον Κρίστιαν Φρίντριχ Σένμπαϊν (*Christian Friedrich Schönbein*) το 1840. Το ονόμασε έτσι με βάση την ελληνική λέξη για την οσμή (όζειν), από τη μυρωδιά που γίνεται αντιληπτή τις νύχτες με καταιγίδες αστραπών. Εντούτοις, η μυρωδιά αυτή, που είναι χαρακτηριστική, γίνεται αντιληπτή από τον άνθρωπο όταν η ελάχιστη συγκέντρωση κυμαίνεται ανάμεσα σε 5 και 20ppb (ανάλογα με την οσφρητική ικανότητα του ατόμου) (Dee M. Graham, 2000).

Το όζον είναι αέριο ασταθές, ισχυρά οξειδωτικό, ισχυρά τοξικό με χαρακτηριστική οσμή, ανοικτού κυανού χρώματος και απαντάται στα χαμηλότερα επίπεδα της στρατόσφαιρας (15 έως 35km πάνω από την επιφάνεια της γης, «στιβάδα του όζοντος»). Σχηματίζεται κυρίως από την αντίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) με το οξυγόνο σύμφωνα με την αντίδραση:



Η υπεριώδης ακτινοβολία διασπά το μοριακό O₂ σε δυο μονήρη O, μερικά από αυτά αντιδρούν με το O₂ και έτσι σχηματίζεται το όζον (O₃) (Jin-Gab K., et al.). Το όζον σχηματίζεται επίσης στην ατμόσφαιρα από τις ηλεκτρικές εκκενώσεις κατά τη διάρκεια καταιγίδων. Ο καθαρός αέρας στην τροπόσφαιρα (ύψος μέχρι 15km) περιέχει όζον σε συγκέντρωση μικρότερη των 40ppb. Αυξημένα επίπεδα όζοντος στην τροπόσφαιρα (>40ppb) οφείλονται στη φωτοχημική ρύπανση και είναι ιδιαίτερα επικίνδυνα, καθώς το όζον έρχεται σε επαφή με τους οργανισμούς και προξενεί βλάβες στο αναπνευστικό σύστημα του ανθρώπου και στα φυτά.

Η ημι-ζωή του όζοντος στον ατμοσφαιρικό αέρα επηρεάζεται σημαντικά από τη θερμοκρασία και από τη σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας. Επειδή το όζον αντιδρά με οσμές, καπνό, βακτήρια, σπόρια μυκήτων και υδρατμούς που αιωρούνται στην ατμόσφαιρα στην

πραγματικότητα η ημι-ζωή του όζοντος στον αέρα, υπό συνήθεις συνθήκες θερμοκρασίας, δεν διαρκεί περισσότερο από 30min.

Η ημι-ζωή του όζοντος στο νερό είναι πολύ συντομότερη από ότι στον αέρα. Η διαλυτότητα του όζοντος στους 25°C είναι 109 mg l^{-1} ενώ η διαλυτότητα του οξυγόνου είναι 8mg l^{-1} , δηλαδή το όζον είναι 13 φορές πιο διαλυτό στο νερό από ότι είναι το οξυγόνο. Διασπάται ταχύτατα σε όξινα διαλύματα, ενώ είναι πολύ σταθερότερο σε αλκαλικά. Τα παραπάνω φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του όζοντος από άποψη διαλυτότητας στο νερό και δραστηριότητας το καθιστούν χρήσιμο εργαλείο στη βιομηχανία τροφίμων, ως εναλλακτικό της χρήσης ενώσεων χλωρίου, για την αποστείρωση του εξοπλισμού και την απολύμανση των τροφίμων (απολυμαντικό και αποστειρωτικό) (Πίνακας 1). (Βασιλακάκης M. et al, 2010)

4.2 Κυριότερες χρήσεις και εφαρμογές του όζοντος

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

- Είναι ισχυρό οξειδωτικό μέσο καθώς καταστρέφει βακτήρια, σπόρια μυκήτων, οσμές και είναι επίσης απολυμαντικό αέρα και νερού
- Όταν διασπάται σχηματίζεται O_2 και ελεύθερες ρίζες οξυγόνου (μονήρες O^{\cdot} , ρίζα υδροξυλίου OH^{\cdot}), οι οποίες ρίζες είναι πολύ ενεργές και ικανές να προσβάλλουν πολλές οργανικές ενώσεις,
- Διασπά διπλούς δεσμούς άνθρακα στις οργανικές ενώσεις (αιθυλένιο)
- Εφαρμόζεται στην επεξεργασία λυμάτων. Το όζον, ως ισχυρό οξειδωτικό, επιδρά στις περισσότερες από τις παραμέτρους των υγρών αποβλήτων
- Επιτρέπεται η χρήση του για τη συντήρηση τροφίμων, μία τεχνολογία που εφαρμόζεται την τελευταία δεκαετία για τη διάσπαση του αιθυλενίου και την απομάκρυνσή του από την ατμόσφαιρα κλειστών χώρων (π.χ. αποθήκες) και για την εξόντωση βακτηρίων και

μυκήτων, ενώ συγχρόνως ερευνάται η δυνατότητα εφαρμογής της για τη διάσπαση των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων και μυκοτοξινών.

Το O₃ είχε χαρακτηριστεί από το 1982 ως GRAS(generally recognized as safe) από τον Οργανισμό Τροφίμων και Φαρμάκων των ΗΠΑ (Food & Drug Administration, 1997) και το 2001 εγκρίθηκε για χρήση κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των τροφίμων (νωπά και επεξεργασμένα φρούτα και λαχανικά) και για εφαρμογή στους χώρους αποθήκευσης ως αέριο ή διαλυόμενο στο νερό(www.farmacon.gr/farmablog/articles/preservation-storage/292-ozon-efarmoges).

4.3 Χρήση του όζοντος στο νερό

Κατά τη διάρκεια των προηγούμενων ετών είχε παρατηρηθεί ότι το νερό που χρησιμοποιούνταν στη βιομηχανία τροφίμων δεν ήταν και τόσο απαλλαγμένο από παθογόνους μικροοργανισμούς. Η ανάγκη αυτή οδήγησε στη διαδικασία απολύμανσης και αποστείρωσης του νερού, ώστε να διατηρούνται σε χαμηλά επίπεδα οι παθογόνοι μικροοργανισμοί, οι οποίοι μπορεί να έρθουν σε άμεση επαφή με τα τρόφιμα.

Επιπλέον, η ζήτηση από τους καταναλωτές για προϊόντα υψηλής ποιότητας οδήγησε στη χρήση φυτοφαρμάκων για τον έλεγχο των εντόμων και των ασθενειών σε φρούτα και λαχανικά. Ως εκ τούτου, υπήρξε επιτακτική ανάγκη να αναπτυχθούν μέθοδοι για την αφαίρεση ή τη μείωση των επιπέδων των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων μετά τη συγκομιδή. Τέτοιες μέθοδοι θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ώστε να ανακουφίσουν τις ανησυχίες σχετικά με τον κίνδυνο αυτών των χημικών ουσιών στον άνθρωπο και το περιβάλλον.

Μετασυλλεκτικές εφαρμογές, όπως το πλύσιμο μετά τη συγκομιδή, με χλώριο ή υποχλωριώδες οξύ αποδείχτηκαν αποτελεσματικές θεραπείες. Ωστόσο, παρά τα πλεονεκτήματά τους δεν φαίνεται να μπορούν να μειώσουν ικανοποιητικά το επίπεδο των οργανικών ενώσεων αφενός και αφετέρου η χλωρίωση μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό τοξικών ή καρκινογόνων χλωριωμένων οργανικών ενώσεων στο νερό και στα τρόφιμα.

Επιπλέον, μερικές μελέτες δείχνουν ότι το χλώριο, σε υψηλές συγκεντρώσεις, προκαλεί μόνο μέτρια αδρανοποίηση των παθογόνων στα τρόφιμα (Kim J.- G. et al).

Η ισχυρή μικροβιοκτόνος δράση του και το υψηλό δυναμικό οξειδωσης είναι μερικές από τις ιδιότητες του όζοντος που το κάνουν ως μια ελκυστική εναλλακτική λύση σε σχέση με τα παραπάνω χημικά απολυμαντικά (Πίνακας 2).Σημαντικά πλεονεκτήματα του όζοντος στο νερό είναι ότι:

- Αποσυντίθεται γρήγορα σε οξυγόνο, χωρίς να αφήνει κατάλοιπα και υποπροϊόντα απολύμανσης παρά μόνο ελάχιστα.
- Έχει μεγαλύτερη δραστικότητα έναντι βακτηρίων, ιών και σπόρια μυκήτων από ό, τι το υποχλωριώδες
- Μπορεί να οξειδώσει πολλές οργανικές ενώσεις
- Προκαλεί μείωση της υπολειμματικότητας των φυτοφαρμάκων

Πίνακας 2. Σύγκριση των διαφόρων πτυχών του χλωρίου και του όζοντος (Βασιλακάκης, et al., 2010)

| Ιδιότητα - Δράση | Χλώριο | Όζον |
|--|---------------|-------------|
| Οξειδωαναγωγικό δυναμικό (V) | 1,36 | 2,07 |
| Απολυμαντική ικανότητα | | |
| - <i>Βακτήρια</i> | Μέτρια | Εξαιρετική |
| - <i>Ιοί</i> | Μέτρια | Εξαιρετική |
| Φιλικό στο περιβάλλον | Όχι | Ναι |
| Ικανότητα αφαίρεσης χρωστικών | Καλή | Εξαιρετική |
| Καρκινογένεση | Πιθανή | Απίθανη |
| Οξείδωση οργανικών ενώσεων | Μέτρια | Υψηλή |
| Θρόμβωση | Καμία | Μέτρια |
| Μεταβολή pH | Μεταβλητό | Μειώνει |
| Ημι-ζωή στο νερό | 2-3 ώρες | 20 λεπτά |
| Επικινδυνότητα εφαρμογών | Υψηλή | Μέτρια |
| - <i>Τοξικότητα επαφής με το δέρμα</i> | Υψηλή | Υψηλή |
| - <i>Τοξικότητα κατάποσης – εισπνοής</i> | | |
| Πολυπλοκότητα εφαρμογής | Υψηλή | Υψηλή |
| Κόστος επένδυσης | Χαμηλή | Υψηλή |
| Λειτουργικό κόστος | Μέτριο | Χαμηλό |
| Εφαρμογή στον αέρα | Καμία | Εκτεταμένη |

Αυτά τα χαρακτηριστικά καθιστούν τη χρήση του όζοντος στο νερό ως μια καλή επιλογή για το πλύσιμο ή την εμβάπτιση φρούτων και λαχανικών (μήλα, εσπεριδοειδή, σταφύλια, ροδάκινα, νεκταρίνια, μαρούλια, τομάτες, σέλινο, καρότα) (Smilanick J. L.,1999) (Εικ.1).



Εικ.1. Οζονισμένο νερό μεταφέρει τα μήλα και τα καθαρίζει χωρίς τη χρήση χλωρίου.
(πηγή: <http://www.ozonesolutions.com/>)

Το όζον χρησιμοποιείται πάντοτε σε καθαρό νερό και απουσία διαλυτών οργανικών ενώσεων, διότι στην αντίθετη περίπτωση μειώνεται η αποτελεσματικότητά του (αυτός είναι ο λόγος που το όζον είναι σχετικά αναποτελεσματικό στην απολύμανση των τεμαχισμένων λαχανικών) (Βασιλακάκης et al.,2010)

4.4 Χρήση του όζοντος ως αέριο

Ως αέριο, το όζον χρησιμοποιείται:

- για την απολύμανση θαλάμων συντήρησης τροφίμων και εξοπλισμού στη βιομηχανία τροφίμων και

- για τη συντήρηση φρούτων και λαχανικών σε θαλάμους ψυχρής συντήρησης με στόχο τον περιορισμό των σήψεων συγχρόνως με την απομάκρυνση του αιθυλενίου, όταν δεν εφαρμόζεται άλλη μέθοδος απομάκρυνσης του (η παροχή μπορεί να είναι συνεχής ή διακοπτόμενη, πχ. ημέρα - νύχτα) (Smilanick J.L., et al, 2003).

Το αιθυλένιο είναι ένας υδρογονάνθρακας με διπλό δεσμό ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) και δρα ως φυτορμόνη (plant hormone) αφού μεταφέρει το χημικό σήμα "έναρξης της ωρίμανσης" και γήρασμού των φρούτων και λαχανικών (Βασιλακάκης et al, 2010). Ο σχηματισμός του αιθυλενίου επάγεται σε περιπτώσεις "τραυματισμού" των φυτών. Για παράδειγμα αν κοπεί το άνθος από ένα φυτό, τότε αυτό αρχίζει να εκλύει μικροποσότητες αιθυλενίου. Αν χτυπηθεί ένα φρούτο (π.χ. ένα μήλο) στο χτυπημένο μέρος αρχίζει να παράγεται αιθυλένιο, το οποίο επιταχύνει την ωρίμανσή του και η ωρίμανση αυτή μπορεί σε κλειστούς χώρους να επεκταθεί και σε γειτονικά φρούτα. Στη βιομηχανία των οπωροκηπευτικών το αιθυλένιο χρησιμοποιείται ευρέως για την τεχνητή ωρίμανση της μπανάνας, του ακτινιδίου, τον αποπρασινισμό των εσπεριδοειδών και ως αντιφυτρωτικό της πατάτας κατά τη συντήρηση. Όμως, προκαλεί και προβλήματα κατά τη συντήρηση πολλών ευαίσθητων στο εξωγενές αιθυλένιο οπωροκηπευτικών, τα οποία όταν εκτίθενται στο αιθυλένιο τότε παρουσιάζουν φυσιολογικές ανωμαλίες (κιτρίνισμα, μαλάκωμα σάρκας). Γενικά, η παρουσία ιχνοποσοτήτων αιθυλενίου στην ατμόσφαιρα (ακόμη και σε συγκεντρώσεις 0,01-0,1 ppm) κλειστών χώρων ανάπτυξης φυτών (π.χ. θερμοκήπια) ή αποθήκευσης φυτικών καρπών μπορεί να έχει δυσμενή αποτελέσματα. (www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_C2H4.htm)

Τέλος, η αποτελεσματικότητα του όζοντος στην αντιμετώπιση των σήψεων επηρεάζεται από το είδος του παθογόνου, του συντηρούμενου φρούτου ή λαχανικού, τη θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία συντήρησης. Γι' αυτό είναι απαραίτητο να ερευνηθούν και να προσδιοριστούν οι άριστες συνθήκες εφαρμογής (διάρκεια εφαρμογής και συγκέντρωση) για κάθε οπωροκηπευτικό, ώστε να είναι αποτελεσματικό και ταυτόχρονα να μην υποβαθμίζει την ποιότητα των προϊόντων (Βασιλακάκης et al., 2010). Επιπλέον σημαντικό ρόλο παίζει και η μορφή με την οποία εφαρμόζεται, καθώς το όζον είναι περισσότερο σταθερό στην αέρια φάση σε σχέση με την υδατινή φάση. Ο χρόνος ημιζωής του όζοντος στην αέρια κατάσταση είναι

περίπου 12 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ σε πόσιμο νερό (pH 7-8) είναι 20-30 λεπτά.(Kim J.-G. et al., 2003)

4.5 Παραγωγή όζοντος

Επειδή τα μόρια του όζοντος, είναι ασταθή, πρέπει να παράγονται αμέσως πριν τη χρήση τους. Γενικά το όζον δημιουργείται ενώνοντας ένα άτομο οξυγόνου με ένα μόριο οξυγόνου:



Η αντίδραση αυτή είναι ενδοθερμική και απαιτεί σημαντική κατανάλωση ενέργειας. Σε εμπορική κλίμακα υπάρχουν δύο τρόποι παραγωγής O_3 :

1. Με βάση τη UV ακτινοβολία και
2. με βάση τις ηλεκτρικές εκκενώσεις

Ο πρώτος τρόπος είναι η παραγωγή του με βάση την υπεριώδη ακτινοβολία (μήκος κύματος 254 nm), χρησιμοποιώντας ατμοσφαιρικό αέρα ή αέρα εμπλουτισμένο με O_2 . Οι UV- γεννήτριες συνήθως παράγουν μικροποσότητες όζοντος (0,5% ή και λιγότερο) και επιπλέον απαιτείται το οξυγόνο να εκτεθεί στην υπεριώδη ακτινοβολία για μακρύ χρονικό διάστημα, ενώ η ποσότητα του αερίου που δε δέχεται την ακτινοβολία δεν μετατρέπεται σε όζον. Αυτά τα μειονεκτήματα καθιστούν τις συσκευές αυτές μη πρακτικές για εφαρμογές όπου η κίνηση του νερού ή του αέρα για απολύμανση είναι αρκετά γρήγορη(Βασιλακάκης et al, 2010)

Ο δεύτερος τρόπος, με βάση τις ηλεκτρικές εκκενώσεις, αφορά τη διοχέτευση αέρα εμπλουτισμένου με O_2 ή O_2 υψηλής καθαρότητας σε υψηλή ηλεκτρική τάση γνωστή ως γεννήτρια εκκένωσης τύπου στεφάνης (corona discharge). Οι γεννήτριες τύπου στεφάνης είναι ακριβότερες από τις γεννήτριες υπεριώδους αλλά έχουν το πλεονέκτημα της παραγωγής υψηλότερων συγκεντρώσεων O_3 (Μηνάς, 2010)και είναι ο πιο συνηθισμένος τύπος τόσο για βιομηχανική όσο και για οικιακή χρήση ενώ, παράγουν οξειδία του αζώτου, ως παραπροϊόντα, τα οποία περιορίζονται με τη χρήση υγροσκοπικού μέσου για την μείωση της ατμοσφαιρικής υγρασίας.

4.6 Ασφάλεια

Το όζον δεν είναι τοξικό μόνο για τους μικροοργανισμούς αλλά και για τον άνθρωπο και αυτό είναι το πιο σημαντικό κριτήριο για τη χρήση του στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας τροφίμων. Οι άνθρωποι που έρχονται σε άμεση επαφή με το O₃ πρέπει να λαμβάνουν μέτρα ατομικής προστασίας, καθώς το αέριο επιδρά άμεσα στο αναπνευστικό σύστημα, προκαλώντας ζαλάδα και ερεθισμό στα μάτια και το λάρυγγα (Βασιλακάκης et al, 2010). Ωστόσο, σε χαμηλές συγκεντρώσεις το O₃ δεν είναι τοξικό για τον άνθρωπο.

Με τα δεδομένα αυτά, ο Οργανισμός Ασφαλείας και Υγείας των εργαζομένων των ΗΠΑ (Occupational Safety & Health Administration, OSHA) έχει προτείνει ως ανώτατο όριο έκθεσης για τους εργαζόμενους τα 15min σε συγκέντρωση 0,3ppm και 8 h σε συγκέντρωση 0,1 ppm. Συγκέντρωση υψηλότερη από 0,2 ppm O₃ μπορεί να προκαλέσει ζημιά στο αναπνευστικό σύστημα του ανθρώπου, ενώ συγκεντρώσεις 5 ppm θεωρούνται ως «συγκέντρωση άμεσα επικίνδυνη για τη ζωή και την υγεία του ανθρώπου» (Smilanick J.L., 2003). Αυτή είναι και η μέγιστη συγκέντρωση για την οποία υπάρχουν εγκεκριμένες αναπνευστικές μάσκες, ενώ για ατμόσφαιρες με υψηλότερα επίπεδα O₃ από αυτή τη συγκέντρωση απαιτείται ειδικός ατομικός αναπνευστικός εξοπλισμός .

Σκοπός της εργασίας

Ο σκοπός του πειράματος ήταν να καταγραφεί και να μελετηθεί η πορεία των υπολειμμάτων ορισμένων γεωργικών φαρμάκων στα μήλα για το χρονικό διάστημα ψυχοσυντήρησης τους (θερμοκρασία $0\pm 1^{\circ}\text{C}$ και σχετική υγρασία 90-95%) και για διαφορετικές συνθήκες ψυχοσυντήρησης. Οι διαφορετικές συνθήκες αφορούσαν στην παρουσία όζοντος (ατμόσφαιρα όζοντος συγκέντρωσης 60ppb) ή στην απουσία όζοντος στην ατμόσφαιρα των θαλάμων ψυχοσυντήρησης. Το πείραμα έγινε σε κόκκινα μήλα από την περιοχή της Ζαγοράς Πηλίου και η ψυχοσυντήρηση τους έγινε στις εγκαταστάσεις του Αγροτικού Συνεταιρισμού Ζαγοράς Πηλίου.

Η μελέτη της πορείας των υπολειμμάτων ορισμένων γεωργικών φαρμάκων στα μήλα επικεντρώθηκε σε τέσσερις δραστικές ουσίες, τα εντομοκτόνα chlorpyrifos-ethyl, deltamethrin και indoxacarb, τα οποία επελέγησαν με βάση τα εφαρμοζόμενα φυτοπροστατευτικά προϊόντα στα μήλα κατά τις τελευταίες επεμβάσεις πριν τη συγκομιδή τους, καθώς και το μυκητοκτόνο boscalid, το οποίο αναφέρεται στη βιβλιογραφία να χρησιμοποιείται για προσυλλεκτικές εφαρμογές λίγες ημέρες πριν τη συγκομιδή ως προστατευτικό για τις μετασυλλεκτικές σήψεις καρπών κατά το διάστημα της αποθήκευσής τους.

Η μελέτη της πορείας των υπολειμμάτων των επιλεγμένων γεωργικών φαρμάκων στα μήλα διήρκησε έξι μήνες με δειγματοληψίες σε τακτά χρονικά διαστήματα. Ο προσδιορισμός των υπολειμμάτων στα δείγματα μήλων έγινε με την τεχνική της αέριας χρωματογραφίας μετά από εκχύλιση των αναλυτικών δειγμάτων με διαλύτες. Συνολικά αναλύθηκαν περί τα 90 δείγματα μήλων.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Διαδικασίες εργασίας για τη μελέτη υπολειμμάτων Φυτοπροστατευτικών Ουσιών σε μήλα

5.1 Φυτοπροστατευτικά προϊόντα και οι εφαρμογές τους στα μήλα

Τα εμπορικά σκευάσματα που εφαρμόστηκαν μετασυλλεκτικά (με εμβάπτιση) στα μήλα ήταν τα ακόλουθα:

- Dursban 480 EC, το οποίο περιέχει 48% δραστική ουσία chlorpyrifos-ethyl, υπό μορφή γαλακτοποιήσιμου πυκνού εναιωρήματος. Η εμβάπτιση έγινε σε υδατικό διάλυμα του παραπάνω σκευάσματος με δόση 100 mL/100 L νερού.
- BellisWG, το οποίο περιέχει 25,2% δραστική ουσία boscalid, υπό μορφή εναιωρηματοποιήσεων κόκκων. Η εμβάπτιση έγινε σε υδατικό διάλυμα του παραπάνω σκευάσματος με δόση 100g σκόνης/100 L νερού.
- DecisProtech 1,5EW, το οποίο περιέχει 1,5% δραστική ουσία deltamethrin, υπό μορφή εναιωρήματος. Η εμβάπτιση έγινε σε υδατικό διάλυμα του παραπάνω σκευάσματος με δόση 165 ml/ 100 L νερού.
- Steward 30 WG, το οποίο περιέχει 30% δραστική ουσία indoxacarb, υπό μορφή εναιωρηματοποιήσιμων κόκκων. Η εμβάπτιση έγινε σε υδατικό διάλυμα του παραπάνω σκευάσματος με δόση 33 g σκόνης/100 L νερού.

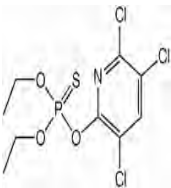
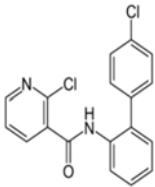
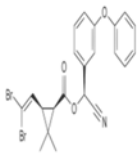
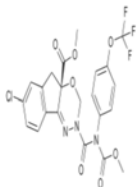
Το chlorpyrifos-ethyl ανήκει στην ομάδα των οργανοφωσφορικών γεωργικών φαρμάκων και είναι ένα μη διασυστηματικό εντομοκτόνο κι ακαρεοκτόνο επαφής, στομάχου και ασφυκτικό, ευρέως φάσματος δράσης, αποτελεσματικό κατά κολεόπττερων, δίπτερων, ομόπττερων και λεπιδόπττερων σε πολλές καλλιέργειες.

Το boscalid ανήκει στην ομάδα των καρβοξαμιδικών, είναι μυκητοκτόνο με διασυστηματικές ιδιότητες και είναι αποτελεσματικό για την καταπολέμηση ασθενειών προκαλούμενων από φυτοπαθογόνα των γενών: *Botrytis*, *Alternaria*, *Sclerotinia*, *Monilia* καθώς και οιδίων σε πολλές καλλιέργειες οπωροφόρων, κηπευτικών και καλλωπιστικών.

Το deltamethrin ανήκει στην ομάδα των πυρεθρινοειδών, είναι μη διασυστηματικό ισχυρό εντομοκτόνο επαφής και στομάχου. Είναι αποτελεσματικό σε ευρύ φάσμα εντόμων και σε πολλές καλλιέργειες.

Το indoxacarb ανήκει στην ομάδα των οξαδιαζινών, είναι εντομοκτόνο επαφής και στομάχου αποτελεσματικό στην καταπολέμηση των λεπιδοπτέρων σε πολλές καλλιέργειες. Δρα στους διαύλους ιόντων νατρίου και στους νευροάξονες των νευρικών κυττάρων. Δρα στα προνυμφικά στάδια των εντόμων και οι προνύμφες σταματούν να τρέφονται, παραλύουν και πεθαίνουν.

Πίνακας 3. Φυτοπροστατευτικά Προϊόντα – Δραστικές Ουσίες

| Δραστική Ουσία | Μοριακός Τύπος | Κατηγορία/Χρήση | Σκεύασμα | Δράση |
|--------------------|---|---|-------------------------|---|
| Chlorpyrifos-ethyl |  | Οργανοφωσφορικά/ Εντομοκτόνο- Ακαρεοκτόνο | Dursban 480 EC | Αναστέλλει τη δραστηριότητα του ενζύμου ακετυλοχολινεστεράση. |
| Boscalid |  | Καρβοξαμίδια/ Μυκητοκτόνο | BellisWG | Αναστέλλει τη δραστηριότητα του ενζύμου αναγωγή ηλεκτρικό-ουμπικινόνη. |
| Deltamethrin |  | Συνθετικά Πυρεθρινοειδή/ Εντομοκτόνο | DecisProte ch 1,5 EW | Μη διασυστηματικό ισχυρό εντομοκτόνο επαφής και στομάχου |
| Indoxacarb |  | Οξαζιαδίνες/ Εντομοκτόνο | Steward 30 WG | Δρα στους διαύλους ιόντων νατρίου και στους νευροάξονες των νευρικών κυττάρων |

Τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία επελέγησαν με βάση τα εφαρμοζόμενα φυτοπροστατευτικά προϊόντα στα μήλα κατά τις τελευταίες επεμβάσεις πριν τη συγκομιδή τους. Ιδιαίτερα το boscalid έχει χρησιμοποιηθεί και χρησιμοποιείται για προσυλλεκτικές εφαρμογές, λίγες ημέρες πριν τη συγκομιδή, ως προστατευτικό για τις μετασυλλεκτικές σήψεις καρπών κατά το διάστημα της αποθήκευσής τους (Sallato et al., 2007)

5.2 Μεταχειρίσεις, Ψυχοσυντήρηση και Δειγματοληψία

Το πείραμα έγινε σε κόκκινα μήλα της ποικιλίας RedChief, σχετικά μικρομεσαίου μεγέθους, από υψηλό υψόμετρο, από την περιοχή της Ζαγοράς Πηλίου και η ψυχοσυντήρησή τους έγινε στις εγκαταστάσεις του Αγροτικού Συνεταιρισμού Ζαγοράς Πηλίου.

Επειδή ο σκοπός του πειράματος ήταν η πορεία των υπολειμμάτων στα μήλα για το χρονικό διάστημα και τις συνθήκες της ψυχοσυντήρησης των μήλων προτιμήθηκε η εφαρμογή των φυτοπροστατευτικών προϊόντων να γίνει μετασυλλεκτικά ώστε να εκμηδενιστεί η παράμετρος της παραλλαγής των ψεκασμών αγρού, αλλά και να αποφευχθεί η πιθανή απομείωση των υπολειμμάτων στους καρπούς μέχρι τη συγκομιδή τους και την εισαγωγή τους στην ψυχοσυντήρηση.

Η εφαρμογή έγινε μια ημέρα μετά τη συγκομιδή των μήλων (τελευταία εβδομάδα Σεπτεμβρίου 2012) με εμβάπτιση τους σε υδατικό διάλυμα των προαναφερομένων φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε θερμοκρασία διαλύματος 21-22 °C και για χρονικό διάστημα εμβάπτισης 4min. Τα μήλα μετά την εμβάπτιση αφήθηκαν στον περιβάλλοντα χώρο για περίπου 50-60min για να στεγνώσουν και κατόπιν τοποθετήθηκαν σε κλούβες και σε παλέτα και εισήχθησαν στη ψυχοσυντήρηση σε θερμοκρασία 0 ± 1 °C και σχετική υγρασία 90-95%. Το σύνολο των εμβαπτισμένων μήλων διαιρέθηκε στα δύο και αποθηκεύτηκαν σε διαφορετικούς θαλάμους ψυχοσυντήρησης. Η μισή ποσότητα μήλων τοποθετήθηκε σε θάλαμο ψυχοσυντήρησης με ατμόσφαιρα όζοντος συγκέντρωσης 50-60ppb και η άλλη μισή ποσότητα σε κοινό θάλαμο ψύξης (δύο πειραματικές μεταχειρίσεις).

Έτσι το πείραμα έχει τέσσερις πειραματικές μεταχειρίσεις, που είναι :

- i. τα εμβαπτισμένα μήλα που διατηρήθηκαν σε απλή ψυχοσυντήρηση (μάρτυρας των μεταχειρίσεων),
- ii. τα εμβαπτισμένα μήλα που διατηρήθηκαν σε απλή ψυχοσυντήρηση και δέχθηκαν μετασυλλεκτική επέμβαση με MCP(MCP),
- iii. τα εμβαπτισμένα μήλα που διατηρήθηκαν σε απλή ψυχοσυντήρηση σε ατμόσφαιρα όζοντος (OZON ή O₃) και
- iv. τα εμβαπτισμένα μήλα που διατηρήθηκαν σε απλή ψυχοσυντήρηση σε ατμόσφαιρα όζοντος και τα οποία δέχθηκαν μετασυλλεκτική επέμβαση με MCP(MCP+O₃).

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

Η παρακολούθηση της πορείας των υπολειμμάτων στα μήλα και των τεσσάρων μεταχειρίσεων έγινε με ανάλυση δειγμάτων μήλων που λαμβάνονταν σε τακτά χρονικά διαστήματα μετά την εισαγωγή τους στη ψυχοσυντήρηση και για ένα χρονικό διάστημα περίπου έξι μηνών.

Συγκεκριμένα οι δειγματοληψίες στα συντηρούμενα μήλα (κοινές δειγματοληψίες για όλες τις μεταχειρίσεις) πραγματοποιήθηκαν μετά από 25, 50, 75, 100, 125, 150 και 180 ημέρες ψυχοσυντήρησης. Δείγματα επίσης ελήφθησαν και κατά την ημέρα της εμβάπτισης λίγο πριν την εισαγωγή των μήλων στην ψυχοσυντήρηση (ημέρα 0).

Σε κάθε δειγματοληψία και για κάθε μεταχείριση λαμβάνονται 15-16 μήλα συνολικού βάρους ~4kg, τα οποία ακολούθως χωρίζονται σε 3 υποδιαιρούμενα σύνολα (3 επαναλήψεις), ώστε να ελεγχθεί η παραλλακτικότητα για κάθε δειγματοληψία. Όλα τα δείγματα μήλων επεξεργάστηκαν στο εργαστήριο εντός των 24 ωρών από την έξοδό τους από τη ψυχοσυντήρηση και τα αναλυτικά δείγματα τοποθετούνταν στον καταψύκτη μέχρι την ανάλυσή τους.

Για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων στο φυτικό ιστό των καρπών ελέγχθηκε αναλυτική μέθοδος προσδιορισμού των υπολειμμάτων chlorpyrifos-ethyl, boscalid, deltamethrin και indoxacarb στα υπό μελέτη υποστρώματα μήλων με αέρια χρωματογραφία με ανιχνευτή δέσμευσης ηλεκτρονίων (GasChromatography – electroncapturedetector, GC-ECD) μετά από εκχύλισή τους με κατανομή στην ακετόνη.

Η στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων έγινε με MicrosoftOfficeExcel 2007.

5.3 Προετοιμασία δειγμάτων για ανάλυση

Τα συλλεχθέντα δείγματα (αρχικό δείγμα) των μήλων μεταφέρονταν στο εργαστήριο, όπου ακολουθούσε ζύγιση, καταγραφή των μεγεθών (αριθμός και βάρος), μείωση του αρχικού δείγματος σε εργαστηριακό δείγμα με τη μέθοδο των τεταρτημορίων, τεμαχισμός κι ομογενοποίηση με κοινό οικιακό blender.

Στη συνέχεια, μέρος από το ομογενοποιημένο εργαστηριακό δείγμα (περίπου 50-70g) μεταφέρονταν σε αποστειρωμένα σακουλάκια (αναλυτικό δείγμα), αναγράφονταν τα στοιχεία του δείγματος και φυλάσσονταν στην κατάψυξη στους -22°C μέχρι την ανάλυση τους (αναλυτικό δείγμα).

Πρέπει να σημειωθεί ότι από όλους τους καρπούς πριν από την ομογενοποίηση τους γινόταν αφαίρεση των ποδίσκων συγκράτησης τους στο δέντρο.

5.4 Αντιδραστήρια και διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν

Οι διαλύτες και τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραματικών δοκιμών και για την εφαρμογή της μεθόδου στις αναλύσεις πραγματικών δειγμάτων είναι τα εξής:

- Διαλύτες (κατηγορίας pesticide residues analysis)
 - Ακετόνη,
 - Διχλωρομεθάνιο,
 - Πετρελαϊκός αιθέρας,
 - Τολουόλιο,
 - Ισο- οκτάνιο (Τριμεθυλο-πεντάνιο).

5.5 Δραστικές ουσίες και πρότυπα διαλύματα

Οι δραστικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν και που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3 είναι:

- Chlorpyrifos-ethyl (καθαρότητας 99,5%),
- Boscalid (καθαρότητας 97,5%),
- Deltamethrin (καθαρότητας 98,5%) και
- Indoxacarb (καθαρότητας 98,5) της εταιρείας Riedel-deHaën (Seezle, Germany).

Από τα πρότυπα διαλύματα των παραπάνω ουσιών, παρασκευάστηκαν μητρικά πρότυπα διαλύματα 1000μg/ml σε μεθανόλη και από αυτά παρασκευάστηκαν τα διαλύματα εργασίας 100μg/ml σε μεθανόλη τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων μικρότερης συγκέντρωσης (0,001 – 0,10μg/mL) για τη βαθμονόμηση του χρωματογραφικού σήματος. Επίσης, από τα μητρικά πρότυπα διαλύματα παρασκευάστηκαν και πρότυπα διαλύματα εργασίας 10 μg/ml σε μεθανόλη για τα πειράματα ανάκτησης.

Παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα των παραπάνω ουσιών σε εκχύλισμα υποστρώματος μήλου για να ελεγχθεί το φαινόμενο της επίδρασης του υποστρώματος (matrixeffect) στη χρωματογραφική ανάλυση. Παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα σε εκχύλισμα υποστρώματος συγκέντρωσης 0,001μg/ml, 0,005μg/ml, 0,01μg/ml, 0,02μg/ml, 0,05μg/ml και 0,10μg/ml.

Για τα πειράματα των ανακτήσεων χρησιμοποιήθηκαν δείγματα μήλων που δεν είχαν δεχθεί τις επεμβάσεις του πειράματος, τα οποία φορτίστηκαν με την κατάλληλη ποσότητα πρότυπου διαλύματος εργασίας. Κάθε φόρτιση πραγματοποιήθηκε εις τριπλούν (τρεις επαναλήψεις).

5.6 Υλικά και όργανα εξοπλισμού

Για την προετοιμασία των προτύπων διαλυμάτων καθώς και για την προετοιμασία των δειγμάτων, δηλαδή για την εκχύλιση και για τον καθαρισμό του εκχυλίσματος, χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω σκεύη και όργανα:

- ✓ Ηλεκτρική συσκευή blender για την κοπή και πολτοποίηση των μήλων.
- ✓ Ομογενοποιητής UltraTurrax, για την εκχύλιση των φυτικών ιστών.
- ✓ Φυγόκεντρος (Hettich Universal) για τη φυγοκέντρωση των εκχυλισμάτων.
- ✓ Συσκευή συμπίκνωσης με ρεύμα αζώτου για την ξήρανση – συμπίκνωση του εκχυλίσματος.
- ✓ Γυάλινα φιαλίδια των 25ml, ογκομετρικοί κύλινδροι των 10ml, σιφόνια πλήρωσης των 1 και 10ml, μικροσύριγγες των 100 και των 250ml

Για την ανάλυση και τον προσδιορισμό των chlorpyrifos-ethyl, boscalid, deltamethrin και indoxacarb χρησιμοποιήθηκε σύστημα αέριου χρωματογράφου της Agilent με ανιχνευτή δέσμευσης ηλεκτρονίων (ECD) και εισαγωγή splitless. Ο διαχωρισμός των ενώσεων πραγματοποιήθηκε σε στήλη τύπου HP-5 (5% phenyl-methylpolysiloxane) 30mx 0.32mmx 0.25μm.

Η καταγραφή και επεξεργασία του χρωματογραφικού σήματος έγινε σε H/Y με το πρόγραμμα ChemStation. Οι συνθήκες λειτουργίας του οργάνου ήταν οι ακόλουθες:

- Εγχυτής δείγματος σε λειτουργία «splitless».
- Θερμοκρασία εγχυτή 230 °C.
- Όγκος έγχυσης δείγματος 1μL.
- Θερμοκρασία ανιχνευτή 320 °C.
- Αέρια ανιχνευτή: H₂ (6,0mL/ min), makeupN₂ (60mL/ min).
- Φέρον αέριο άζωτο, με ροή 1,7mL/ min.
- Θερμοκρασιακό πρόγραμμα ανάλυσης: αρχική θερμοκρασία φούρνου στους 50 °C και διατήρησή της για 1,0 min. Αύξηση με ρυθμό 20 °C/ min μέχρι τους 180 °C και παραμονή για 1,0 min, αύξηση με ρυθμό ανόδου 3 °C/ min μέχρι τους 200 °C και διατήρησή της για 6min, αύξηση με ρυθμό ανόδου 6 °C/ min μέχρι τους 250 °C και παραμονή για 8 min. Τέλος, αύξηση της θερμοκρασίας με ρυθμό 10 °C/ min μέχρι τους 275 °C και διατήρησή της για 5 min. Ο συνολικός χρόνος του χρωματογραφικού προγράμματος της ανάλυσης ήταν 45 min.

Για την επιβεβαίωση των χρωματογραφικών ευρημάτων σχετικών με τα chlorpyrifos-ethyl, boscalid, deltamethrin και indoxacarb χρησιμοποιήθηκε σύστημα αέριου χρωματογράφου της

HewlettPackard με στήλη διαφορετικής πολικότητας, τύπου BPX-35 και ανιχνευτή σύλληψης ηλεκτρονίων.

5.7 Διαδικασία εκχύλισης δειγμάτων

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

Μέθοδος εκχύλισης

- Ζύγιση 5 g ιστού ομογενοποιημένου δείγματος μήλων μέσα σε γυάλινο σωλήνα φυγοκέντρωσης.
- Προσθήκη 10mL ακετόνης, 10mL πετρελαϊκού αιθέρα και 10mL διχλωρομεθανίου και ομογενοποίηση σε UltraTurrax (8000rad/min) για 60sec.
- Φυγοκέντρωση των σωλήνων για 5min.
- Λήψη 200μL εκχυλίσματος, εισαγωγή σε φιαλίδια χρωματογραφίας και μεταφορά τους σε συσκευή συμπύκνωσης με ρεύμα αζώτου για συμπύκνωση μέχρι ξηρού.
- Προσθήκη 1mL ισοοκτανίου-τολουολίου (9:1) και ανακίνηση.
- Χρωματογραφική ανάλυση.

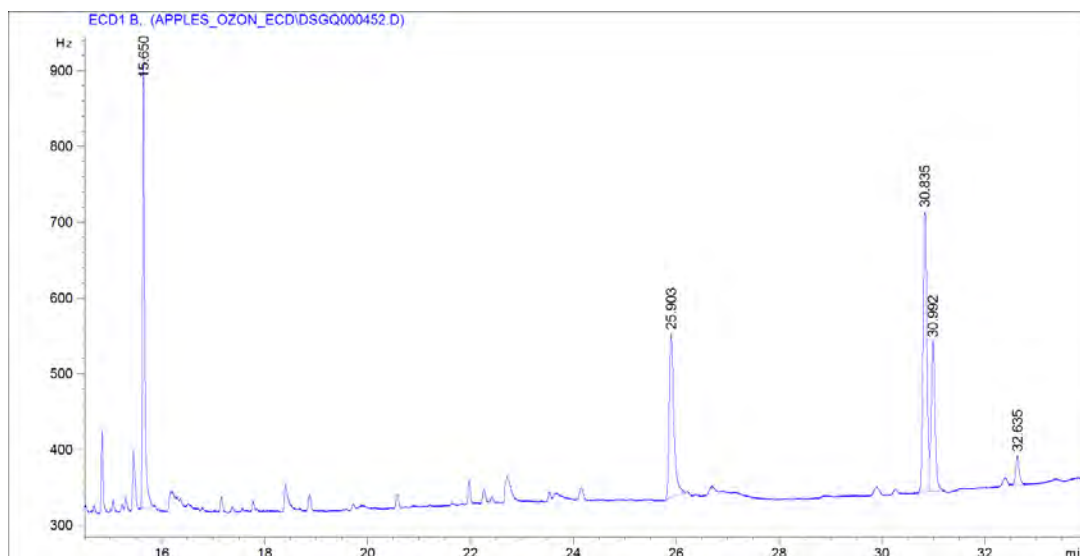
Κεφάλαιο 6

Αποτελέσματα – Συζήτηση

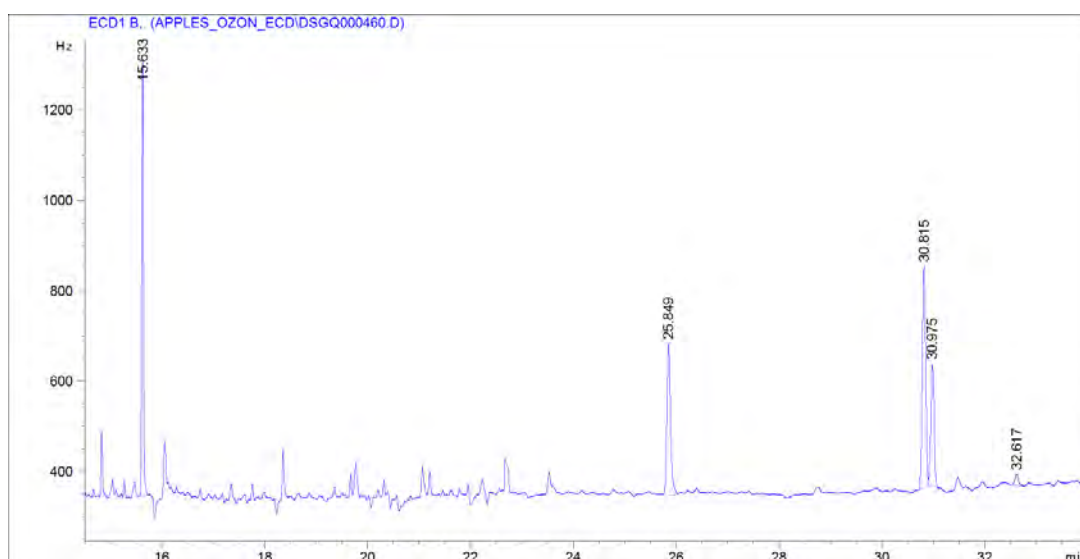
6.1 Αναλυτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου ανάλυσης

Η ταυτοποίηση των chlorpyrifos-ethyl, boscalid, deltamethrin και indoxacarb στα χρωματογραφήματα του συστήματος GC-ECD έγινε με βάση το χρόνο κατακράτησης τους. Οι χρόνοι κατακράτησης των φυτοπροστατευτικών προϊόντων της μελέτης με τις εφαρμοζόμενες χρωματογραφικές συνθήκες είναι: 15,6 για το chlorpyrifos-ethyl, 25,8 για το boscalid, 30,8 για το deltamethrin, 31,0 για το indoxacarb I και 32,6 για το indoxacarb II, όπως φαίνεται και στα χρωματογραφήματα (Εικόνες 2, 3).

Ο ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων για τις τέσσερις δραστικές ουσίες της μελέτης στα δείγματα μήλων πραγματοποιήθηκε με την τεχνική του εξωτερικού προτύπου με τη χρήση καμπύλης αναφοράς. Παρήχθησαν οι καμπύλες αναφοράς με χρήση προτύπων διαλυμάτων σε εκχύλισμα υποστρώματος και μελετήθηκαν η γραμμικότητα και η ευαισθησία του ανιχνευτή για την κάθε μια δραστική ουσία. Για την ουσία Indoxacarb ο ποσοτικός προσδιορισμός αφορά στο άθροισμα των δύο ισομερών I και II. Οι χρωματογραφικές αποκρίσεις και για τις τέσσερις ουσίες παρουσιάζουν γραμμικότητα στην περιοχή συγκεντρώσεων μελέτης των φυτοπροστατευτικών ουσιών με πολύ καλές τιμές συντελεστών συσχέτισης, που κυμαίνονται από 0,996 έως 0,999.



Εικόνα 2: Χρωματογράφημα διαλύματος πρότυπων ουσιών συγκέντρωσης 0.005 µg/mL.



Εικόνα 3: Χρωματογράφημα διαλύματος πρότυπων ουσιών συγκέντρωσης 0.005 µg/mL σε εκχύλισμα υποστρώματος μήλου.

Η μέθοδος εκχύλισης και χρωματογραφικού προσδιορισμού των chlorpyrifos-ethyl, boscalid, deltamethrin και indoxacarb ελέγχθηκε ως προς την αξιοπιστία της με πειράματα ανάκτησης. Συγκεκριμένα, δείγματα μήλου (που δεν εμβαιπίστηκαν στο διάλυμα με τα τέσσερα γεωργικά φάρμακα της μελέτης) εμβολιάστηκαν με γνωστή ποσότητα πρότυπου μικτού διαλύματος των

τεσσάρων ουσιών, ώστε να προκύψουν τα εμβολιασμένα δείγματα σε διαφορετικά επίπεδα συγκεντρώσεων (τρεις επαναλήψεις ανά επίπεδο). Τα εμβολιασμένα δείγματα αναλύθηκαν (εκχύλιση, αλλαγή διαλύτη, χρωματογραφική έκχυση) με τη μέθοδο που αναφέρθηκε και προσδιορίστηκε η συγκέντρωση των φυτοπροστατευτικών ουσιών και σύγκριση της με τη συγκέντρωση εμβολιασμού. Από τη σύγκριση αυτή υπολογίστηκε η ανάκτηση και η επαναληψιμότητα της εφαρμοσμένης μεθόδου για την κάθε μία ουσία.

Πίνακας 4. Ποσοστά ανάκτησης των chlorpyrifos-ethyl, boscalid, deltamethrin και indoxacarb και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) για n =3.

| Δραστική ουσία | Επίπεδα εμβολιασμού | | | |
|--------------------|---------------------|-----------|-----------|----------|
| | 0,05 µg/g | 0,20 µg/g | 0,50 µg/g | 1,0 µg/g |
| chlorpyrifos-ethyl | 83 ± 8 | 94 ± 10 | 102 ± 7 | 95 ± 7 |
| Boscalid | -- | 89 ± 8 | 95 ± 11 | 94 ± 8 |
| Deltamethrin | 81 ± 13 | 92 ± 14 | 103 ± 8 | 90 ± 9 |
| Indoxacarb | -- | 93 ± 13 | 89 ± 11 | 84 ± 9 |

Οι τιμές ανάκτησης που προέκυψαν είναι ικανοποιητικές, διότι όταν η ανάκτηση κυμαίνεται μεταξύ 70% και 110% της συγκέντρωσης με την οποία εμβολιάστηκε το κάθε δείγμα τότε η ορθότητα της μεθόδου θεωρείται αποδεκτή και τα αποτελέσματα αξιόπιστα (Council Directive 94/43/EC, Greve, 1984). Οι τιμές των σχετικών τυπικών αποκλίσεων είναι <10% για το chlorpyrifos-ethyl, <11% για το boscalid, <14% για το deltamethrin και <13% για το indoxacarb, τιμές οι οποίες οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η μέθοδος όπως εφαρμόστηκε και χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων των τεσσάρων αυτών φυτοπροστατευτικών ουσιών σε μήλα εμφανίζει ικανοποιητική ακρίβεια.

Το όριο ποσοτικοποίησης (Limit of Quantitation, LOQ) για την κάθε ουσία ορίστηκε, αφενός με βάση το δεκαπλάσιο του θορύβου χρωματογραφημάτων εκχυλισμάτων των μήλων (μάρτυρας) και αφετέρου λαμβάνοντας υπόψη τη χαμηλότερη συγκέντρωση των πειραμάτων ανάκτησης με

ικανοποιητική ορθότητα και ακρίβεια. Έτσι ως LOQ για τη χρησιμοποιούμενη μέθοδο ανάλυσης μήλων για τον προσδιορισμό των φυτοπροστατευτικών ουσιών της μελέτης ορίζονται τα 0,05 mg.a.i. /kg για το chlorpyrifos-ethyl, τα 0,20 mg.a.i. /kg για το boscalid, τα 0,05 mg.a.i. /kg για το deltamethrin και τα 0,20 mg.a.i. /kg για το indoxacarb.

6.2 Υποβάθμιση των υπολειμμάτων του chlorpyrifos-ethyl

Τα αποτελέσματα που δείχνουν την υποβάθμιση των υπολειμμάτων του chlorpyrifos-ethyl σε αυτή τη μελέτη παρουσιάζονται στις Διαγράμματα 1-4 και στους Πίνακες 5-8. Τα επίπεδα υπολειμμάτων αναφέρονται σε ολόκληρο το φρούτο περιλαμβάνοντας και το φλοιό. Η μέση τιμή προκύπτει από την ανάλυση τριών δειγμάτων ανά μεταχείριση.

Στους Πίνακες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα υπολειμμάτων στα δείγματα των μήλων που συντηρήθηκαν σε συνθήκες απλής συντήρησης (μάρτυρες ως προς τις διαφορετικές μεταχειρίσεις), σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης παρουσία όζοντος (O₃), των μήλων που συντηρήθηκαν σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης και στα οποία έγινε επέμβαση με MCP (MCP) και τέλος των μήλων που συντηρήθηκαν σε ψυχοσυντήρηση παρουσία όζοντος (O₃) και στα οποία έγινε επέμβαση με MCP (O₃+MCP).

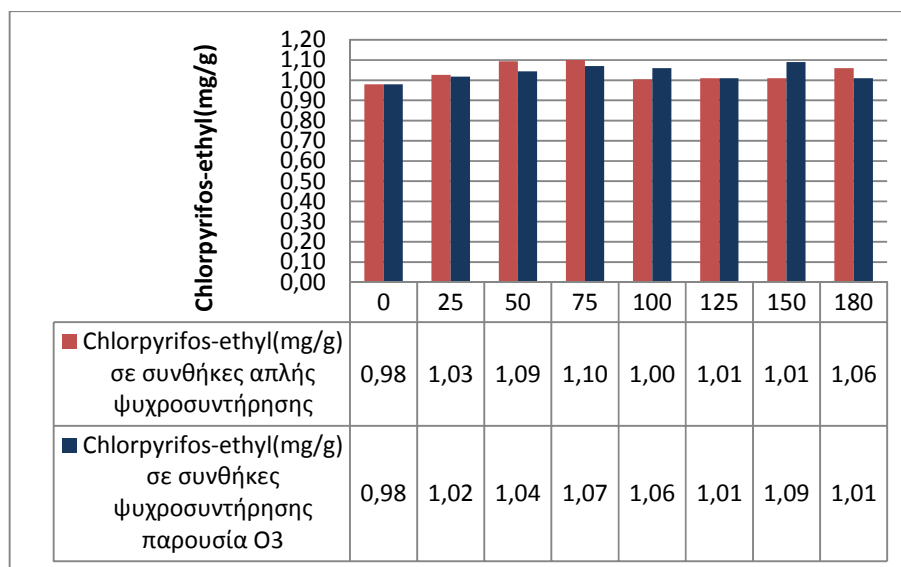
Η αρχική συγκέντρωση υπολειμμάτων του chlorpyrifos-ethyl στα μήλα, μετά τη μετασυλλεκτική τους εμβάπτιση στο διάλυμα των γεωργικών φαρμάκων βρέθηκε 0,98±0,15mg/kg, ενώ μετά από 180 ημέρες βρέθηκε να κυμαίνεται από 1,01-1,12mg/kg. Επομένως, για το χρονικό διάστημα της ψυχοσυντήρησης (6 μήνες) δεν παρατηρήθηκε κάποια τάση υποβάθμισης της συγκέντρωσης της δραστικής ουσίας στα μήλα. Η ίδια παρατήρηση ισχύει και για την παρακολούθηση των υπολειμμάτων του chlorpyrifos-ethyl και για τις τέσσερις μεταχειρίσεις του πειράματος. Από αυτό προκύπτει ότι η παρουσία όζοντος στην ατμόσφαιρα των θαλάμων σε συγκέντρωση 60ppb δεν επέφερε κάποια παρατηρήσιμη αποικοδόμηση των υπολειμμάτων του φυτοφαρμάκου στο φλοιό των μήλων. Συγκρίνοντας τις μεταχειρίσεις 180 ημέρες μετά την εφαρμογή (Διάγραμμα 6.2.4), χαμηλότερη τιμή υπολειμμάτων παρατηρείται όταν τα δείγματα συντηρήθηκαν σε ψυχοσυντήρηση παρουσία όζοντος, αλλά αυτή η διαφοροποίηση δεν είναι στατιστικά σημαντική, και δεν προκύπτει παρόμοια προσέγγιση από τη συνολική πορεία (6 μήνες) των υπολειμμάτων του chlorpyrifos-ethyl για όλες τις μεταχειρίσεις.

Πίνακας 5. Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων chlorpyrifos-ethyl, τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) σε μήλα Red Chief τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης σε διάφορα χρονικά διαστήματα.

| Χρόνος (ημέρες) | Συγκέντρωση (mg/kg) | SD | RSD (%) |
|-----------------|---------------------|------|---------|
| 0 | 0,98 | 0,15 | 15,3 |
| 25 | 1,03 | 0,15 | 14,7 |
| 50 | 1,09 | 0,25 | 23,1 |
| 75 | 1,10 | 0,17 | 15,2 |
| 100 | 1,00 | 0,25 | 24,6 |
| 125 | 1,01 | 0,19 | 18,8 |
| 150 | 1,01 | 0,17 | 16,7 |
| 180 | 1,06 | 0,16 | 15,1 |

Πίνακας 6. Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων chlorpyrifos-ethyl, τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) σε μήλα Red Chief τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης παρουσία όζοντος (O₃) σε διάφορα χρονικά διαστήματα.

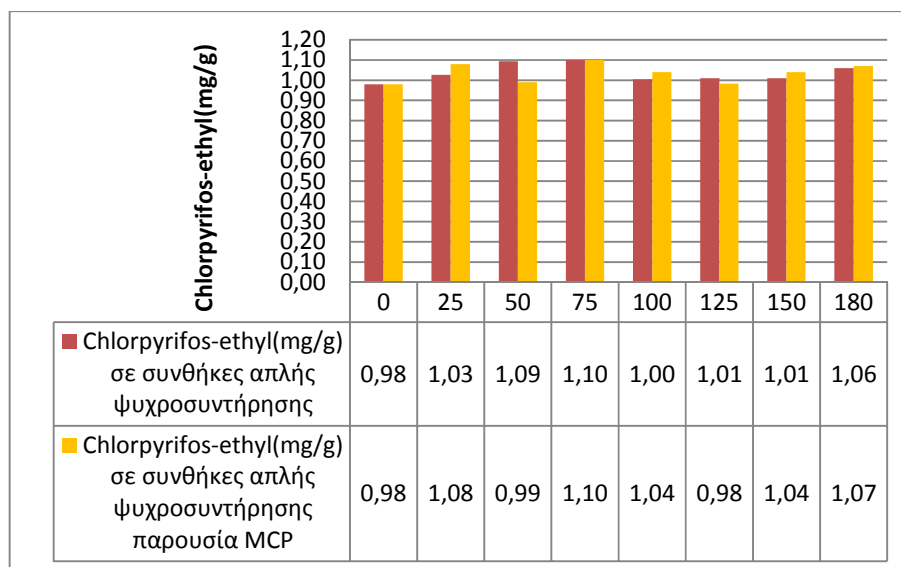
| Χρόνος (ημέρες) | Συγκέντρωση (mg/kg) | SD | RSD (%) |
|-----------------|---------------------|------|---------|
| 0 | 0,98 | 0,15 | 15,3 |
| 25 | 1,02 | 0,26 | 25,8 |
| 50 | 1,04 | 0,13 | 12,6 |
| 75 | 1,07 | 0,21 | 20,0 |
| 100 | 1,06 | 0,32 | 30,5 |
| 125 | 1,01 | 0,16 | 15,4 |
| 150 | 1,09 | 0,19 | 17,3 |
| 180 | 1,01 | 0,37 | 36,7 |



Διάγραμμα 1: Εξέλιξη της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του Chlorpyrifos-ethyl σε μήλα συντηρούμενα σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης και ψυχοσυντήρηση παρουσία O₃.

Πίνακας 7. Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων chlorpyrifos-ethyl, τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) σε μήλα Red Chief, τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης μετά από επέμβαση με MCP, σε διάφορα χρονικά διαστήματα.

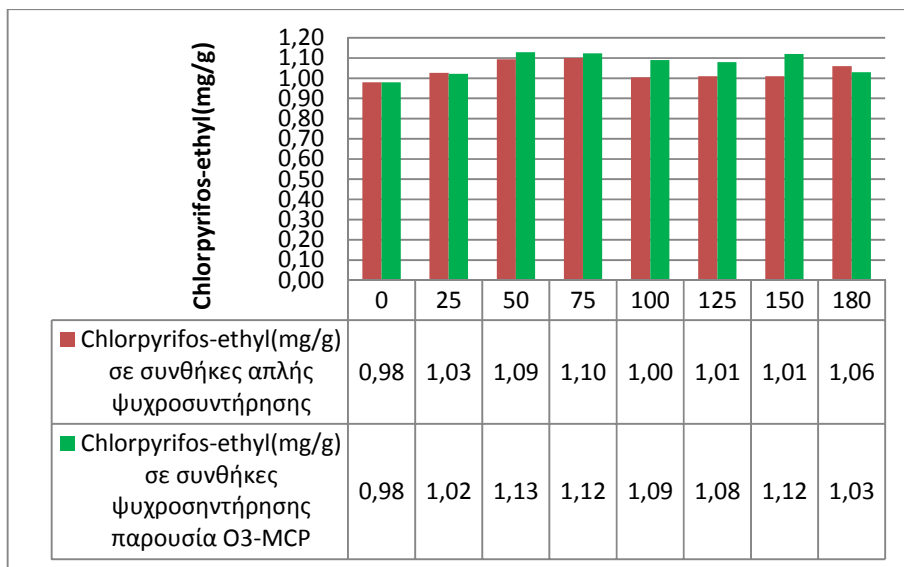
| Χρόνος (ημέρες) | Συγκέντρωση (mg/kg) | SD | RSD (%) |
|-----------------|---------------------|------|---------|
| 0 | 0,98 | 0,15 | 15,3 |
| 25 | 1,08 | 0,09 | 8,2 |
| 50 | 0,99 | 0,25 | 25,1 |
| 75 | 1,10 | 0,32 | 29,4 |
| 100 | 1,04 | 0,15 | 14,5 |
| 125 | 0,98 | 0,86 | 87,0 |
| 150 | 1,04 | 0,13 | 12,8 |
| 180 | 1,07 | 0,23 | 21,2 |



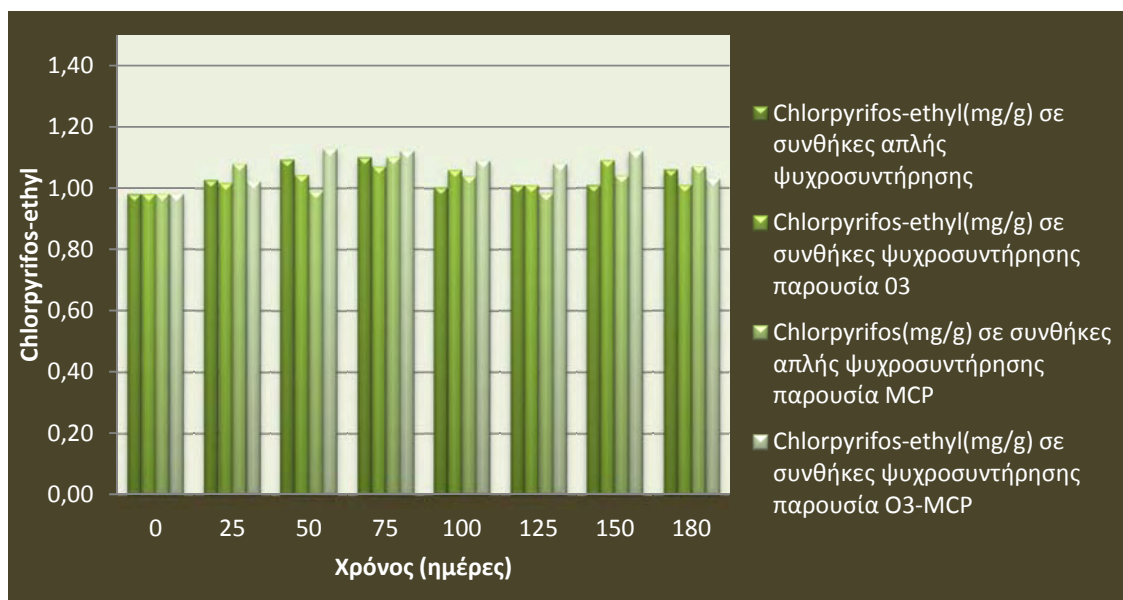
Διάγραμμα 2: Εξέλιξη της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του Chlorpyrifos-ethyl σε μήλα συντηρούμενα σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης και σε μήλα που δέχθηκαν επέμβαση με MCP και συντηρήθηκαν σε απλή ψυχοσυντήρηση.

Πίνακας 8. Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων chlorpyrifos-ethyl , τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) σε μήλα RedChief, τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης παρουσία όζοντος (O₃) και δέχθηκαν επέμβαση με MCP, σε διάφορα χρονικά διαστήματα.

| Χρόνος (ημέρες) | Συγκέντρωση (mg/kg) | SD | RSD (%) |
|-----------------|---------------------|------|---------|
| 0 | 0,98 | 0,15 | 15,3 |
| 25 | 1,02 | 0,05 | 4,9 |
| 50 | 1,13 | 0,33 | 29,3 |
| 75 | 1,12 | 0,32 | 28,7 |
| 100 | 1,09 | 0,14 | 12,4 |
| 125 | 1,08 | 0,04 | 4,0 |
| 150 | 1,12 | 0,22 | 19,6 |
| 180 | 1,03 | 0,23 | 22,3 |



Διάγραμμα 3: Εξέλιξη της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του Chlorpyrifos-ethyl σε μήλα συντηρούμενα σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης και σε μήλα που δέχθηκαν επέμβαση με MCP και συντηρήθηκαν σε ψυχοσυντήρηση παρουσία O₃ (O₃-MCP).



Διάγραμμα 4: Σύγκριση της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του Chlorpyrifos-ethyl σε μήλα συντηρούμενα σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης, ψυχοσυντήρησης παρουσία O₃ και σε μήλα που δέχθηκαν επέμβαση με MCP και συντηρήθηκαν σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης (παρουσία MCP) και σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης παρουσία O₃ (O₃-MCP)

6.3 Υποβάθμιση των υπολειμμάτων του boscalid

Οι τιμές των υπολειμμάτων του μυκητοκτόνου boscalid που προσδιορίστηκαν αναφέρονται σε ολόκληρο το φρούτο περιλαμβάνοντας και το φλοιό. Η μέση τιμή προκύπτει από την ανάλυση τριών δειγμάτων ανά μεταχείριση. Τα αποτελέσματα της υποβάθμισης του boscalid στα μήλα για το διάστημα της ψυχοσυντήρησής τους, παρουσιάζονται στις Διαγράμματα 5-8 και στους Πίνακες 9-12. Την μέρα αμέσως μετά την εμβάπτιση τους η συγκέντρωση των υπολειμμάτων του boscalid βρέθηκε $0,57 \pm 0,11 \text{ mg/kg}$, ενώ μετά από 180 ημέρες βρέθηκε να κυμαίνεται από 0,56 έως $0,65 \text{ mg/kg}$. Επομένως, και στις τέσσερις διαφορετικές μεταχειρίσεις ψυχοσυντήρησης, δεν παρατηρήθηκε κάποια τάση υποβάθμισης της συγκέντρωσης της δραστικής ουσίας boscalid στα μήλα.

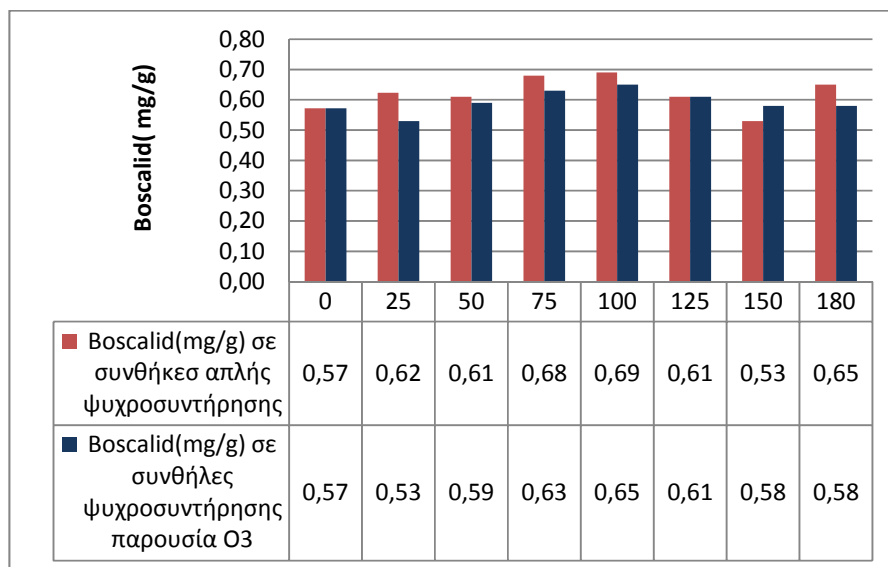
Συγκρίνοντας τις μεταχειρίσεις μεταξύ τους (Διάγραμμα 8), 180 ημέρες μετά την εφαρμογή, διαπιστώνεται ότι σε καμία από τις μεταχειρίσεις δεν παρατηρείται στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση της συγκέντρωσης της δραστικής ουσίας στα μήλα.

Πίνακας 9. Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων boscalid, τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) σε μήλα Red Chief τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες απλής συντήρησης σε διάφορα χρονικά διαστήματα.

| Χρόνος (ημέρες) | Συγκέντρωση (mg/kg) | SD | RSD (%) |
|-----------------|---------------------|------|---------|
| 0 | 0,57 | 0,11 | 19,2 |
| 25 | 0,62 | 0,02 | 2,6 |
| 50 | 0,61 | 0,05 | 8,9 |
| 75 | 0,68 | 0,10 | 14,3 |
| 100 | 0,69 | 0,13 | 18,7 |
| 125 | 0,61 | 0,18 | 29,4 |
| 150 | 0,53 | 0,07 | 12,8 |
| 180 | 0,65 | 0,04 | 5,9 |

Πίνακας 10. Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων boscalid, τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) σε μήλα Red Chief τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης παρουσία όζοντος (O₃) σε διάφορα χρονικά διαστήματα.

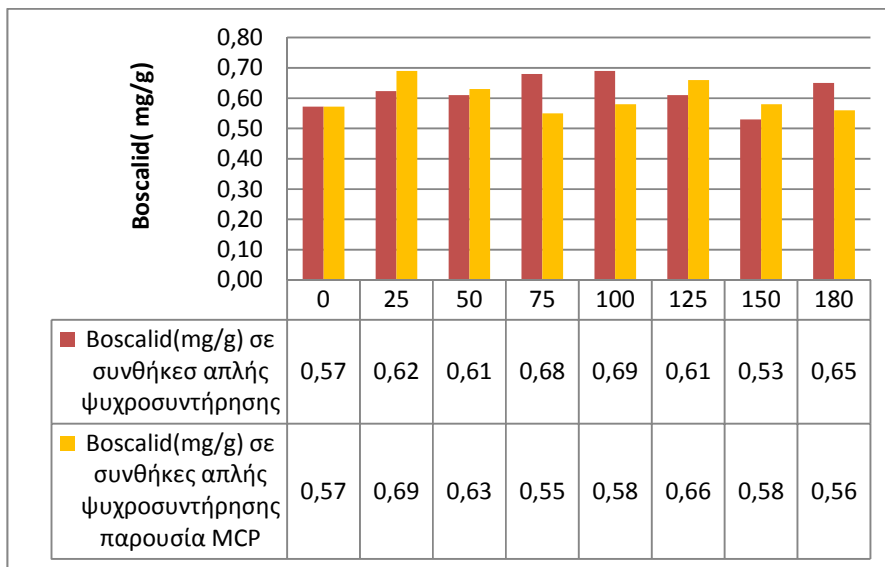
| Χρόνος (ημέρες) | Συγκέντρωση (mg/kg) | SD | RSD (%) |
|-----------------|---------------------|------|---------|
| 0 | 0,57 | 0,11 | 19,2 |
| 25 | 0,53 | 0,13 | 24,5 |
| 50 | 0,59 | 0,16 | 27,1 |
| 75 | 0,63 | 0,05 | 7,5 |
| 100 | 0,65 | 0,18 | 27,7 |
| 125 | 0,61 | 0,04 | 7,0 |
| 150 | 0,58 | 0,11 | 19,0 |
| 180 | 0,58 | 0,14 | 24,1 |



Διάγραμμα 5: Εξέλιξη της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του boscalid σε μήλα συντηρούμενα σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης και ψυχοσυντήρηση παρουσία O₃.

Πίνακας 11. Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων boscalid, τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) σε μήλα Red Chief τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης μετά από επέμβαση με MCP σε διάφορα χρονικά διαστήματα.

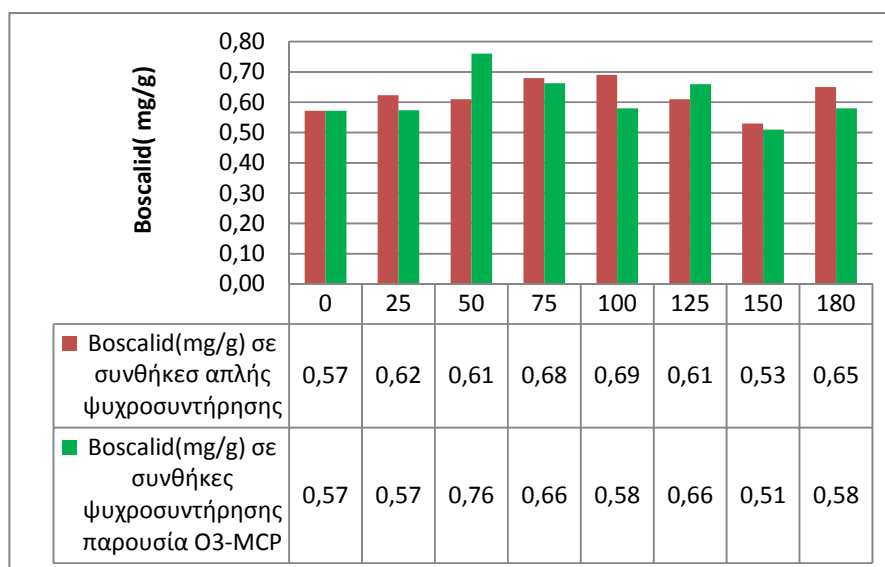
| Χρόνος (ημέρες) | Συγκέντρωση (mg/kg) | SD | RSD (%) |
|-----------------|---------------------|------|---------|
| 0 | 0,57 | 0,11 | 19,2 |
| 25 | 0,69 | 0,07 | 10,5 |
| 50 | 0,63 | 0,09 | 14,0 |
| 75 | 0,55 | 0,17 | 31,1 |
| 100 | 0,58 | 0,11 | 19,0 |
| 125 | 0,66 | 0,06 | 9,1 |
| 150 | 0,58 | 0,15 | 25,9 |
| 180 | 0,56 | 0,09 | 16,1 |



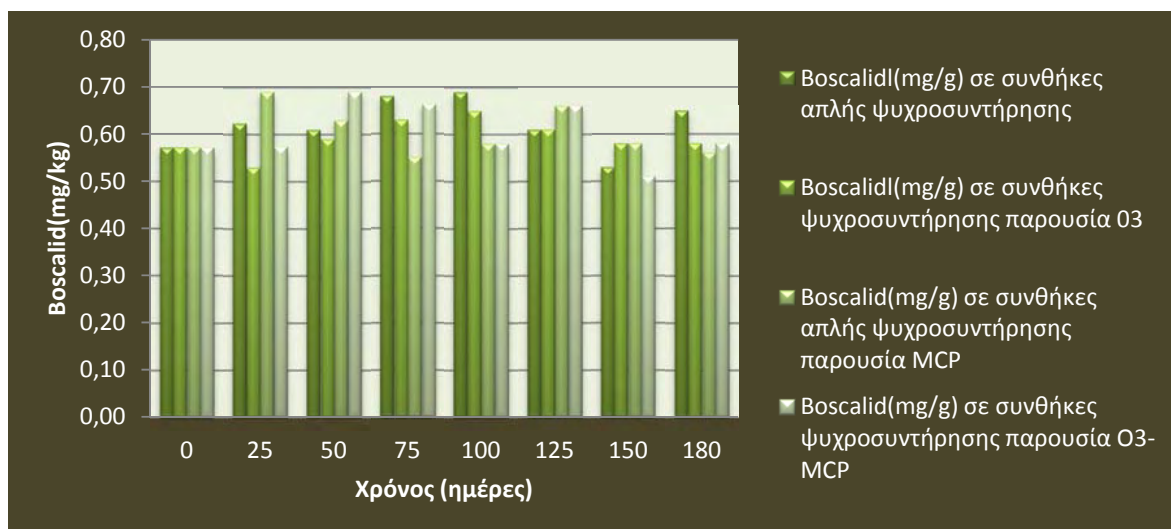
Διάγραμμα 6: Εξέλιξη της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του boscalid σε μήλα συντηρούμενα σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης και σε μήλα που δέχθηκαν επέμβαση με MCP και συντηρήθηκαν σε απλή ψυχοσυντήρηση

Πίνακας 12. Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων boscalid, τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) σε μήλα RedChief τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης παρουσία όζοντος (O₃) και δέχθηκαν επέμβαση με MCP, σε διάφορα χρονικά διαστήματα.

| Χρόνος (ημέρες) | Συγκέντρωση (mg/kg) | SD | RSD (%) |
|-----------------|---------------------|------|---------|
| 0 | 0,57 | 0,11 | 19,2 |
| 25 | 0,57 | 0,08 | 13,8 |
| 50 | 0,76 | 0,10 | 13,1 |
| 75 | 0,66 | 0,17 | 25,6 |
| 100 | 0,58 | 0,21 | 36,2 |
| 125 | 0,66 | 0,05 | 8,1 |
| 150 | 0,51 | 0,06 | 11,0 |
| 180 | 0,58 | 0,11 | 18,1 |



Διάγραμμα 7: Εξέλιξη της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του boscalid σε μήλα συντηρούμενα σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης και σε μήλα που δέχθηκαν επέμβαση με MCP και συντηρούνται σε ψυχοσυντήρηση παρουσία O₃ (O₃- MCP).



Διάγραμμα 8: Σύγκριση της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του boscalid σε μήλα συντηρούμενα σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης, ψυχοσυντήρηση παρουσία O₃ και σε μήλα που δέχθηκαν επέμβαση με MCP και συντηρούνται σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης (παρουσία MCP) και σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης παρουσία O₃(O₃-MCP)

6.4 Υποβάθμιση των υπολειμμάτων του deltamethrin

Τα αποτελέσματα της υποβάθμισης των υπολειμμάτων του deltamethrin στα δείγματα ψυχοσυντηρούμενων μήλων παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 9-12 και στους Πίνακες 13-16. Τα επίπεδα υπολειμμάτων αναφέρονται σε ολόκληρο το φρούτο περιλαμβάνοντας και το φλοιό. Η μέση τιμή προκύπτει από την ανάλυση τριών δειγμάτων ανά μεταχείριση.

Στους Πίνακες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα υπολειμμάτων στα δείγματα που συντηρήθηκαν σε συνθήκες απλής συντήρησης (μάρτυρες), σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης παρουσία όζοντος (O₃), σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης παρουσία MCP και σε ψυχοσυντήρηση παρουσία όζοντος (O₃) – MCP, αντίστοιχα. Η αρχική συγκέντρωση υπολειμμάτων του deltamethrin στα μήλα RedChief βρέθηκε 0,081±0,007 mg/kg ενώ μετά από 180 ημέρες βρέθηκε να κυμαίνεται από 0,065-0,090mg/kg. Επομένως, μετά την εφαρμογή και για όλο το διάστημα της ψυχοσυντήρησης, δεν παρατηρήθηκε κάποια τάση υποβάθμισης της συγκέντρωσης της δραστικής ουσίας στα μήλα σε καμία από τις τέσσερις μεταχειρίσεις.

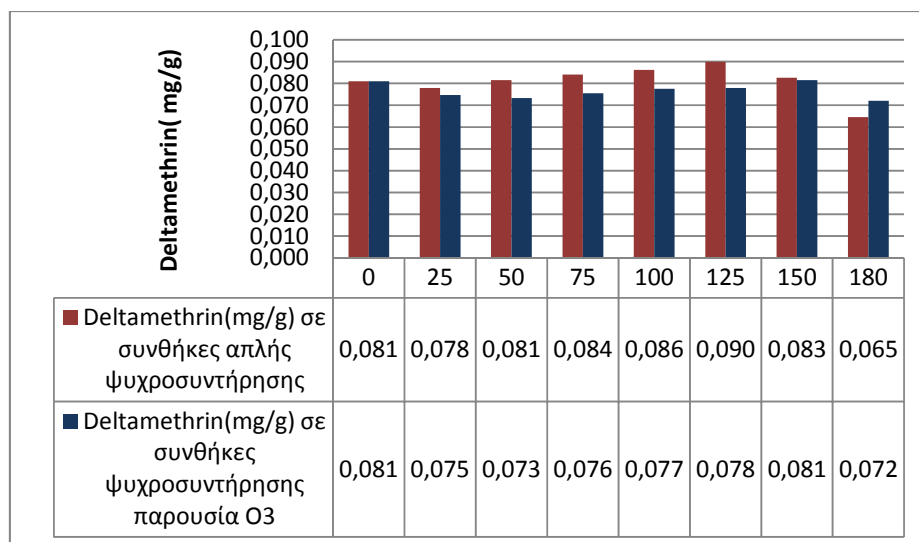
Συγκρίνοντας τις μεταχειρίσεις 180 ημέρες μετά την εφαρμογή, χαμηλότερη τιμή υπολειμμάτων παρατηρείται όταν τα δείγματα συντηρήθηκαν σε ψυχοσυντήρηση παρουσία όζοντος, χωρίς όμως αυτή η διαφοροποίηση να είναι αρκετά έντονη.

Πίνακας 13. Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων deltamethrin, τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) σε μήλα RedChief τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες απλής συντήρησης σε διάφορα χρονικά διαστήματα.

| Χρόνος (ημέρες) | Συγκέντρωση (mg/kg) | SD | RSD (%) |
|-----------------|---------------------|-------|---------|
| 0 | 0,081 | 0,007 | 8,6 |
| 25 | 0,078 | 0,001 | 0,9 |
| 50 | 0,081 | 0,002 | 2,6 |
| 75 | 0,084 | 0,004 | 5,1 |
| 100 | 0,086 | 0,005 | 6,0 |
| 125 | 0,090 | 0,004 | 4,7 |
| 150 | 0,083 | 0,005 | 6,5 |
| 180 | 0,065 | 0,008 | 12,0 |

Πίνακας 14. Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων deltamethrin, τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) σε μήλα RedChief τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης παρουσία όζοντος (O₃) σε διάφορα χρονικά διαστήματα.

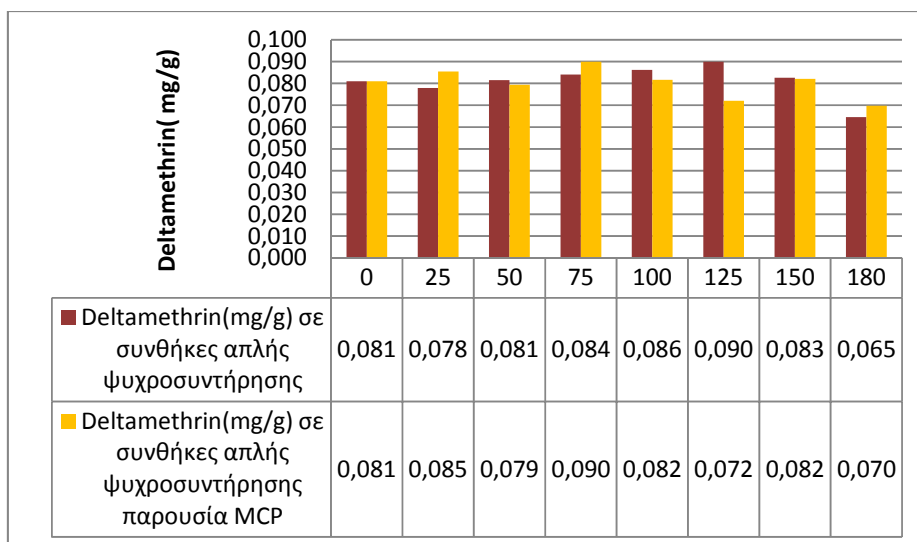
| Χρόνος (ημέρες) | Συγκέντρωση (mg/kg) | SD | RSD (%) |
|-----------------|---------------------|-------|---------|
| 0 | 0,081 | 0,007 | 8,6 |
| 25 | 0,075 | 0,003 | 4,3 |
| 50 | 0,073 | 0,002 | 2,2 |
| 75 | 0,076 | 0,002 | 2,1 |
| 100 | 0,077 | 0,002 | 3,1 |
| 125 | 0,078 | 0,003 | 4,0 |
| 150 | 0,081 | 0,005 | 6,5 |
| 180 | 0,072 | 0,005 | 6,9 |



Διάγραμμα 9: Εξέλιξη της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του deltamethrin σε μήλα συντηρούμενα σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης και ψυχοσυντήρηση παρουσία O₃.

Πίνακας 15. Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων deltamethrin, τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) σε μήλα Red Chief τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης μετά από επέμβαση με MCP σε διάφορα χρονικά διαστήματα.

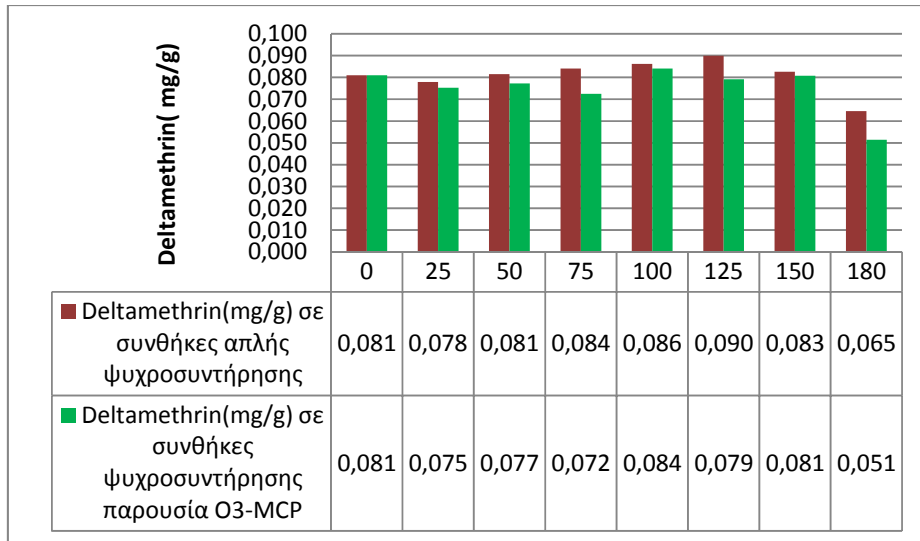
| Χρόνος (ημέρες) | Συγκέντρωση (mg/kg) | SD | RSD (%) |
|-----------------|---------------------|-------|---------|
| 0 | 0,081 | 0,007 | 8,6 |
| 25 | 0,085 | 0,003 | 3,7 |
| 50 | 0,079 | 0,007 | 8,2 |
| 75 | 0,090 | 0,005 | 5,5 |
| 100 | 0,082 | 0,001 | 1,5 |
| 125 | 0,072 | 0,016 | 22,8 |
| 150 | 0,082 | 0,001 | 0,6 |
| 180 | 0,070 | 0,004 | 6,4 |



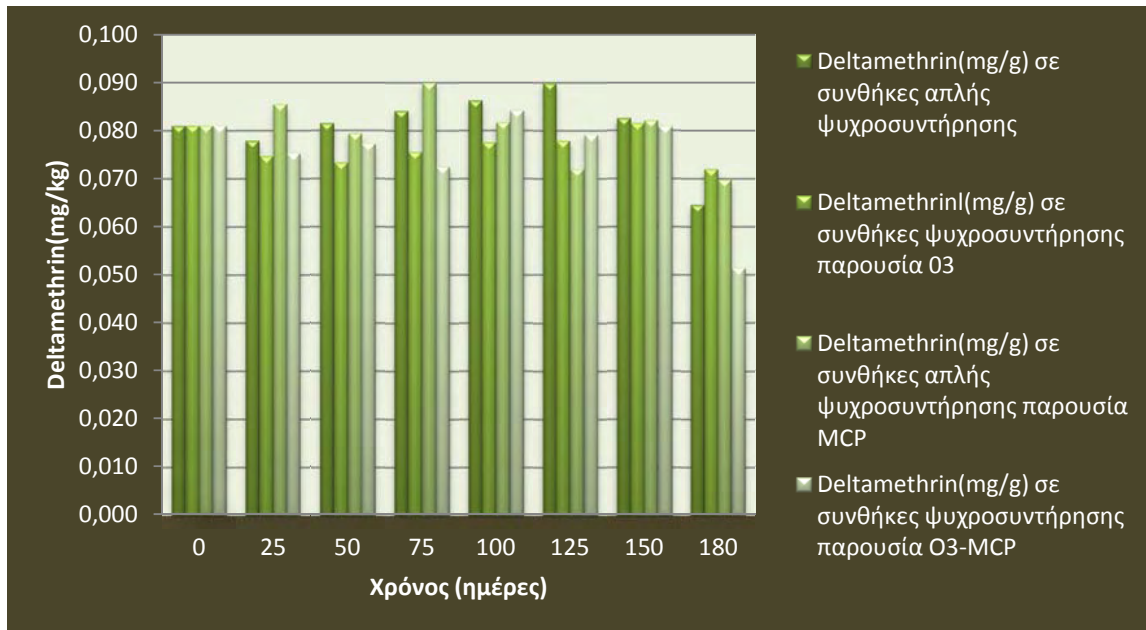
Διάγραμμα 10: Εξέλιξη της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του deltamethrin σε μήλα συντηρούμενα σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης σε μήλα που δέχθηκαν επέμβαση με MCP και συντηρήθηκαν σε απλή ψυχοσυντήρηση.

Πίνακας 16. Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων deltamethrin, τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) σε μήλα RedChief τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης παρουσία όζοντος (O₃) και δέχθηκαν επέμβαση με MCP σε διάφορα χρονικά διαστήματα.

| Χρόνος (ημέρες) | Συγκέντρωση (mg/kg) | SD | RSD (%) |
|-----------------|---------------------|-------|---------|
| 0 | 0,081 | 0,007 | 8,6 |
| 25 | 0,075 | 0,003 | 3,7 |
| 50 | 0,077 | 0,004 | 5,7 |
| 75 | 0,072 | 0,004 | 5,9 |
| 100 | 0,084 | 0,009 | 10,2 |
| 125 | 0,079 | 0,002 | 2,3 |
| 150 | 0,081 | 0,004 | 4,9 |
| 180 | 0,051 | 0,002 | 4,3 |



Διάγραμμα 11: Εξέλιξη της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του deltamethrin σε μήλα συντηρούμενα σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης και σε μήλα που δέχθηκαν επέμβαση με MCP και συντηρούνται σε ψυχοσυντήρηση παρουσία O₃ (O₃- MCP).



Διάγραμμα 12: Σύγκριση της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του deltamethrin σε μήλα συντηρούμενα σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης, ψυχοσυντήρηση παρουσία O₃ και σε μήλα που δέχθηκαν επέμβαση με MCP και συντηρούνται σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης (παρουσία MCP) και σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης παρουσία O₃ (O₃-MCP)

6.5 Υποβάθμιση των υπολειμμάτων του indoxacarb

Οι τιμές των υπολειμμάτων που προσδιορίστηκαν αναφέρονται σε όλο το φρούτο (συμπεριλαμβανομένου και του φλοιού). Τα αποτελέσματα της υποβάθμισης του indoxacarb στα μήλα, παρουσιάζονται στις Διαγράμματα 13-16 και στους Πίνακες 17-20. Την πρώτη μέρα μέτρησης η συγκέντρωση των υπολειμμάτων του indoxacarb βρέθηκε $0,45 \pm 0,05$ mg/kg, ενώ μετά από 180 ημέρες βρέθηκε να κυμαίνεται από 0,33 έως 0,52mg/kg. Επομένως, δεν παρατηρήθηκε κάποια τάση υποβάθμισης της συγκέντρωσης της δραστικής ουσίας indoxacarb στα μήλα για όλο το χρονικό διάστημα της αποθήκευσής τους σε ψυχοσυντήρηση (6 μήνες) και για όλες τις μεταχειρίσεις του πειράματος.

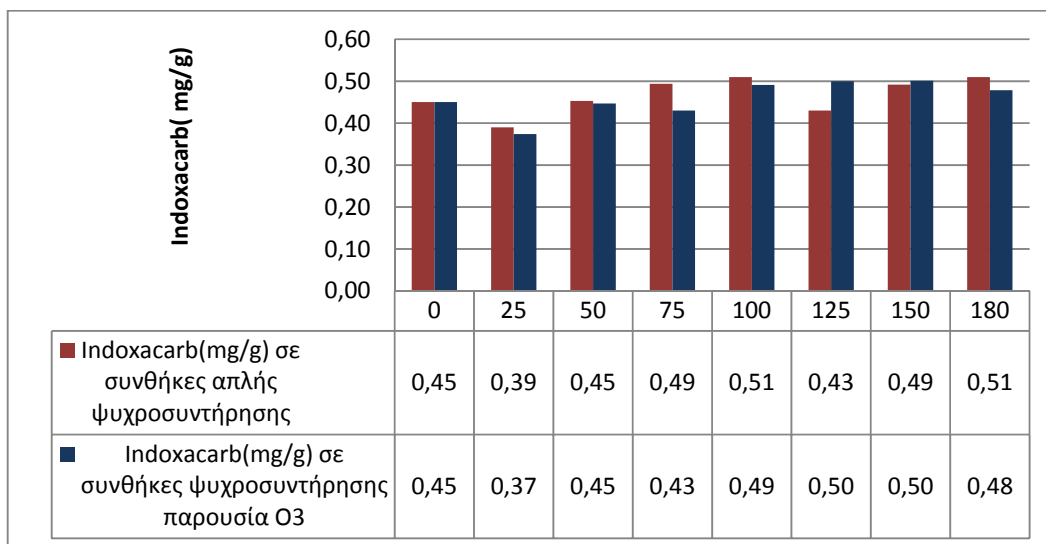
Συγκρίνοντας τις μεταχειρίσεις μεταξύ τους, 180 ημέρες μετά την εφαρμογή, διαπιστώνεται ότι δεν παρατηρείται έντονη διαφοροποίηση της συγκέντρωσης της δραστικής ουσίας.

Πίνακας 17. Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων indoxacarb, τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) σε μήλα RedChief τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες απλής συντήρησης σε διάφορα χρονικά διαστήματα.

| Χρόνος (ημέρες) | Συγκέντρωση (mg/kg) | SD | RSD (%) |
|-----------------|---------------------|------|---------|
| 0 | 0,45 | 0,05 | 11,1 |
| 25 | 0,39 | 0,02 | 5,3 |
| 50 | 0,45 | 0,01 | 3,1 |
| 75 | 0,49 | 0,02 | 5,0 |
| 100 | 0,51 | 0,08 | 16,5 |
| 125 | 0,43 | 0,07 | 16,7 |
| 150 | 0,49 | 0,01 | 2,8 |
| 180 | 0,51 | 0,06 | 12,6 |

Πίνακας 18. Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων indoxacarb, τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) σε μήλα RedChief τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης παρουσία όζοντος (O₃) σε διάφορα χρονικά διαστήματα.

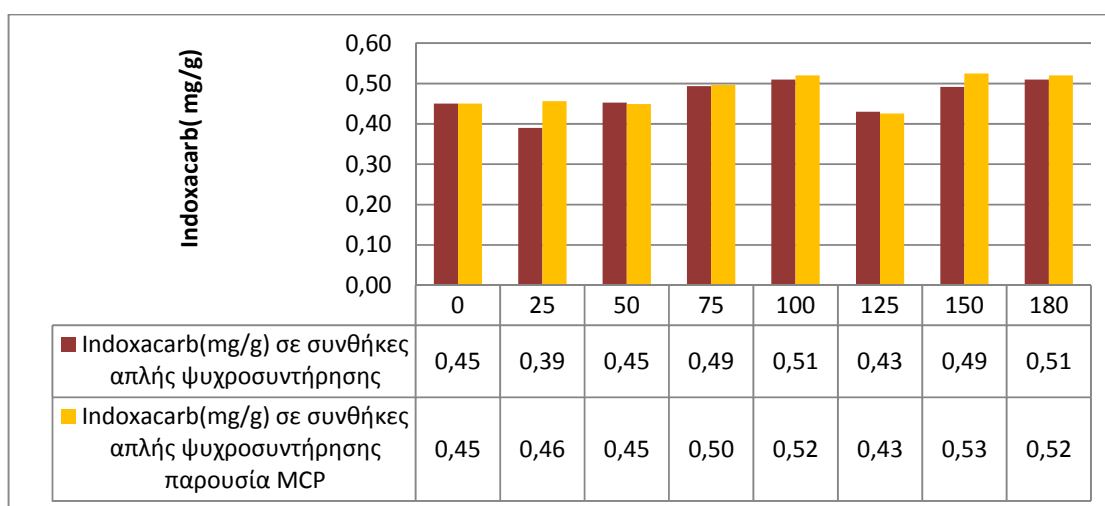
| Χρόνος (ημέρες) | Συγκέντρωση (mg/kg) | SD | RSD (%) |
|-----------------|---------------------|------|---------|
| 0 | 0,45 | 0,05 | 11,1 |
| 25 | 0,37 | 0,08 | 22,5 |
| 50 | 0,45 | 0,03 | 7,2 |
| 75 | 0,43 | 0,05 | 11,4 |
| 100 | 0,49 | 0,09 | 17,9 |
| 125 | 0,50 | 0,02 | 3,1 |
| 150 | 0,50 | 0,06 | 11,9 |
| 180 | 0,48 | 0,14 | 29,7 |



Διάγραμμα 13: Εξέλιξη της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του indoxacarb σε μήλα συντηρούμενα σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης και ψυχοσυντήρηση παρουσία O₃.

Πίνακας 19 Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων indoxacarb, τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) σε μήλα τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης μετά από επέμβαση με MCP σε διάφορα χρονικά διαστήματα.

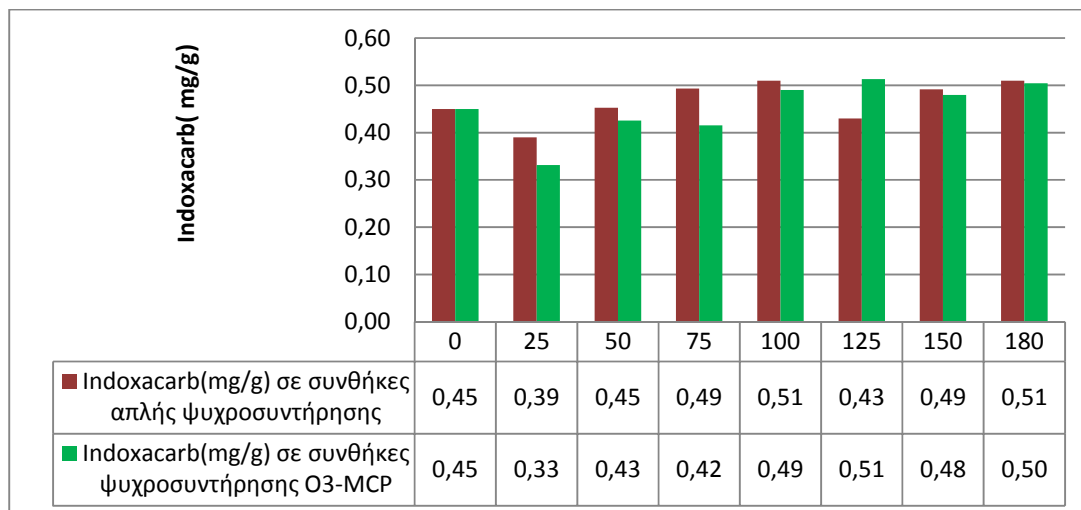
| Χρόνος (ημέρες) | Συγκέντρωση (mg/kg) | SD | RSD (%) |
|-----------------|---------------------|------|---------|
| 0 | 0,45 | 0,05 | 11,1 |
| 25 | 0,46 | 0,04 | 7,7 |
| 50 | 0,45 | 0,06 | 14,3 |
| 75 | 0,50 | 0,07 | 13,9 |
| 100 | 0,52 | 0,05 | 10,4 |
| 125 | 0,43 | 0,34 | 80,2 |
| 150 | 0,53 | 0,07 | 13,8 |
| 180 | 0,52 | 0,08 | 15,2 |



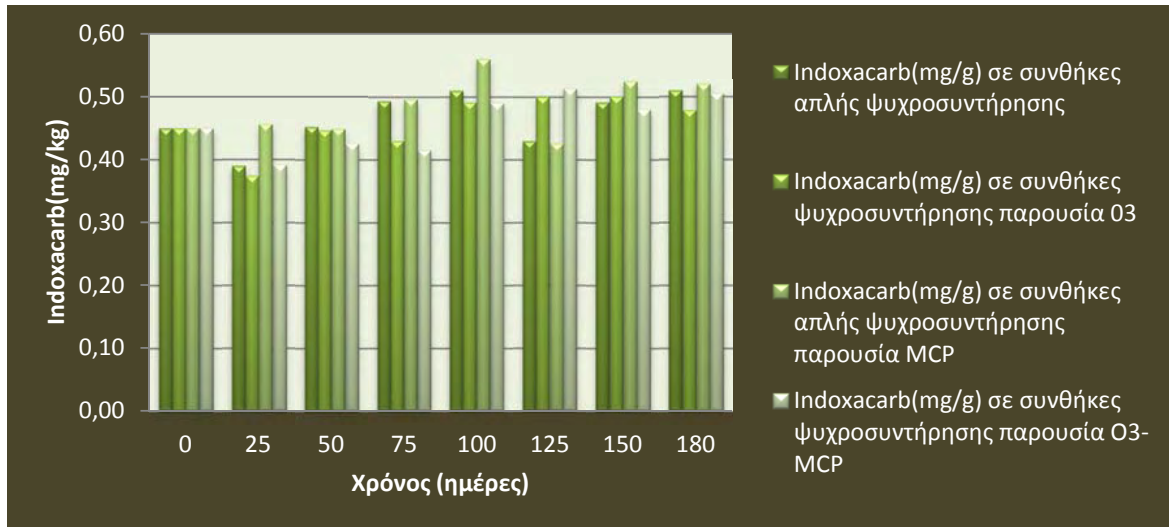
Διάγραμμα 14: Εξέλιξη της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του indoxacarb σε μήλα συντηρούμενα σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης και σε μήλα που δέχθηκαν επέμβαση με MCP και συντηρήθηκαν σε απλή ψυχοσυντήρηση παρουσία O₃.

Πίνακας 20. Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων indoxacarb, τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) σε μήλα τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης παρουσία όζοντος (O₃) και δέχθηκαν επέμβαση με MCP.

| Χρόνος (ημέρες) | Συγκέντρωση (mg/kg) | SD | RSD (%) |
|-----------------|---------------------|------|---------|
| 0 | 0,45 | 0,05 | 11,1 |
| 25 | 0,33 | 0,02 | 7,0 |
| 50 | 0,43 | 0,04 | 9,7 |
| 75 | 0,42 | 0,07 | 18,0 |
| 100 | 0,49 | 0,13 | 27,5 |
| 125 | 0,51 | 0,02 | 3,0 |
| 150 | 0,48 | 0,08 | 16,6 |
| 180 | 0,50 | 0,06 | 12,1 |



Διάγραμμα 15: Εξέλιξη της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του indoxacarb σε μήλα συντηρούμενα σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης και σε μήλα που δέχθηκαν επέμβαση με MCP και συντηρούνται σε ψυχοσυντήρηση παρουσία O₃ (O₃- MCP).



Διάγραμμα 16: Σύγκριση της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του Indoxacarb σε μήλα συντηρούμενα σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης, ψυχοσυντήρηση παρουσία O₃ και σε μήλα που δέχθηκαν επέμβαση με MCP και συντηρούνται σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης (παρουσία MCP) και σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης παρουσία O₃(O₃-MCP).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Συζήτηση – Συμπεράσματα

7.1 Συζήτηση για την πορεία των υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών ουσιών σε φρούτα και λαχανικά

Στην παράγραφο αυτή γίνεται αναφορά σε αποτελέσματα αντίστοιχων εργασιών οι οποίες σχετίζονται με τη συγκέντρωση υπολειμμάτων σε φρούτα και λαχανικά κατά τα στάδια της μετασυλλεκτικής επεξεργασίας, μεταποιητικών διεργασιών ή της ψυχορροσυντήρησης και στη συνέχεια πραγματοποιείται σύγκριση με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας.

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

Σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν από τους Wu και τους συνεργάτες του (2007) για την παρακολούθηση της πορείας των υπολειμμάτων τεσσάρων οργανοφωσφορικών ενώσεων (methyl-parathion, parathion, diazinon, cypermethrin), εφαρμόστηκε σε λαχανικά νερό με όζον

(1,4mg/l)για 30min.Αναπτύχθηκε αναλυτική μέθοδος προσδιορισμού των υπολειμμάτων με μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (SPME) σε συνδυασμό με αέρια χρωματογραφία - φασματομετρία μάζας (GC-MS). Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η απομείωση των φυτοφαρμάκων methyl-parathion,diazinon, parathionκαι cypermethrin ήταν περίπου 60%, 99%, 88% και 90%,αντίστοιχα μετά τις πλύσεις με νερό με όζον. Η μείωση της συγκέντρωσης των φυτοφαρμάκων στα λαχανικά ήταν εμφανής ήδη στα πρώτα 5min εμφάπτισης στο οζονούχο νερό.

Ένα πολύ ενδιαφέρον πείραμα διεξήχθη από τους Xi και τους συνεργάτες του (2009) οι οποίοι πραγματοποίησαν πειράματα σε χυμό μήλου με σκοπό να μελετηθεί ο ρυθμός μείωσης των υπολειμμάτων deltamethrin και πυρεθροειδών γενικότερα, καθώς και καρβαμιδικώνγεωργικών φαρμάκων ύστερα από επεξεργασία με ακτινοβολήση. Μελετήθηκε ο ρυθμός αποδόμησης των υπολειμμάτων των παρασιτοκτόνων αυτών και βρέθηκε ότιόταν εφαρμόζονταν δόση ακτινοβολήσης 9 kGyCo-γ ακτινοβολίας, παρατηρήθηκε μεγάλη μείωση της ποσότητας του deltamethrin σε ποσοστό 67,84%, του permethrin σε ποσοστό 65,72%, του cyfluthrin σε ποσοστό 94,14%, του flucythrinate σε ποσοστό 72,41%.Όταν η δόση ακτινοβολήσης ήταν 7 kGy, ο ρυθμός αποικοδόμησης των καρβαμιδικών φυτοφαρμάκων ήταν 76,55% για το pirimicarb και 63,17% για το carbofuran.

Σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για τον έλεγχο των μετασυλλεκτικών αλλοιώσεων σε επιτραπέζια σταφύλια εφαρμόστηκε υποκαπνισμός με όζον περίπου 10.000 $\mu\text{L/L}$ για δύο ώρες πέραν της εφαρμογής διοξειδίου του θείου, ώστε να ελεγχθεί μετασυλλεκτικά η ανάπτυξη τεφράς σήψης που προκαλείται από το μύκητα *Botrytis cinerea*(Gableretal., 2010) και καταγράφηκε η επίδραση του όζοντος στο υπολειμματικό φορτίο μυκητοκτόνων ουσιών. Σε σταφύλια που αποθηκεύτηκαν για 28 ημέρες στους 0,5°C, αφού υπέστησαν υποκαπνισμό για μία ώρα με 2500 ή 5000 $\mu\text{L/L}$ όζοντος, παρατηρήθηκε μείωση της ανάπτυξης μετασυλλεκτικής σήψης σε ποσοστό της τάξεως του 50%, ενώ, όταν η συγκέντρωση όζοντος έφτασε τα 10.000 $\mu\text{L/L}$, παρατηρήθηκαν ακόμα καλύτερα αποτελέσματα. Όσον αφορά στην επίδραση του όζοντος στο υπολειμματικό φορτίο, τα υπολείμματα των μυκητοκτόνων fenhexamid, cyprodinil, pyrimethanil και pyraclostrobin μειώθηκαν κατά 68,5%, 75,4%, 83,7% και 100%, αντίστοιχα, σε σταφύλια που είχαν υποστεί υποκαπνισμό με όζον 10.000 $\mu\text{L/L}$ για μία ώρα, ενώ δεν παρατηρήθηκε σημαντική μείωση των επιπέδων των iprodione και boscalid.

Με βάση, λοιπόν, τις μελέτες αυτές προκύπτει ότι το όζον μπορεί να έχει επίδραση στη μείωση των συγκεντρώσεων των γεωργικών φαρμάκων σε φρούτα και λαχανικά, ιδιαίτερα όταν εφαρμόζεται ως οζονούχο νερό (νερό με διαλυμένο όζον). Το ποσοστό της μείωσης των υπολειμμάτων των γεωργικών φαρμάκων που μπορεί να επιφέρει εξαρτάται αφενός από τις δραστικές ουσίες και αφετέρου από την περιεκτικότητα σε όζον του διαλύματος. Σε γενικές γραμμές, η χαμηλή συγκέντρωση του όζοντος δεν οδηγεί σε αποτελεσματική μείωση των φυτοφαρμάκων, γεγονός που συνάδει με τις υπάρχουσες μελέτες. Επιπλέον, σύμφωνα με τους Ong και τους συνεργάτες του (1996), η εφαρμογή νερού με όζον στους 44°C είναι πιο αποτελεσματική για την απομάκρυνση των φυτοφαρμάκων από την επιφάνεια των μήλων σε σχέση με τους 21°C, καθώς η οξειδωση είναι μια διαδικασία που εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

Η εφαρμογή του όζοντος σε αέρια φάση έχει σπάνιες αλλά πρόσφατες αναφορές και γίνεται κύρια για την καλλίτερη αντιμετώπιση μετασυσληκτικών ασθενειών. Στη μοναδική εργασία που υπάρχουν πληροφορίες για την τύχη των υπολειμμάτων σε καρπούς (σταφύλια) που δέχθηκαν πάρα πολύ υψηλές συγκεντρώσεις όζοντος (10.000 ppb) για μικρό χρονικό διάστημα (2 ώρες) επιβεβαιώνεται πως η συγκέντρωση του όζοντος έχει επίδραση στη μείωση των υπολειμμάτων, αλλά η επίδραση αυτή εξαρτάται από τη φύση των μορίων. Συγκεκριμένα, ενώ υπήρξε 100% μείωση για το pyraclostrobin, δεν παρατηρήθηκε ουδεμία μεταβολή στη συγκέντρωση του boscalid. Η τελευταία παρατήρηση σχετίζεται με τα ευρήματα της παρούσης εργασίας για την επίδραση του όζοντος σε αποθηκευμένα μήλα, όπου για διάστημα περίπου έξι μηνών δεν παρατηρήθηκε σημαντική μεταβολή της συγκέντρωσης του boscalid ακόμη και όταν τα μήλα ήταν αποθηκευμένα σε ψυγεία με ατμόσφαιρα με συνεχή παρουσία όζοντος σε επίπεδα 60ppb, καθ' όλη τη διάρκεια της ψυχοσυντήρησης.

Επίσης, όσον αφορά στις συγκεντρώσεις του οργανοφωσφορικού εντομοκτόνου chlorpyrifos δεν παρατηρήθηκε στα πειραματικά μας στοιχεία κάποια σημαντική επίδραση από την παρουσία του όζοντος στην ατμόσφαιρα των ψυγείων κατά τη διάρκεια της ψυχοσυντήρησης τους για 6 μήνες, αν και από ερευνητικά δεδομένα που αναφέρθηκαν προηγουμένως πλύσεις με όζον, με μορφή οζονούχου ύδατος, επέφεραν μείωση των οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων (methylparathion, diazinon, parathion) από 60% έως 99%.

Όσον αφορά την πυρεθρίνη που μελετήσαμε (deltamethrin) και σε αυτή την περίπτωση δεν παρατηρήθηκε στα πειραματικά μας στοιχεία κάποια σημαντική επίδραση από την παρουσία του όζοντος στην ατμόσφαιρα των ψυγείων σε συγκέντρωση 60ppb κατά τη διάρκεια της ψυχοσυντήρησης τους για 6 μήνες, αν και από ερευνητικά δεδομένα που αναφέρθηκαν προηγουμένως πλύσεις με όζον, με μορφή οζονούχου ύδατος (1,4 mg/l), επέφεραν μείωση της συγκέντρωσης πυρεθρίνης cypermethrin κατά 90%.

7.2 Συμπεράσματα της πειραματικής εργασίας

Συμπερασματικά σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το πειραματικό μέρος της εργασίας δεν παρατηρήθηκε για κανένα από τα φάρμακα της μελέτης σημαντική διαφοροποίηση των συγκεντρώσεων τους στα μήλα σε κανένα χρονικό σημείο των 160 ημερών ψυχοσυντήρησης τους. Αυτή η παρατήρηση ισχύει τόσο για τα μήλα που συντηρήθηκαν σε θαλάμους απλής ψυχοσυντήρησης (0-1°C), όσο και για τα μήλα που συντηρήθηκαν σε θαλάμους απλής ψυχοσυντήρησης, αλλά με συνεχή παρουσία όζοντος στην ατμόσφαιρά τους σε συγκέντρωση 60ppb. Η σταθερότητα αυτή των μορίων των γεωργικών φαρμάκων στα αποθηκευμένα μήλα μπορεί να αποδοθεί στις ιδιαίτερες συνθήκες αποθήκευσης (χαμηλές θερμοκρασίες και απουσία ακτινοβολίας). Το όζον δεν προέκυψε να έχει επίδραση στην ταχύτερη απομείωση των υπολειμμάτων, γεγονός που αποδίδεται είτε στη φύση των μορίων (δεν καταστρέφονται από το όζον, όπως π.χ. η δραστική ουσία boscalid σύμφωνα και με άλλες εργασίες), είτε στη χαμηλή συγκέντρωση όζοντος που εφαρμόστηκε.

Περαιτέρω μελέτες θα μπορούσαν να επεκταθούν στη μελέτη της τύχης των υπολειμμάτων σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης με μεγαλύτερη συγκέντρωση όζοντος στην ατμόσφαιρά τους, π.χ. πολλαπλάσια συγκέντρωση όζοντος, και ενδεχομένως να επεκταθούν στη διεύρυνση του αριθμού των γεωργικών φαρμάκων. Σε κάθε περίπτωση τα πειράματα αυτά θα πρέπει να συνοδεύονται και από παρατηρήσεις σχετικά με την επίδραση της ατμόσφαιρας του όζοντος στην ποιότητα των καρπών και στην αντιμετώπιση των σήψεων.

Αξιοσημείωτη παρατήρηση, ως συνέπεια των αποτελεσμάτων του πειράματός μας, είναι το γεγονός ότι κατά την είσοδο τους στους θαλάμους ψυχοσυντήρησης καρποί μήλων θα πρέπει να φέρουν φορτία φυτοπροστατευτικών ουσιών χαμηλότερα των μέγιστων επιτρεπτών ορίων (MRLs), αφού κατά την αποθήκευσή τους δεν εμφανίζεται ιδιαίτερα σημαντική απομείωση τους.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία

Blankenship M. S., «*Ethylene Effects and the Benefits of 1-MCP*», North Carolina State University (2001).

Blankenship M. S., Dole M. J., «*1-Methylcyclopropene: a review*», North Carolina State University, Elsevier Postharvest Biology and Technology 28 (2003), 1-25

Boyer J., Liu R., H., «*Apple phytochemicals and their health benefits*», Nutrition Journal, (2004), 51-15

Chan C. C., «*Analytical Method Validation: Principles and Practices*», edited by Shayne Cox Gad (2008)

Collett L., «*About the Apple*», compiled by Collett L.(2011)

Cuadros- Rodriguez L., Hernández Torresb M.E., López E.A., Egea Gonzálezc J.F., «*Assessment of uncertainty in pesticide multiresidue analytical methods: main sources and Estimation*», Analytical Chimica Acta, (2002), 297-314

Harteveld D., Akinsanmiab A. O., Drenth A., «*Multiple Alternaria species groups are associated with leaf blotch and fruit spot diseases of apple in Australia* », Plant Pathology (2013) 62, 289–297

Dart J. A., «*Bitter pit in apples*», Agfact H4.AC.1, 2nd edition (2004)

Drogué S., DeMaria F., «*Pesticide residues and trade, the apple of discord?*», Food Policy 37 (2012), 641-649

Economic research service, «*Food safety technology: A potential role of ozone*», (1998),13-15

FAO Specifications and Evaluations for Agricultural, «*1-Methylcyclopropene*», 2010, 1-20

Graham M. D., «*Ozone as an antimicrobial agent for the treatment, storage and processing of foods in gas and aqueous phases*», (2000), 29-45

Kim J. G., Yousef E.A., Khadre A. M., «*Ozone and its current and future application in the food industry*», Department of Food Science and Technology, USA (2003), 170-173

- Keikotlhaile B. M., and Spanoghe P.**, «*Pesticide Residues in Fruits and Vegetables*», Ghent University Belgium, (2011),245-247
- Lacassie E., Dreyfuss M.-F., Daguët J.L., Vignaud M., Marquet P., Lachatre G.**, «*Multiresidue determination of pesticides in apples and pears by gas chromatography–massSpectrometry*»,*Journal of Chromatography A*, 805 (1998), 319-326
- Lacassie E., Dreyfuss M.-F., Daguët J.L., Vignaud M., Marquet P., Lachatre G.**, «*Liquidchromatography – electrospray mass spectrometry multiresidue determination of pesticides in apples and pears*», *Journal of Chromatography A*, 830 (1999), 135-143
- Liangji X.**, «*Use of ozone to improve the safety of fresh fruits and vegetables*», *Food Technology*,(1999), 58-61
- Li Y., Aldwinckle S.H., Sutton T., Tsuge T., Kang G., Cong P.H., Cheng Z. M.**, «*Interactions of Apple and the Alternaria alternata Apple Pathotype*», *Plant Science*, (2013), 32:141-150
- Ong K. C., Cash J. N., Zabik M. J., Siddiq M., Jonesc A. L.**, «*Chlorine and ozone washes for pesticide removal from apples and processed apple sauce*», *Food Chemistry*, (1996), 153-160
- Reid S. M., Staby I. G.**, «*A Brief History of 1-Methylcyclopropene*», *Hort Science*,(2008), 83
- Sallato V.B., Torres R., Zoffoli P.J. and Latorre A. B.**,«*Effect of boscalid on postharvest decay of strawberrycaused by Botrytis cinerea and Rhizopus stolonifer*»*SpanishJournalofAgriculturalResearch*, 2007, 5(1), 67-78
- Stepan R., Hajslova J., Kocourek V., Ticha J.**, «*Uncertainties of gas chromatographic measurement of troublesome pesticide residues in apples employing conventional and mass spectrometric detector*», *Analytica Chimica Acta*, (2004), 245–255
- SharmaD., Nagpal A., Pakade B. Y., Katnoria K. J.**, «*Analytical methods for estimation of organophosphorus pesticide residues in fruits and vegetables: A review*», *Talanta* 82 (2010), 1077-1089
- Smilanick L. J.**, «*Use of ozone in storage and packing facilities*»,*Washington Tree Fruit Postharvest Conference*, (2003), 1-10

- Smilanick L. J., Crisosto C., Mlikota F.**, «*Postharvest use of ozone on fresh fruits*», *Perishables Handling Quarterly Issue*, (1999), 10-14
- Skog J. L., Chu L. C.**, «*Effect of ozone on qualities of fruits and vegetables in cold storage*», *Canadian Journal of Plant Science*, (2001), 773-778
- Suslow V.T.**, «*Ozone applications for postharvest disinfection of edible horticultural crops*», University of California, Agriculture and Nature Resources, 2004, 8133:1-8
- Ticha J., Hajslova J., Jech M., Honzicek J., Lacina O., Kohoutkova J., Kocourek V., Lansky M., Kloutvorova J., Falta V.**, «*Changes of pesticide residues in apples during cold storage*», *Food Control*, (2008), 247-256
- Lampropoulou A. D., Albanis t.**, «*Methods of Sample Preparation for Determination of Pesticide Residues in Food Matrices by Chromatography- Mass Spectrometry- Based Techniques*», *A Review*, *AnalBionalytical Chemistry*, (2007), 1663-1683
- Vrioni G., Deves J.**, «*Organochloride hydrocarbons: Impact on public health*», *Journal of the Greek Society of Microbiology*, (2007), 318
- Watkins B. C.**, «*1-Methylcyclopropene (1-MCP)*», Department of Horticulture, Cornell University, Ithaca, NY, (2008), 1-8
- Williamson M. S., Sutton B. T.**, «*Sooty Block and Flyspeck of Apple: Etiology, Biology and Control*», *Plant Disease*, (2000), 714-721
- Wu J., Luan T., Lan Ch., Lo H. W. T, Chan Y. S. G.**, «*Removal of residual pesticides on vegetables using ozonated water*», *Food Control*, (2007), 466-472
- Yoder K. S.**, «*Fungicide Control of Brooks Fruit Spot of Apple*», *Plant Disease*, (1982), 564-566
- Zidack N., Moore-Gough C, Burrows M.**, «*Important Apple Diseases in Montana and Recommended Varieties for Resistance*», *Montana State University, Mont Guide*, (2010), 2-6

Ελληνόγλωσση Βιβλιογραφία

Αντωνόπουλος Δ., *Βιολογική καταπολέμηση ασθενειών και εχθρώνστην οπωροκομία*, Organic. Edunet (2008)

Βασιλάκος Θ. Ι., *Διερεύνηση αποτελεσματικότητας απολύμανσης δευτεροβάθμια και τριτοβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων με όζον*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο Μεταπτυχιακή διατριβή, Αθήνα (2008)

Βασιλακάκης Μ., Καραογλανίδης Γ., Μηνάς Ι., *Εφαρμογές όζοντος για περιορισμό των απωλειών κατά τη συντήρηση των οπωροκηπευτικών: Μια τεχνολογία φιλική προς το περιβάλλον*, Άρθρο, Τεύχος 5/2010 (2010) 61-66

Δελήμπασης Κ., Νικολόπουλος Γ., Νάτσικας Γ., *Οι χρήσεις του όζοντος στη επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων*, ΤΕΕ, Τμήμα Κεντρικής & Δυτικής Θεσσαλίας, Λάρισα (2005) 1-5

Ιατρού Ευαγγελία, *Μελέτη φωτοδιάσπασης φυτοφαρμάκων και εκτίμηση της συνδυασμένης τοξικότητας τους στη Lemnaminor*, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Πτυχιακή διατριβή, Μυτιλήνη(2009)

Καραντώνης Α., *Κλείδα διάγνωσης των ασθενειών στα μηλοειδή*, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης, Πτυχιακή Διατριβή, Ηράκλειο (2010)

Λέντζα–ΡίζουΧ., *Υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων στα αγροτικά προϊόντα*, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Παν. Θεσσαλίας, Βόλος, (1994)

Λιάρου Ζ., *Συστήματα Διασφάλισης Ποιότητας στα Εργαστήρια Δοκιμών και Διακριβώσεων, Ανασκόπηση και Εφαρμογή στην Ανάλυση Υπολειμμάτων*, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Λάρισα (2015)

Μηνάς Σ. Ι., *Επίδραση του όζοντος στη μετασυλλεκτική συμπεριφορά καρπών ακτινιδιάς (Actinidiadeliciosa, ποικ. ‘Hayward) και στην ανάπτυξη της τεφράς σήψης*, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Μεταπτυχιακή διατριβή, Θεσσαλονίκη (2010)

Μήνας Σ. Ι., *Επίδραση του όζοντος , του αιθυλενίου και του 1-μεθυλκυκλοπροπενίουστη μετασυλλεκτική συμπεριφορά καρπών ακτινιδιάς (Actinidiadeliciosa, ποικ. ‘Hayward)*, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Διπλωματική διατριβή, Θεσσαλονίκη, (2014)10-19

Μηνοπούλου Χ., *Ανάπτυξη καρπών μηλιάς και αχλαδιάς και φυσικοχημικές μεταβολές τους*, Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης, Πτυχιακή Διατριβή, Θεσσαλονίκη, (2007)

Παρασκευά Π. Δήμητρα, *Αειφορική διαχείριση της μηλιάς*, Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης, Πτυχιακή Διατριβή, Θεσσαλονίκη, (2013), 22-24

Σίμογλου Β. Κ., *Κατάλοιπα γεωργικών φαρμάκων σε τρόφιμα φυτικής προέλευσης. Μεταανάλυση συγκεντρώσεων από τα αποτελέσματα του προγράμματος επισκόπησης καταλοίπων στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης (1996-2005)*, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Μεταπτυχιακή Διατριβή, (2009)

Υπουργείο Γεωργίας, Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος, Τμήμα Γεωργίας, *Ασθένειες μηλοειδών*, Έκδοση 11/2013. Λευκωσία- Κύπρος

Υπουργείο Γεωργίας, Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος, Τμήμα Γεωργίας, *Μετασυλλεκτική διαχείριση μήλων*, Έκδοση 2/2014. Λευκωσία- Κύπρος, 1

Φέσα Μ., *Τεχνικές απολύμανσης πόσιμου νερού*, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Μεταπτυχιακή διατριβή, (2009)

Χρήσιμες Ιστοσελίδες

- <http://www.iatronet.gr/diatrofi/trofima-rofimata/article/6229/milo-pollapla-ofeli-gia-tin-ygeia.html>
- http://www.plantprotection.hu/modulok/gorog/apple/mosaic_app.htm
- <http://www.kalliergo.gr/kalliergies-odigies/blog-kalliergo/8069-kalliergeia-milias-se-kipo-kai-glastra-symvoules-exthroi-kai-astheneies-tropoi-antimetopisis.html>
- http://to-mikro-spiti-sto-livadi.blogspot.gr/2011/03/blog-post_4965.html
- http://www2.ca.uky.edu/agc/pubs/id/id93/ch_1.pdf
- http://www.plantprotection.hu/modulok/gorog/apple/moth_app.htm
- <http://www.ellinikabaharika.gr/Blog/entry/H-βλαβερή-ιστορία-των-φυτοφαρμάκων>
- <http://www.economist.gr/index.php/2012-02-09-10-57-23/2012-02-09-11-03-21/11136-entomoktona>
- http://www.lib.teicrete.gr/webnotes/steg/Methodoi_Antimetopisis_Fytoparasiton/kef6.pdf

- http://www.oxyzone.com.au/_assets/8133.pdf
- www.foodbites.eu
- www.mednutrition.gr
- www.famile.gr
- www.superfoodsrx.com
- <http://www.ozonesolutions.com/>