

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΙΑΤΡΙΚΗΣ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ
«ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΥΓΙΕΙΝΗ»
ΠΟΙΟΤΗΤΑ – ΑΣΦΑΛΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΥΔΑΤΩΝ & ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ



ΜΑΛΕΑΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ

Γεωπόνος

**Υπολειμματικότητα γεωργικών φαρμάκων σε ρόδια και το χυμό τους μετά από
μετασυλλεκτικές μεταχειρίσεις**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΛΑΡΙΣΑ, ΙΟΥΝΙΟΣ 2016

ΜΑΛΕΑΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ

Υπολειμματικότητα γεωργικών φαρμάκων σε ρόδια και το χυμό τους μετά από
μετασυλλεκτικές μεταχειρίσεις

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Ιατρικής,

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

Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης: 05 Ιουλίου 2016

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

Νόμος 5343/32, άρθρο 202 παρ. 2

Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

Πρώτος Εξεταστής Τσιρόπουλος Νικόλαος
(Επιβλέπων) 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
 Αναπληρωτής Καθηγητής
 Τμήμα Ιατρικής, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Περίληψη

Τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα (φ.π.) αποτελούν σήμερα το κύριο μέσο για την προστασία των καλλιεργούμενων φυτών από διάφορους εχθρούς και ασθένειες με σκοπό την αύξηση και τη βελτίωση της ποιότητας της γεωργικής παράγωγης. Η παρουσία των υπολειμμάτων φ.π. αποτελεί κύριο μέλημα πάρα πολλών οργανισμών (εθνικών – ευρωπαϊκών – παγκόσμιων) υπεύθυνων για τον έλεγχο των υπολειμμάτων και για τη θέσπιση νομοθεσίας για την προστασία της υγείας των καταναλωτών.

Σκοπός της πειραματικής εργασίας ήταν να καταγραφεί και να μελετηθεί η πορεία των υπολειμμάτων δυο μυκητοκτόνων (του fludioxonil και του cyprodinil, τα οποία εφαρμόστηκαν μετασυλλεκτικά με εμβάπτιση) στα ρόδια (στον καρπό και στον χυμό) κατά το διάστημα ψυχοσυντήρησης και για διαφορετικές συνθήκες ψυχοσυντήρησης τους. Οι διαφορετικές συνθήκες ήταν οι συνήθεις συνθήκες (θερμοκρασία $5 \pm 1^{\circ}\text{C}$ και σχετική υγρασία 90%), η παρουσία όζοντος (ατμόσφαιρα όζοντος συγκέντρωσης 300 ppb για όλο το χρονικό διάστημα της ψυχοσυντήρησης) και οι συνήθεις συνθήκες, αλλά με τους καρπούς να βρίσκονται σε ειδική σακούλα τύπου Xtend, ώστε να προστατεύονται από την αφυδάτωση. Το πείραμα έγινε σε ρόδια ποικιλίας Hicaz και η ψυχοσυντήρηση έλαβε χώρα στις εγκαταστάσεις του Εργαστηρίου Δενδροκομίας του Αριστοτελείου Πανεπιστήμιου Θεσσαλονίκης. Για την ανάλυση και τον προσδιορισμό των fludioxonil και cyprodinil σε καρπούς, αλλά και στο χυμό, χρησιμοποιήθηκε σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης με ανιχνευτή υπεριώδους (HPLC-UV).

Συμπερασματικά, σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν, παρατηρήθηκε μια παρόμοιου μεγέθους, και για τα δύο μυκητοκτόνα, μείωση της συγκέντρωσης στους καρπούς κατά την ψυχοσυντήρηση για έξι μήνες. Η μείωση των υπολειμμάτων τους (30-75%) βρέθηκε να διαφοροποιείται με τις διαφορετικές συνθήκες ψυχοσυντήρησης, με τη μεγαλύτερη μείωση (75%) υπολειμματικού φορτίου να εμφανίζει αυτή στην οποία τα ρόδια είχαν τοποθετηθεί σε Xtend σακούλα, ενώ τη μικρότερη να εμφανίζεται σε αυτή με την παρουσία του όζοντος στην ατμόσφαιρα των ψυγείων (μείωση της τάξης του 30%). Η μικρού βαθμού οξειδωτική επίδραση της ατμόσφαιρας του όζοντος στο υπολειμματικό φορτίο των fludioxonil και cyprodinil κατά τη διάρκεια της ψυχοσυντήρησης των ροδιών θα μπορούσε να αποδοθεί είτε στα επίπεδα της συγκέντρωσης όζοντος που εφαρμόστηκε (300 ppb), είτε στην αρνητική επίδραση του όζοντος στη φυσιολογική μικροχλωρίδα της επιφάνειας των καρπών. Η καλύτερη ποιότητα καρπών, η οποία μεταφράζεται και ως αυξημένη εμπορική αξία, παρατηρήθηκε μακροσκοπικά στα ρόδια τα οποία είχαν αποθηκευτεί σε ατμόσφαιρα υπό την παρουσία όζοντος.

Σχετικά με τους χυμούς, καταγράφηκε πολύ χαμηλή τιμή του συντελεστή μεταφοράς από τον καρπό στο χυμό, που κυμαίνεται από <1% για το fludioxonil έως <3% για το cyprodinil. Οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων στο χυμό του ροδιού ήταν 0,002–0,005 $\mu\text{g/g}$ για το fludioxonil και 0,007–0,020 $\mu\text{g/g}$ για το cyprodinil.

Summary

Plant protection products are currently the principal means for the protection of cultivated plants from various pests and diseases in order to increase and improve the quality of agricultural production. The presence of residues of plant protection products is a main concern of numerous agencies (National - European - global) responsible for the control of residues and for passing legislation to protect the health of consumers.

The aim of the experimental work was to record and study the fate of residue of two fungicides (fludioxonil and cyprodinil, applied post-harvest by dipping) in pomegranates (the whole fruit) during cold-storage time and under different conditions of cold-storage. The different conditions were, air storage (5 ± 1 °C and 90% RH), air + ozone (ozone 300 ppb during the entire period of cold-storage) and air storage plus modified atmosphere packaging in Xtend bags, in order to be protected from dehydration. The experiment was performed in Hicaz pomegranates at the cold-storage facilities at the Laboratory of Pomology, Aristotle University of Thessaloniki. For the analysis and determination of fludioxonil and cyprodinil in fruit and juice, high performance liquid chromatography with UV detection was used (HPLC-UV).

Fungicide residues dissipated similarly for the fungicides studied during 6-month cold storage. Residue dissipation varied considerably (from 30 to 75%) due to different storage condition, with the Xtend bagged pomegranates showing the largest residue dissipation. Ozone presence during storage delayed both fungicide residues dissipation (only 30% dissipation). The minor oxidative effect of ozone on the residues charge of fludioxonil and cyprodinil during cold-storage of pomegranates, could be attributed either to the low level of ozone concentration applied (300 ppb) or to the detrimental effect of ozone on normally-present microflora on the fruit (microflora participates in fungicide breakdown). The best macroscopically-rated pomegranate quality, i.e. best commercial value, was achieved after storage in ozone enriched atmosphere.

Regarding juices, a very small transmission rate from the fruit to the juice was observed, in the range of <1% for fludioxonil to <3% for cyprodinil. The concentrations in pomegranate juice were 0.002 to 0.005 mg/g for fludioxonil and 0.007 to 0.020 mg/g for cyprodinil.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	I
Λίστα Πινάκων	II
Λίστα Διαγραμμάτων	V
Λίστα Εικόνων	VI
Κεφάλαιο 1 – ΙΣΤΟΡΙΑ - ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ	1
1.1 Ιστορικά Στοιχεία	1
1.1.1 Ονομασία-Προέλευση	1
1.1.2 Η Ροδιά στη Μυθολογία και την Ιστορία	1
1.1.2.1 Αναφορές στην αρχαία Ελληνική ιστορία και μυθολογία	1
1.1.2.2 Πολιτισμοί και παραδόσεις	2
1.1.3 Η καλλιέργεια της ροδιάς στην αρχαιότητα	3
1.2 Χαρακτηριστικά καλλιέργειας	4
1.2.1 Η καλλιέργεια της ροδιάς σήμερα	4
1.2.1.1 Η καλλιέργεια της ροδιάς στην Ελλάδα	5
1.2.2 Η καλλιέργεια της ροδιάς στην Ελλάδα	5
1.2.3 Διαθρεπτική Αξία-Ευεργετικές Ιδιότητες	6
1.2.4 Οικονομική σημασία	7
1.2.5 Ποικιλίες & υποκείμενα	8
1.2.5.1 Ελληνικές ποικιλίες ροδιάς	9
1.2.5.2 Εισαγόμενες ποικιλίες	10
1.2.5.3 Νάνες και καλλωπιστικές ποικιλίες ροδιάς	11
1.3 Βοτανικά Χαρακτηριστικά – Συστηματική Ταξινόμηση	12
1.4 Ωρίμανση καρπού-Συγκομιδή- Συντήρηση –Κίνδυνοι	13
1.4.1 Ωρίμανση	13

1.4.2 Συγκομιδή	14
1.4.3 Συντήρηση καρπού	15
1.4.4 Φυσιολογικές ανωμαλίες και μετασυλλεκτικές σήψεις	17
1.4.5 Ποιότητα καρπών	18
Κεφάλαιο 2 – ΓΕΩΡΓΙΚΑ ΦΑΡΜΑΚΑ – Φ.Π.	20
2.1 Γενικά περί Φυτοπροστασίας	20
2.2 Οι Συνέπειες των Φυτοπροστατευτικών Προϊόντων- Νομοθεσία	22
2.2.1 Νομοθεσία	23
2.2.2 Επιδράσεις των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στο περιβάλλον	27
2.2.3 Υπολείμματα φυτοπροστατευτικών προϊόντων στα τρόφιμα	30
2.2.4 Επίδραση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στην ανθρώπινη υγεία	30
2.3 Προσδιορισμός υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων	32
2.3.1 Έλεγχος γεωργικών προϊόντων για προσδιορισμό υπολειμμάτων και δειγματοληψία	32
2.3.2 Επιλογή αναλυτικής μεθόδου	33
Κεφάλαιο 3 – ΜΕΤΑΣΥΛΛΕΚΤΙΚΕΣ ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ	37
3.1 Γενικά	37
3.2 Τρόποι συντήρησης	38
3.2.1 Ψύξη	39
3.2.2 Τροποποιημένη ατμόσφαιρα όζοντος	40
3.2.2.1 Γενικά	40
3.2.2.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες του όζοντος	41

3.2.2.3 Κυριότερες χρήσεις και εφαρμογές του όζοντος	42
3.2.2.4 Η επίδραση του όζοντος στην υπολειμματικότητα γεωργικών φαρμάκων	48
3.2.2.5 Ασφάλεια χρήσης όζοντος	50
Κεφάλαιο 4 – ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΤΗ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ ΤΗΣ ΡΟΔΙΑΣ ΣΕ ΑΛΛΕΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ ΚΑΘΩΣ ΚΑΙ ΣΕ ΧΥΜΟΥΣ	51
4.1 Γενικά	51
4.2 Υπολείμματα φυτοφαρμάκων σε Ρόδια και τους χυμούς τους	52
4.3 Έρευνες πάνω στα υπολείμματα των cyprodinil & fludioxonil σε διάφορες καλλιέργειες	54
Κεφάλαιο 5 – ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ	58
5.1 Σκοπός	58
5.2 Φυτοπροστατευτικά προϊόντα και οι εφαρμογές τους στα ρόδια	59
5.3 Μεταχειρίσεις, Ψυχοσυντήρηση και Δειγματοληψία	60
5.4 Προετοιμασία των δειγμάτων για ανάλυση	62
5.5 Διαλύτες	62
5.6 Δραστικές ουσίες και πρότυπα διαλύματα	62
5.7 Υλικά και όργανα εξοπλισμού	63
5.8 Διαδικασία εκχύλισης δειγμάτων	64
Κεφάλαιο 6 – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ	66
6.1 Αναλυτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου ανάλυσης	66
6.2 Υποβάθμιση των υπολειμμάτων του fludioxonil σε καρπούς ροδιών	70
6.3 Υποβάθμιση των υπολειμμάτων του fludioxonil σε χυμούς ροδιών	73

6.4 Υποβάθμιση των υπολειμμάτων του cyprodinil σε καρπούς ροδιών	77
6.5 Υποβάθμιση των υπολειμμάτων του cyprodinil σε χυμούς ροδιών	80
Κεφάλαιο 7 – ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	84
7.1 Συζήτηση και συμπεράσματα	84
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	92
Ελληνική	92
Ξενόγλωσση	94
Χρήσιμες ιστοσελίδες	98

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 εκφράσω από καρδιάς τις ευχαριστίες μου, στους ανθρώπους που συνέβαλαν στην προσπάθεια της υλοποίησης αυτής της εργασίας. Πρώτα και πάνω απ' όλους, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κύριο Τσιρόπουλο Νικόλαο για την συνεχή καθοδήγηση, υποστήριξη, συμπαράσταση και υπομονή που επέδειξε σε όλη τη διάρκεια της εργασίας. Θερμά ευχαριστώ τους καθηγητές της τριμελούς επιτροπής κ. Νάνο Γεώργιο και κ. Τσακάλωφ Ανδρέα για την ένθερμη υποστήριξη, την αδιάλειπτη καθοδήγηση, τις ουσιώδεις συμβουλές και το υλικό που μου παρείχαν για την ολοκλήρωση τούτης της εργασίας. Ενώ νιώθω και την ανάγκη να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην υποψήφια διδάκτορα Ασημίνα Παπαδή για την πολύτιμη βοήθεια της στο εργαστήριο και στις εργαστηριακές αναλύσεις. Ενώ τέλος θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένεια μου και την αρραβωνιαστικιά μου για τη στήριξη που μου παρείχαν και συνεχίζουν να με παρέχουν σε ότι και αν κάνω.

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Παραγωγή ροδιών σε τόνους στις κυριότερες χώρες καλλιέργειας.....	4
Πίνακας 2.Κατανομή της καλλιεργούμενης έκτασης της ροδιάς στην Ελλάδα από το 2003 μέχρι το 2009.....	5
Πίνακας 3. Μέγιστος χρόνος συντήρησης σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα ανά ποικιλία.....	16
Πίνακας 4.Οι κυριότερες φυσιολογικές ανωμαλίες και μετασυλλεκτικές σήψεις που παρατηρούνται κατά τη συντήρηση των ροδιών.....	17
Πίνακας 5: Ποσοστά % ανάκτησης των fludioxonil και cyprodinil από ανάλυση ροδιών και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) για n=4.....	68
Πίνακας 6: Ποσοστά % ανάκτησης των fludioxonil και cyprodinil από ανάλυση χυμού ροδιών και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) για n=4.....	69
Πίνακας 7: Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων fludioxonil σε ρόδια, τυπική απόκλιση (SD), σχετική τυπική απόκλιση (RSD) και ποσοστό μείωσης % κατά το πέρας της συντήρησής τους σε συνθήκες απλής ψυχροσυντήρησης και σε διάφορα χρονικά διαστήματα (μήνες).....	71
Πίνακας 8 : Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων fludioxonil σε ρόδια, τυπική απόκλιση (SD), σχετική τυπική απόκλιση (RSD) και ποσοστό μείωσης % κατά το πέρας της συντήρησής τους σε συνθήκες ψυχροσυντήρησης παρουσία όξοντος , σε διάφορα χρονικά διαστήματα (μήνες)	71
Πίνακας 9 : Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων fludioxonil σε ρόδια, τυπική απόκλιση (SD), σχετική τυπική απόκλιση (RSD) και ποσοστό μείωσης % κατά το πέρας της συντήρησής τους σε συνθήκες ψυχροσυντήρησης ,αφού πρώτα είχαν τοποθετηθεί σε Xtend σακούλα, σε διάφορα χρονικά διαστήματα (μήνες).....	71

Πίνακας 10 : Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων fludioxonil, τυπική απόκλιση (SD), σχετική τυπική απόκλιση (RSD) και ποσοστό μείωσης % κατά το πέρας των μηνών σε χυμούς από ρόδια τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες απλής ψυχροσυντήρησης σε διάφορα χρονικά διαστήματα.....74

Πίνακας 11 : Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων fludioxonil, τυπική απόκλιση (SD), σχετική τυπική απόκλιση (RSD) και ποσοστό μείωσης % σε χυμούς από ρόδια τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες ψυχροσυντήρησης, παρουσία όζοντος, σε διάφορα χρονικά διαστήματα.....75

Πίνακας 12 : Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων fludioxonil, τυπική απόκλιση (SD), σχετική τυπική απόκλιση (RSD) και ποσοστό μείωσης % σε χυμούς από ρόδια τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες ψυχροσυντήρησης, αφού πρώτα είχαν τοποθετηθεί σε Xtend σακούλα, σε διάφορα χρονικά διαστήματα (μήνες).....75

Πίνακας 13 : % Συντελεστής μεταφοράς του fludioxonil (συγκέντρωση δ.ο. στο χυμό/συγκέντρωση δ.ο. στον ιστό ροδιού) στους 0 μήνες καθώς και με το πέρας 6 μηνών ψυχροσυντήρησης των καρπών.....76

Πίνακας 14 : Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων cyprodinil, τυπική απόκλιση (SD), σχετική τυπική απόκλιση (RSD) και % ποσοστό μείωσης σε ρόδια που συντηρήθηκαν σε συνθήκες απλής ψυχροσυντήρησης σε διάφορα χρονικά διαστήματα.....79

Πίνακας 15 : Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων cyprodinil, τυπική απόκλιση (SD), σχετική τυπική απόκλιση (RSD) και % ποσοστό μείωσης σε ρόδια που συντηρήθηκαν σε συνθήκες ψυχροσυντήρησης παρουσία όζοντος σε διάφορα χρονικά διαστήματα.....79

Πίνακας 16 : Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων cyprodinil, τυπική απόκλιση (SD), σχετική τυπική απόκλιση (RSD) και % ποσοστό μείωσης της σε ρόδια τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες ψυχροσυντήρησης, αφού πρώτα είχαν τοποθετηθεί σε Xtend σακούλα, σε διάφορα χρονικά διαστήματα (μήνες).....79

Πίνακας 17 : Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων cyprodinil, τυπική απόκλιση (SD), σχετική τυπική απόκλιση (RSD) και ποσοστό μείωσης % σε χυμό από ρόδια τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες απλής ψυχροσυντήρησης σε διάφορα χρονικά διαστήματα81

Πίνακας 18 : Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων cyprodinil, τυπική απόκλιση (SD), σχετική τυπική απόκλιση (RSD) και ποσοστό μείωσης % κατά το πέρας των μηνών σε χυμό από ρόδια τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες ψυχροσυντήρησης παρουσία όζοντος σε διάφορα χρονικά διαστήματα.....82

Πίνακας 19 : Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων cyprodinil, τυπική απόκλιση (SD), σχετική τυπική απόκλιση (RSD) και ποσοστό μείωσης % κατά το πέρας των μηνών σε χυμό από ρόδια τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες ψυχροσυντήρησης, αφού πρώτα είχαν τοποθετηθεί σε Xtend σακούλα, σε διάφορα χρονικά διαστήματα (μήνες).....82

Πίνακας 20 : % Συντελεστής μεταφοράς του cyprodinil (συγκέντρωση δ.ο. στο χυμό/συγκέντρωση δ.ο. στον ιστό ροδιού) στους 0 μήνες καθώς και με το πέρας 6 μηνών ψυχροσυντήρησης των καρπών.....83

ΛΙΣΤΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

- Διάγραμμα 1. Καμπύλη αναφοράς για πρότυπα διαλύματα fludioxonil και cyprodinil χαμηλής συγκέντρωσης (χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων στους χυμούς).....66
- Διάγραμμα 2. Καμπύλη αναφοράς για πρότυπα διαλύματα fludioxonil και cyprodinil (χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων στους καρπούς).....67
- Διάγραμμα 3. Πορεία της συγκέντρωσης υπολειμμάτων fludioxonil ανάλογα με τον τρόπο συντήρησης στους ιστούς ροδιού στους 0, 4, 6 μήνες.....71
- Διάγραμμα 4. Η πορεία της συγκέντρωσης υπολειμμάτων fludioxonil στους χυμούς ροδιών ανάλογα με τον τρόπο συντήρησης των καρπών στους 0 & 6 μήνες.....74
- Διάγραμμα 5. Πορεία της συγκέντρωσης υπολειμμάτων cyprodinil στους ιστούς ροδιού στους 0, 4, 6 μήνες ψυχοσυντήρησης, ανάλογα με τον τρόπο συντήρησης .77
- Διάγραμμα 6. Πορεία της συγκέντρωσης υπολειμμάτων cyprodinil ανάλογα με τον τρόπο συντήρησης στους χυμούς ροδιού στους 0 & 6 μήνες.....81
- Διάγραμμα 7. Μείωση των υπολειμμάτων των fludioxonil και cyprodinil ανάλογα με την μετασυλλεκτική μέθοδο που εφαρμόστηκε.....88

ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. Τρόπος καθορισμού MRL.....	26
Εικόνα 2. Βαθμίδες ορίων υπολειμμάτων	27
Εικόνα 3. Δομή μορίου του fludioxonil.....	59
Εικόνα 4. Δομή μορίου του cyprodinil.....	60

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΙΣΤΟΡΙΑ - ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ

1.1-Ιστορικά Στοιχεία

1.1.1 Ονομασία-Προέλευση

Η ροδιά (*Punica granatum L.*) γνωστή και με τις ονομασίες «**ροϊδιά**», «**ροιά**» στην Ομηρική εποχή, αναφέρεται από το Θεόφραστο ως «**ροά**» και ρογδιά ή ρωβιά στην Κύπρο. Στην αρχαιότητα την βρίσκουμε επίσης με τα ονόματα «**Σίδη**» και «**Σίδα**», ονομασίες που χρονολογούνται στη 2^η χιλιετία π.Χ. στην ευρύτερη περιοχή των Βαλκανίων και αποτελούν μαρτυρία ότι η ροδιά προϋπήρχε στον Ελλαδικό χώρο πριν την είσοδο της από το Ιράν. (Πουλημένος,2012)

Η βοτανική ονομασία του ροδιού είναι *Punica granatum* . Το όνομα του γένους **Punica** έχει λατινική ρίζα και είναι το ρωμαϊκό όνομα της αρχαίας Φοινικικής πόλης Carthage στη βόρειο Αφρική, όπου Ρωμαίοι στρατιώτες τον 3ο αιώνα π.Χ. πρωτοείδαν τη ροδιά και *granatum* σημαίνει “κοκκώδες”, όνομα που της δόθηκε από τον Λιναίο. Στην Ρωμαϊκή εποχή αναφέρεται ως «**μήλο της Καρχηδόνας**» και από την Καρχηδόνα ήρθαν οι καλύτερες ροδιές στην Ιταλία (Πουλημένος,2012)

1.1.2.- Η Ροδιά στη Μυθολογία και την Ιστορία

Ο μύθος θέλει τη ροδιά να προσφέρθηκε στους ανθρώπους από τη βαβυλωνιακή θεά της γονιμότητας Ιστάρ και έτσι ξεκίνησε η συσχέτιση του ροδιού με την γονιμότητα. Στην Ελλάδα, την έφερε η θεά Κυβέλη.(<http://www.porfyrodi.gr/>)

1.1.2.1.Αναφορές στην αρχαία Ελληνική ιστορία και μυθολογία

Έχουν καταγραφεί πολυάριθμες αναφορές για τη ροδιά στην αρχαία Ελληνική ιστορία και μυθολογία, όπου το ρόδι αποτελεί σύμβολο ζωής και αναγέννησης. Ο μύθος της

Δήμητρας και της Περσεφόνης με την αρπαγή της Περσεφόνης από τον Πλούτωνα και τη μεταφορά της στον Άδη, θέλει, πριν την επιστροφή της, ο Άδης να της προσφέρει "κόκκον" ροδιάς τον οποίο και έφαγε. Έτσι το ρόδι έγινε σύμβολο γονιμότητας, θανάτου και αιωνιότητας και ήταν το έμβλημα των Ελευσίνιων Μυστηρίων. Μάλιστα, όπως αναφέρεται από τους ιστορικούς της εποχής, οι Δημήτριοι Ιερείς φορούσαν στεφάνια από κλαδιά ροδιάς κατά τη διάρκεια των Μυστηρίων .

- Στο μύθο του Ταντάλου η ροδιά μνημονεύεται ως ένα από τα δένδρα των οποίων οι καρποί προκαλούσαν την επιθυμία να τους φάει, καταδικασμένος όμως από τους θεούς δεν το κατόρθωνε.

- Ο Πausanias περιγράφει το χρυσελεφάντινο άγαλμα της θεάς Ήρας, προστάτιδας του γάμου και της ευγονίας, στο Άργος, να κρατά στο ένα χέρι το σκήπτρο και στο άλλο ένα ρόδι.

- Συμβουλή του Δημόκριτου « φύτευση της ροδιάς πλησίον του μύρτου για να παράγει περισσότερους καρπούς» (Πουλημένος,2012)

1.1. 2.2.-Πολιτισμοί και παραδόσεις

Το ρόδι συναντάται σε διάφορους πολιτισμούς και θρησκείες:

- Στους Κρεμαστούς Κήπους της Βαβυλώνας- ένα από τα Επτά Θαύματα του Αρχαίου Κόσμου-εμφατικά αναφέρονται οι ροδιές ως μέρος του θησαυρού του Ναβουχοδονόσορα II. Σ' αυτή την περιοχή, το ρόδι ακόμα λατρεύεται για τις θεραπευτικές του ιδιότητες και αναγνωρίζεται σαν σύμβολο ομορφιάς, γονιμότητας, μακροζωίας και σοφίας.
- Εξυμνείται σε Αιγυπτιακούς παπύρους ενώ στην αιγυπτιακή μυθολογία αναφέρεται ότι οι σπόροι (καρπίδια) της ροδιάς συνόδευαν τους Φαραώ μετά το θάνατό τους.
- Στην Περσική μυθολογία το ρόδι αναφέρεται ως σύμβολο ζωής, αναγέννησης και, όπως πληροφορούμαστε από τον Ηρόδοτο, οι πολεμιστές κρατούσαν δώρατα διακοσμημένα με εγχάρακτες χρυσές ροδιές, πιστεύοντας ότι έτσι εξασφαλίζουν την ασφαλή επιστροφή τους.

- Στην Εβραϊκή παράδοση έχουμε ποικίλες, τόσο θρησκευτικές όσο και πολιτισμικές, αναφορές. Η Βίβλος αναφέρει ότι ο βασιλιάς Σολομών είχε ένα οπωρώνα με ροδιές αιωνόβιες και το ρόδι χρησιμοποιήθηκε ως διακοσμητικό στοιχείο στον Ναό του Σολομώντα, σε βασιλικά εμβλήματα και στους μανδύες των ιερέων. Είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρον ότι ένα μικροσκοπικό ρόδι από αλάβαστρο που φέρει επιγραφή στα αρχαία Εβραϊκά, είναι το μόνο εύρημα που ανακτήθηκε ποτέ από τον Ναό του Σολομώντα.
- Το ρόδι είναι σύμβολο ανάστασης και ζωής στον Χριστιανισμό και στη Χριστιανική τέχνη συμβολίζει την ελπίδα. Συμπεριλαμβάνεται στα επτά είδη δένδρων που αναφέρονται στη Βίβλο και θεωρείται καρπός ιερός.
- Οι αρχαίοι Κινέζοι πίστευαν ότι οι σπόροι του συμβόλιζαν τη μακροζωία και την αθανασία. Το ρόδι συμβολίζει την ουσία της θεϊκής επιρροής, γι' αυτό και θεωρείται ένα από τα τρία ευλογημένα φρούτα του Βουδισμού μαζί με τα εσπεριδοειδή και τα ροδάκινα.
- Στο Κοράνι αναφέρεται, ότι ο Μωάμεθ παροτρύνει τους πιστούς να τρώνε ρόδια, γιατί τους «εξαγνίζει από τον φθόνο και το μίσος». (Πουλημένος, 2012)
- Τέλος παραδόσεις που σχετίζονται με το ρόδι καταγράφονται σε όλους σχεδόν τους αρχαίους πολιτισμούς και είναι ιδιαίτερα εντυπωσιακό ότι αυτό συναντάται με τις ίδιες έννοιες.

1.1.3-Η καλλιέργεια της ροδιάς στην αρχαιότητα

Θεωρείται το παλαιότερο καλλιεργούμενο καρποφόρο δένδρο. Κατάγεται από την εύφορη Μεσοποταμία, όπου η καλλιέργεια της σε κήπους - μαζί με σταφύλια, ελιές, σύκα, χουρμάδες, αμύγδαλα- χρονολογείται τουλάχιστον από το 4.000 π.χ. Από εκεί σιγά- σιγά ταξίδεψε στην Ινδία, βόρειο Αφρική, Ευρώπη, Κίνα και Αμερική. και είναι ένα από τα πρώτα φρούτα που καλλιεργήθηκαν συστηματικά στον κόσμο.

Η ροδιά παρουσιάζει μεγάλη προσαρμοστικότητα σε διαφορετικά εδάφη και είναι ανθεκτική σε πολύ σκληρές συνθήκες ζέστης, ξηρασίας και έλλειψης φροντίδας. Γι' αυτό και ο αρχαίος κόσμος ήταν γεμάτος δασύλλια με ροδιές και διάσπαρτες παντού άγριες ροδιές (Πουλημένος, 2012).

1.2.-Χαρακτηριστικά καλλιέργειας

1.2.1-Η καλλιέργεια της ροδιάς σήμερα

Η ροδιά καλλιεργείται κυρίως στις χώρες της Μεσογείου, στη νότια Ασία και σε πολλές χώρες της νότιας και βόρειας Αμερικής. Σαν καλλιέργεια απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες το καλοκαίρι έτσι ώστε να μπορέσει να ωριμάσει ο καρπός. Έχει την δυνατότητα να επεκταθεί σε ημίξηρες καθώς και σε ξηρές περιοχές του κόσμου και ιδιαίτερα εκεί όπου η αλατότητα του εδάφους και η έλλειψη νερού αποτελούν ανασταλτικούς παράγοντες για άλλες καλλιέργειες. (Πουλημένος,2012)

Η Ασία κυριαρχεί στην καλλιέργεια της ροδιάς, ιδιαίτερα στο Αφγανιστάν, στο Πακιστάν, στην Ινδία και στην Περσία, όπου απαντώνται τόσο άγρια είδη όσο και ποικιλίες. Στις Μεσογειακές χώρες καλλιεργείται στην Ιταλία, Πορτογαλία, Ισπανία, Τουρκία, Μαρόκο, Αλγερία και Τυνησία . Στις ΗΠΑ εμφανίζει τα μεγαλύτερη εμπορική παραγωγή στην Καλιφόρνια και ακολουθεί η Αριζόνα. Οι δεσπόζουσες χώρες στην καλλιέργεια της ροδιάς είναι η Ινδία, το Ιράν και οι ΗΠΑ.

Πίνακας 1. Παραγωγή ροδιών σε τόνους στις κυριότερες χώρες καλλιέργειας

(Πηγή: Τζουραμάνη κ.α.,2008)

Χώρα	Παραγωγή (σε τόνους)	ποσοστό
Ινδία	1.200.000	53.33%
Ιράν	650.000	28,89%
Η.Π.Α.	100.000	4,44%
Τουρκία	75.000	3,33%
Ισπανία	60.000	2,67%
Ισραήλ	20.000	0,89%
Λοιπές	145.000	6,45%
Σύνολο	2.250.000	100%

1.2.2. Η καλλιέργεια της ροδιάς στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα η καλλιέργεια της ροδιάς έως πριν από λίγα χρόνια παρουσιάζονταν διάσπαρτη και έως το 2005 ανέρχονταν σε περίπου 700 στρέμματα. Η πλέον συστηματική, αλλά και μόνη παραδοσιακή καλλιέργεια εφαρμόζονταν στην περιοχή της Ερμιόνης και το νωπό προϊόν το διέθεταν για επιτραπέζια χρήση.

Τα τελευταία χρόνια καταγράφηκε ραγδαία, με δεκαπλασιασμό σχεδόν των στρεμμάτων, αλλά απρογραμματίστη αύξηση της καλλιέργειας ροδιάς, σύμφωνα και με τα επίσημα στατιστικά στοιχεία. Οι λόγοι που οδήγησαν στην αύξηση αυτή είναι η διευρυμένη χρήση του ροδιού λόγω των πολλών και ευεργετικών ιδιοτήτων του, αλλά και το ικανοποιητικό εισόδημα σε σχέση με τις αποδόσεις. (<http://www.nagref.gr/journals/ethg/images/38/ethg38p4-6.pdf>)

Πίνακας 2. Κατανομή της καλλιεργούμενης έκτασης της ροδιάς στην Ελλάδα από το 2003 μέχρι το 2009. (Πηγή: Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων)

ΝΟΜΟΣ	ΕΤΟΣ						
	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Αιτωλοακαρ- νανίας	0	0	0	42,7	42,7	294,1	294,1
Αργολίδας	603,3	600,6	593,8	638,9	638,9	639,1	640,3
Αρτας	0	0	0	0	0	0	300
Πέλλας	0	0	0	0	0	370	450
Δράμας	0	0	0	0	0	0	441
Κιλκίς	0	0	0	2000	2.000	2000	696
Λάρισας	0	0	0	405	105	105	501,3
Ξάνθης	0	0	0	0	342	450	675,7
Πιερίας	0	0	0	0	0	1.336,5	1336,5
Σερρών	0	0	0	0	0	0	600
Φθιώτιδας	6	6	6	6	6	260	350
Σύνολο	609,3	606,6	599,8	3.092,6	3.134,6	5454,7	5834,9

1.2.3. Διαθρεπτική Αξία-Ευεργετικές Ιδιότητες

Από την αρχαιότητα το ρόδι κατείχε ιδιαίτερη θέση στη διατροφή των ανθρώπων και στην προσπάθειά τους να αντιμετωπίσουν τις ασθένειες. με ιδιαίτερη έμφαση στην αφροδισιακή, πεπτική, αντιμικροβιακή και παρασιτοκτόνο δράση του.

Η ονομασία “κόκκινος χρυσός” του αποδόθηκε λόγω της απόδειξης της υψηλής διατροφικής του αξίας. Αυξημένη κατανάλωση χυμού ροδιού βρέθηκε πως μπορεί να αποτρέψει την ανάπτυξη καρκινικών όγκων, τον ιό HIV-1, την οξείδωση της LDL χοληστερόλης και την αρτηριοσκλήρωση. Επίσης οδηγεί στη μείωση των συμπτωμάτων απώλειας οστικής μάζας κατά την εμμηνόπαυση και περιορίζει τα συμπτώματα της κατάθλιψης. Στο αφέψημα του φλοιού του ροδιού αποδίδεται αντική και μυκητοκτόνος δράση καθώς και πλήθος άλλες θετικές ιδιότητες για την ανθρώπινη υγεία. (<http://www.nagref.gr/journals/ethg/images/38/ethg38p4-6.pdf>)

Η υψηλή συγκέντρωση φαινολών που περιέχει, μεγαλύτερη από του κόκκινου κρασιού, των μύρτιλλων, του κράνου και του πορτοκαλιού, πιθανόν προσδίδει στο ρόδι τις ευεργετικές ιδιότητες του.

Επιπλέον μόνο στο ρόδι βρίσκεται η φαινολική ουσία “πουνικαλαγίνη”, (από το λατινικό όνομα της ροδιάς *Punica*) και παρατηρείται επίσης υψηλή συγκέντρωση σε ελαγιτανίνη, μια ουσία που βρίσκεται σε όλα τα μέρη του ροδιού. Μέσα από μελέτη του Ινστιτούτου Φυλλοβόλων Δένδρων Νάουσας καταγράφηκε πως υπάρχει παραλλακτικότητα στη συγκέντρωση ανθοκυανών, ασκορβικού οξέος και αντιοξειδωτικής ικανότητας στο χυμό μεταξύ 20 διαφορετικών γενότυπων ροδιάς. Ακόμη υπογραμμίζεται το ενδιαφέρον των καταναλωτών για ρόδια μεγαλύτερης θρεπτικής αξίας. Αυτά παράγονται από ποικιλίες που δίνουν μικρού μεγέθους και κόκκινου χρώματος καρπούς και μπορεί να έχουν μεγαλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα, συγκέντρωση ασκορβικού οξέος και ανθοκυανών στο χυμό τους. Έχει βέβαια παρατηρηθεί ότι τα ρόδια μεγάλου μεγέθους είναι πιο αρεστά και τυγχάνουν μεγαλύτερης αποδοχής από τον καταναλωτή αλλά πρέπει να γνωρίζουν ότι αυτά συνήθως είναι και πιο ξινά.

Βιβλιογραφικά επίσης είναι γνωστό πως η μέθοδος έκθλιψης και παραγωγής χυμού ροδιού μπορεί να επηρεάσει την αντιοξειδωτική ικανότητά του. Συγκεκριμένα ο χυμός ροδιού που έχει παραχθεί σε ειδικό μηχάνημα έκθλιψης έχει διπλάσια αντιοξειδωτική ικανότητα σε σύγκριση με αυτό που έχει παραχθεί χειρωνακτικά, λόγω της μεγαλύτερης συγκέντρωσης πουνικαλαγίνης, ουσίας που συναντάται κυρίως στο φλοιό και τις μεμβράνες του καρπού και πιθανόν λόγω της διαδικασίας έκθλιψης που εφαρμόζεται στην εμπορική παραγωγή πέρασε μέσα στον παραγόμενο εμπορικό χυμό. (Δρογούδη κ.α., 2007)

1.2.4-Οικονομική σημασία

Το ρόδι τα τελευταία χρόνια βρίσκεται σε μεγάλη ανάπτυξη εξαιτίας των πολλών ευεργετικών του ιδιοτήτων, λόγω των αντιοξειδωτικών ουσιών που περιέχει και της σχετικής διαφήμισης που έγινε στο προϊόν. Από το 2003 και μετά, 961 διαφορετικά προϊόντα φτιάχνονται από το ρόδι. Όσον αφορά τους καρπούς που προορίζονται για νωπή κατανάλωση αυτοί χρησιμοποιούνται συνήθως σε σαλάτες, γλυκά, φαγητά και για την παρασκευή χυμού και λικέρ. Επίσης κατά την περίοδο των Χριστουγέννων πάρα πολύ άνθρωποι εμπορεύονται τα ρόδια για διακοσμητικούς σκοπούς. (Τζουραμάνη κ.α., 2008)

Επειδή αποτελεί ελλειμματικό προϊόν τόσο στην ελληνική όσο και στη διεθνή αγορά:

- Αυτό αποτέλεσε κίνητρο αύξησης της ζήτησης συνεπώς και της παραγωγής τόσο στις ΗΠΑ όσο στην Ευρώπη
- Αυξήθηκαν οι ανάγκες της βιομηχανίας διεθνώς σε προϊόντα της ροδιάς.
- Η τιμή πώλησης αυξήθηκε σημαντικά λόγω της σχέσης προσφοράς-ζήτησης
- Τα ρόδια καταναλώνονται είτε νωπά είτε ως μεταποιημένα προϊόντα. Παρατηρείται συνεχής εμφάνιση νέων προϊόντων με βάση το ρόδι στη διεθνή και εγχώρια αγορά και οι καταναλωτές τείνουν να αγοράζουν προϊόντα υψηλής θρεπτικής αξίας

Αν και οι κλιματικές συνθήκες της Ελλάδας φαίνεται να είναι ευνοϊκές για την ανάπτυξη της καλλιέργειας, εντούτοις η Ελλάδα εισάγει μεγάλες ποσότητες ροδιών από

Τουρκία, Ιράν, Ινδία, Αίγυπτο, Ισραήλ. Η Ελληνική αγορά απορροφά περίπου 1.000-1.200 τόνους, εκ των οποίων οι 800 τόνοι εισάγονται.

Οι αποδόσεις υπολογίζονται περίπου στα 45 κιλά ανά δέντρο και στα 2.700 με 2.800 κιλά περίπου ανά στρέμμα και η τιμή ξεκινά από 40 λεπτά και φθάνει το 1 ευρώ/κιλό. Η συμβολαιακή καλλιέργεια της ροδιάς φτάνει να αποδίδει εισόδημα της τάξης έως και 1.200 ευρώ ανά στρέμμα. Το κόστος εγκατάστασης ενός στρέμματος καλλιεργούμενης ροδιάς υπολογίζεται πλέον σε τιμές άνω των 500 ευρώ. (Τζουραμάνη κ.α.,2008)

1.2.5.-Ποικιλίες & υποκείμενα

Οι ποικιλίες που καλλιεργούνται σήμερα προέρχονται από τυχαία σπορόφυτα ή μεταλλάξεις, και λίγες περιπτώσεις είναι αποτέλεσμα διασταυρώσεων. Οι προτιμήσεις των τοπικών πληθυσμών έδιναν μέχρι τώρα και τα χαρακτηριστικά για την επιλογή των τοπικών ποικιλιών. Σήμερα η αύξηση της ζήτησης ροδιών παγκόσμια και η ανάγκη εξαγωγών έχουν επαναπροσδιορίσει τα κριτήρια επιλογής ποικιλιών ροδιάς και στην Ελλάδα, με αποτέλεσμα την εγκατάσταση σε μεγάλες εκτάσεις γλυκόξινων ποικιλιών - οι περισσότερες τοπικές ποικιλίες είναι γλυκές- με στόχο τις εξαγωγές και την παραγωγή χυμού εξαιρετικής ποιότητας. (Δρογούδη κ.α., 2012)

Οι ροδιές γενικά διακρίνονται σε ξινές ποικιλίες (>1,8 % οξέα), σε μέσης οξύτητας (0,9-1,8 % οξέα) και σε γλυκές ποικιλίες (<0,9 % οξέα).

Επιθυμητά χαρακτηριστικά στην καλλιέργεια της ροδιάς είναι (Δρογούδη κ.α., 2012):

- Υψηλή απόδοση.
- Πρωιμότητα.
- Οψιμότητα, για να αυξηθεί η διάρκεια διάθεσης καρπών.
- Έντονο χρώμα στο φλοιό.
- Έντονο χρώμα στο σπόρο, ιδιαίτερα όταν προορίζονται για χυμοποίηση.
- Μεσαίο- μεγάλο μέγεθος καρπού.
- Μεγάλο μέγεθος σπόρου.
- Μαλακά σπέρματα (για τις επιτραπέζιες ποικιλίες).
- Γεύση υπόξινη ή γλυκιά, ανάλογα με τις προτιμήσεις των καταναλωτών.

- Μεγάλη δυνατότητα συντήρησης.
- Μεγάλη αντοχή στο σχίσσιμο, σε εχθρούς και ασθένειες, στο παγετό κ.α.

1.2.5.1.- Ελληνικές ποικιλίες ροδιάς

Οι ελληνικές ποικιλίες ροδιάς προέρχονται από σπορόφυτα που επιλέχθηκαν από διάφορες περιοχές και είναι κυρίως γλυκές ποικιλίες με πιο γνωστή την ποικιλία **Ερμιόνη**. Στο εμπόριο κυκλοφορούν με το όνομα του τόπου προέλευσης. Τελευταία έχουν εισαχθεί και καλλιεργούνται κυρίως οι γλυκόξινες ποικιλίες Wonderful και Hicaznar, και λιγότερο οι γλυκές ποικιλίες Acco και Mollar de Elche.

Παραδοσιακές γλυκές ελληνικές ποικιλίες (πληθυσμοί) είναι:

• **Η Πολίτικη**

• **Ο Καράβελος**

• **Γλυκιά Πατρών &**

• **Ερμιόνης**, η οποία αποτελεί όπως προείπαμε την πιο γνωστή ποικιλία. Είναι μεγαλόκαρπη, ωριμάζει από 20 Σεπτεμβρίου μέχρι 20 Οκτωβρίου στην Πελοπόννησο και από 15 μέχρι 30 Οκτωβρίου στη Νάουσα. Είναι παραγωγική ποικιλία, έχει καρπούς με μεγάλο μέγεθος και κόκκινο χρώμα, σπόρο μεγάλο με έντονο κόκκινο χρώμα, μαλακό σπέρμα και γλυκό χυμό. Είναι μια αξιόλογη ελληνική ποικιλία. Υπερτερεί σε σύγκριση με την ισπανική Mollar de Elche, η οποία είναι επίσης γλυκιά και έχει μαλακό σπέρμα, ως προς το ότι έχει καλύτερο - κόκκινο χρώμα καρπού και σπόρου. Ανταποκρίνεται πλήρως στις προτιμήσεις καταναλωτών που τους αρέσουν τα γλυκά ρόδια, αλλά συντηρείται στο ψυγείο για μικρότερο χρονικό διάστημα σε σύγκριση με τη Wonderful (Γάτσιος, 2010).

Παραδοσιακές ξινές ελληνικές ποικιλίες είναι:

• Τα Λειφάνια

• Τα Τσιπορόδια

• Τα Χονδρορόδια

• Τα Κρασορόδια

• Οι Γούνες

• Τα ξινορόδια.

• Ξινή Πατρών

Στο Ινστιτούτο Φυλλοβόλων Δένδρων Νάουσας αξιολογήθηκαν ορισμένοι γενότυποι με επιθυμητά εμπορικά χαρακτηριστικά.

•**11010**: Μικρό μέγεθος καρπού (245 g) με εντυπωσιακό κόκκινο χρωματισμό. Τα καρπίδια είναι μέσης σκληρότητας. Ο χυμός είναι γλυκός με υψηλή αντιοξειδωτική ικανότητα. Το δέντρο έχει μεγάλη αντοχή στον παγετό.

•**11015**: Μικρό μέγεθος καρπού (273 g) με εντυπωσιακό κόκκινο χρωματισμό. Τα καρπίδια είναι μέσης σκληρότητας. Ο χυμός έχει υψηλή αντιοξειδωτική ικανότητα.

•**11041**: Πολύ μεγάλο μέγεθος καρπού (403 g), ωραίο κόκκινο χρωματισμό και καρπίδια μέσης σκληρότητας. Έχει αντοχή στο παγετό αλλά είναι ξινό (2-4% οξέα)

•**11006**. Πολύ μεγάλο μέγεθος καρπού (445 g), έχει κίτρινο χρώμα και είναι ξινό (2,1 % οξέα). Τα γίγαρτα είναι μέσης σκληρότητας. (Δρογούδη κ.α., 2007)

1.2.5.2.-Εισαγόμενες ποικιλίες.

Οι κυριότερες ποικιλίες που συναντώνται σήμερα είναι οι εξής:

- Balegal,
- Cloud,
- Grab,
- Francis,
- Green Globe,
- Wonderful,
- Early Wonderful,
- Granada,
- King,
- Sweet.
- Hicaznar (ή Hicaz)

•Wonderful

Είναι η πιο καλλιεργούμενη ποικιλία στις ΗΠΑ. Τα τελευταία χρόνια, φυτεύσεις ροδιών στην Ελλάδα έγιναν χρησιμοποιώντας κυρίως αυτή την ποικιλία. Στη Β. Ελλάδα συγκομίζεται το δεύτερο δεκαπενθήμερο του Οκτωβρίου- αρχές Νοεμβρίου. Πιθανώς

περιοχές της Β. Ελλάδας να μην είναι οι πλέον κατάλληλες για την καλλιέργειά της αφού μπορεί οι καρποί να αντιμετωπίζουν προβλήματα σχισίματος ή και μετασυλλεκτικών σήψεων εξαιτίας χαμηλών θερμοκρασιών και βροχοπτώσεων κατά τη συγκομιδή (Οκτώβριο- Νοέμβριο). Η εξωτερική εμφάνιση του καρπού και των σπόρων είναι πολύ ελκυστική. Έχει μεγάλο μέγεθος καρπού, ομοιόμορφο κόκκινο χρώμα φλοιού, βαθύ κόκκινο χρώμα σπόρων, ημίσκληρα σπέρματα και γλυκόξινη γεύση. Ποικιλίες που προήλθαν από τη Wonderful και καλλιεργούνται στο Ισραήλ είναι οι κλώνοι PG 100-1 και PG 101-2 με χαρακτηριστικά όπως παρουσιάστηκαν παραπάνω, ο κλώνος PG 116-17 μέσης εποχής ωρίμασης ένα μήνα νωρίτερα, αλλά έχει περισσότερο όξινο χυμό και γι' αυτό δε συνιστάται για περαιτέρω φυτεύσεις. (Δρογούδη κ.α., 2012)

• **Hicaznar (ή Hicaz)**

Τουρκικής προέλευσης ποικιλία. Έχει παρόμοια χαρακτηριστικά με τη Wonderful, μόνο που ο καρπός της έχει λιγότερο έντονο χρώμα εξωτερικά και συγκομίζεται 7-10 ημέρες νωρίτερα. Συντηρείται το ίδιο καλά και ο χυμός της έχει τα ίδια ποιοτικά χαρακτηριστικά όπως και η Wonderful. Ευαίσθητη στις δερματίτιδες και στο καφέτιασμα της επιδερμίδας (Scald) (Δρογούδη κ.α., 2012)

1.2.5.3. Νάνες και καλλωπιστικές ποικιλίες ροδιάς

Η κυριότερη νάνα ποικιλία ροδιάς έχει ως κυριότερη εκπρόσωπο της τη *Punica granatum* 'Nana'. Ονομάζεται και 'Dwarf Pomegranate'. Ανθίζει τέλη άνοιξης με καλοκαίρι και το ύψος της φθάνει τα 50 έως 70 εκατοστά. Ενώ έχουμε και την *Punica granatum* 'Legrelliae' η οποία ονομάζεται και Flowering Pomegranate. Παράγει άνθη χωρίς να παράγει πολλούς καρπούς και το ύψος της φθάνει τα 1,8 έως 4 μέτρα και είναι κατάλληλη για φυτεύσεις σε κήπους είτε μεμονωμένα, είτε με άλλα είδη φυτών. (Γάτσιος, 2010).

1.3-Βοτανικά Χαρακτηριστικά – Συστηματική Ταξινόμηση

Η **Ροδιά** (*Punica granatum Linnaeus*) ανήκει στην οικογένεια των Πουνικοειδών (Punicaceae), που περιλαμβάνει μόνο ένα γένος και δύο είδη (*P. granatum* και *P. protopunica*). Το φυτό αναπτύσσεται ως θάμνος και με κατάλληλο κλάδευμα μπορεί να διαμορφωθεί και σε μικρό δένδρο. Η ροδιά είναι φυλλοβόλος αναφέρονται όμως και περιπτώσεις μερικών φύλλων να παραμένουν πάνω στα δένδρα και το χειμώνα. (Ζερβάκης, 2011)

Ο καρπός είναι μια σαρκώδης ράγα που αναπτύσσεται από την ωοθήκη. Το βάρος του κυμαίνεται μεταξύ 150 και 800 g, έχει διάμετρο 7-12 cm., και σχήμα στρογγυλό – εξαγωνικό με υπερυψωμένο κάλυκα. Εξωτερικά φέρει το φλοιό, δερματώδες περίβλημα και το πάχος του οποίου ποικίλλει ανάλογα με την ποικιλία. Το χρώμα του φλοιού του καρπού ποικίλλει από πράσινο-λευκό-κίτρινο, λευκό-κίτρινο με ροζ ή κόκκινο επίχρωμα, ολοκληρωτικά ερυθρό έως βυσσινί, αλλά και μαύρο χρώμα, ανάλογα με την ποικιλία και το στάδιο ωρίμασης. Το εδώδιμο τμήμα του καρπού είναι οι σπόροι. Ο κάθε σπόρος αποτελείται από έναν ασκό γεμάτο με χυμό χρώματος λευκού - ρόζ, έως έντονου ερυθρού, ανάλογα με την ποικιλία, που περιβάλλεται από λεπτή μεμβράνη. Στο εσωτερικό του ασκού υπάρχει ένα σπέρμα που μπορεί να είναι σκληρό, ημισκληρό ή μαλακό και μικρό ή μεγάλο ανάλογα με την ποικιλία. Κάθε ρόδι περιέχει 300-600 σπόρους, ανάλογα με το μέγεθος του καρπού.

Δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ του χρώματος του φλοιού και του χυμού. Το εδώδιμο τμήμα του καρπού αντιπροσωπεύει περίπου το 52% του συνολικού βάρους του καρπού και αποτελείται κατά 80% από χυμό και 20% περίπου από σπέρματα. Το χαρακτηριστικό αυτό διαφέρει από ποικιλία σε ποικιλία και επηρεάζεται από το περιβάλλον στο οποίο καλλιεργείται η ροδιά. Ο χυμός του ροδιού περιέχει 85% νερό, 10% σάκχαρα, πηκτίνες, ασκορβικό οξύ, πολυφαινόλες, ανθοκυάνες, οξέα, αμινοξέα και ανόργανα. Είναι γλυκός, γλυκόξινος ή και ξινός. Κατά την ωρίμαση του καρπού παρατηρείται αύξηση της περιεκτικότητας σε χυμό. (Ζερβάκης, 2011)

Οι καρποί ωριμάζουν κατά το φθινόπωρο. Μπαίνει σε αξιόλογη καρποφορία από τον 3ο με 4ο χρόνο από την εγκατάσταση στον αγρό, με μέση απόδοση 300 κιλά ανά στρέμμα, στο 4ο έτος 800 κιλά ανά στρέμμα, στο 5ο έτος στα 1200 κιλά ανά στρέμμα και

σταθεροποιείται από το 6ο έτος στα 2000 κιλά ανά στρέμμα. Η παραγωγική ζωή της υπολογίζεται σε 40-50 χρόνια ενώ η απόδοση μπορεί να μειώνεται σταδιακά μετά τα 30 χρόνια (Ζερβάκης, 2011)

Τα κυριότερα χαρακτηριστικά του καρπού για να είναι εμπορεύσιμος είναι:

- ✓ Να είναι καλής ποιότητας με ικανοποιητικό μέγεθος και σχήμα.
- ✓ Το χρώμα φλοιού και καρπιδίων να είναι το επιθυμητό για την κάθε ποικιλία.
- ✓ Να έχουν καλή περιεκτικότητα σε χυμό με τα επιθυμητά σάκχαρα και οξύτητα.
- ✓ Οι καρποί να περιέχουν μαλακά σπέρματα.
- ✓ Να είναι ανθεκτικοί στο σχίσιμο.
- ✓ Οι καρποί να είναι ανθεκτικοί σε εχθρούς. Οι ξινές ποικιλίες φαίνεται να είναι πιο ανθεκτικές από τις γλυκές σε προσβολές από έντομα.
- ✓ Οι καρποί να είναι ανθεκτικοί στην αποθήκευση και να συντηρούνται για μεγάλο χρονικό διάστημα. (Mars, 2000)

1.4. Ωρίμανση καρπού-Συγκομιδή- Συντήρηση –Κίνδυνοι

1.4.1.Ωρίμανση

Το ρόδι επειδή θεωρείται μη κλιμακτηρικός καρπός, που σημαίνει ότι ωριμάζει μόνο όταν είναι πάνω στο δένδρο, θα πρέπει να είναι εντελώς ώριμος όταν συλλέγεται, ώστε να εξασφαλιστεί η καλύτερη δυνατή γεύση του, η οποία προκύπτει από την κατάλληλη ποσότητα διαλυτών στερεών (>16%) και οξύτητας (1,8-2% για τις ξινές ποικιλίες). Στην Ελλάδα τα ρόδια, ανάλογα βέβαια με την περιοχή, ωριμάζουν από τα τέλη Σεπτεμβρίου μέχρι το Νοέμβριο και θεωρούνται ώριμα όταν αποκτήσουν το χαρακτηριστικό χρώμα της ποικιλίας και τα ελάχιστα κριτήρια συγκομιδής που αφορούν την κάθε ποικιλία. Πρακτικά τα ρόδια θεωρούνται ώριμα όταν παράγεται ένας μεταλλικός ήχος μετά από ελαφρύ χτύπημά τους. Μεγάλη προσοχή χρειάζεται στο σωστό προσδιορισμό του χρόνου συγκομιδής, γιατί η καθυστερημένη συγκομιδή οδηγεί σε σχίσιμο των ροδιών, ενώ η πρόωπη συγκομιδή όχι μόνο υποβαθμίζει τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των καρπών, αλλά επιπλέον οδηγεί στην εκδήλωση φυσιολογικών ανωμαλιών κατά τη συντήρησή τους. (Συντακτική ομάδα ΑγροΤύπου, 2015)

Καθώς ο καρπός ωριμάζει παρατηρείται αύξηση της περιεκτικότητας σε χυμό, των διαλυτών στερεών συστατικών (ΔΣΣ), της έντασης του χρώματος (ανθοκυάνες) του χυμού και μείωση της οξύτητας. Τα πιο σημαντικά κριτήρια ωρίμασης είναι η συγκέντρωση διαλυτών στερεών συστατικών (ΔΣΣ- ή Brix) και οξέων, η σχέση ΔΣΣ/οξύτητας και το χρώμα του φλοιού του καρπού. Η συγκομιδή πρέπει να γίνεται στην πλήρη ωρίμανση του καρπού, καθώς το ρόδι είναι μη κλιμακτηριακός καρπός. (Βαχαμίδης και Βέμμος, 2009).

1.4.2.Συγκομιδή

Η συγκομιδή γίνεται σε 2-5 χέρια με τη χρησιμοποίηση ειδικής ψαλίδας και πριν σχιστούν οι καρποί. Τα ρόδια πρέπει να συγκομίζονται προσεκτικά ώστε να αποφεύγονται αμυχές και μώλωπες γιατί υποβαθμίζουν την ποιότητα και τη συντηρησιμότητα τους. Η συγκομιδή γίνεται κόβοντας τον ποδίσκο σε μήκος 0,5 εκατοστά από τη βάση, ώστε να μην πληγώνονται μεταξύ τους και επιμολύνονται κατά τη μεταφορά τους. Τοποθετούνται πάντα προσεκτικά σε πλαστικούς κουβάδες, στη συνέχεια σε κλούβες και μεταφέρονται όσο γίνεται συντομότερα στο συσκευαστήριο και εκεί χωρίζονται σε εμπορεύσιμους και μη. Οι ακατάλληλοι για εμπορία καρποί οδηγούνται στα ψυγεία ή κατευθείαν για χυμοποίηση. Οι καρποί με βαθιά σχισίματα (φαίνονται οι σπόροι) καλό είναι να μη χυμοποιούνται γιατί συνήθως προσβάλλονται από μύκητες, που παράγουν μυκοτοξίνες,. (www.gaiapedia.gr).

Τα κριτήρια διαλογής πρέπει να είναι αυστηρά καθώς το λάθος που θα οδηγήσει ακόμα και ελάχιστα ακατάλληλα ρόδια στη συντήρηση είναι ικανό να φθείρει το σύνολο της παραγωγής. Έτσι, τα ρόδια που προορίζονται για μακρά συντήρηση δεν θα πρέπει να είναι σκασμένα, πληγωμένα, χτυπημένα και μολυσμένα. Διαλογή γίνεται τουλάχιστον δύο φορές, μια πριν τα ρόδια οδηγηθούν για συντήρηση και άλλη μια όταν βγουν από τη συντήρηση προκειμένου να προωθηθούν στην αγορά. Φυσικά επιβάλλεται η απολύμανση των χώρων διαλογής και συντήρησης, καθώς και η χρήση καθαρών υλικών αποθήκευσης. (Συντακτική ομάδα ΑγροΤύπου, 2015) .

1.4.3 Συντήρηση καρπού

Οι καρποί της ροδιάς κατά τη συντήρηση στο ψυγείο γίνονται καλύτεροι, περισσότερο χυμώδεις και αρωματικοί. Τα ρόδια μπορούν να συντηρηθούν μέχρι 7 μήνες στους 2-5°C και 85-90 % σχετική υγρασία. Εάν η σχετική υγρασία αυξηθεί στο 95 % τότε μειώνεται η συντηρησιμότητα τους στους δύο μήνες.

Αν και δεν είναι απαραίτητο, είναι καλό οι καρποί να προψύχονται με αέρα στους 7°C το συντομότερο δυνατό μετά τη συγκομιδή. Όσοι καρποί προορίζονται για νωπή χρήση, πλένονται με διάλυμα χλωρίνης, ξεπλένονται με νερό, στεγνώνονται με αέρα και ταξινομούνται ανάλογα με την παρουσία ελαττωμάτων, το μέγεθος, το χρώμα και το βάρος.

Για περιόδους αποθήκευσης μικρότερες από 4 εβδομάδες μετά τη συγκομιδή, ο καρπός μπορεί να διατηρηθεί αυτούσιος σε αποθήκευση υπό ψύξη χωρίς οποιαδήποτε ανάγκη για τροποποιημένο περιβάλλον. Για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα μέχρι 10 εβδομάδες μετά τη συγκομιδή, συνιστάται η συσκευασία των φρούτων σε σακούλες τροποποιημένης ατμόσφαιρας και υγρασίας (Xtend, πολυαιθυλενίου και άλλες) και θερμοκρασία 5-8°C. Με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται η αφυδάτωση του φλοιού, αφενός, και, αφετέρου, αυξάνει η συγκέντρωση του CO₂ και μειώνεται εκείνη του O₂, οπότε η αύξηση του CO₂ παρεμποδίζει την ανάπτυξη μετασυλλεκτικών ασθενειών. Όταν οι καρποί τοποθετούνται εντός της σακούλας πρέπει να είναι ψυχροί (προψυγμένοι). Η σακούλα Xtend βρέθηκε ότι κρατάει το επίπεδο του CO₂ στο 5% και του O₂ στο 12-14%. Έτσι μειώνεται η απώλεια υγρασίας κατά 4%, η εμφάνιση καφετιάσματος κατά 36% και η σήψη της κορώνας σημαντικά επί 4 μήνες περίπου. (Δρογούδη κ.α.,2012).

Για μακρά αποθήκευση, μέχρι πέντε μήνες, συνιστάται η αποθήκευση σε θαλάμους με ελεγχόμενη ατμόσφαιρα (5% O₂, 15% CO₂ και 90-95% Σ. Υ.). Σε θερμοκρασία 5°C και σχετική υγρασία 95% το φρούτο μπορεί να συντηρηθεί επί 2-4 μήνες μόνο, ενώ στους 10°C για συντομότερο χρονικό διάστημα. Στους 7-10°C δεν παρατηρείται ζημιά εξαιτίας χαμηλών θερμοκρασιών, όμως σε θερμοκρασία υψηλότερη των 5°C και υγρασία 90-95% το ρόδι καθίσταται πολύ ευαίσθητο στις σήψεις και ιδιαίτερα στο βοτρυτή, οπότε η χρήση μυκητοκτόνων είναι απαραίτητη. Όταν το ρόδι προορίζεται για νωπή χρήση η καλύτερη θερμοκρασία συντήρησης σε κοινά ψυγεία θεωρείται η μεταξύ 5 και 8°C και σχετική υγρασία 90-95%, αλλά για διάστημα 2-3 μηνών μόνο. Απώλεια

υγρασίας στους καρπούς μεγαλύτερη από 5% γίνεται εμφανής μακροσκοπικά. Η απώλεια υγρασίας επηρεάζεται από την ποικιλία, το στάδιο ωρίμασης του καρπού και από τις καλλιεργητικές φροντίδες.

Οι σπόροι της ροδιάς μπορούν να συντηρηθούν κατεψυγμένοι για χρονικό διάστημα έξι μηνών. Η αφαίρεση των σπόρων μπορεί να γίνει με το χέρι (όμως έχει υψηλό κόστος) ή μηχανικά. Ο καθαρισμένος στεγνός σπόρος ροδιού μπορεί να συντηρηθεί σε κεσεδάκι στους 0°C επί 21 ημέρες, στους 2°C επί 18 ημέρες, στους 5°C μέχρι 15 ημέρες, αρκεί η θερμοκρασία συντήρησης να είναι σταθερή. Η κάλυψη των συσκευασιών με μεμβράνη τροποποιημένης ατμόσφαιρας μπορεί να αυξήσει τη διάρκεια συντήρησης των σπόρων (Δρογούδη κ.α., 2007).

Πίνακας 3. Μέγιστος χρόνος συντήρησης σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα ανά ποικιλία.

Πηγή: Γεωργία –Κτηνοτροφία τεύχος 8/2015 σελ.44

Ποικιλία

Χρόνος συντήρησης

Wonderful	Καλή συντήρηση για 3-5 μήνες έως 6 το πολύ
Hicaznar ή Hicaz	Καλή συντήρηση για 3-4 μήνες
Ερμιόνη Acco	Δεν συντηρούνται τόσο καλά όπως οι ανωτέρω ποικιλίες και συνήθως όχι πάνω από 2 μήνες

Η μακρά συντήρηση των ροδιών εξαρτάται από:

- Την ποικιλία
- Το χρόνο συγκομιδής
- Τον τρόπο συγκομιδής
- Τη διαλογή (απομάκρυνση σχισμένων και καρπών με εσωτερική σήψη)
- Τις συνθήκες συντήρησης: θερμοκρασία, υγρασία, συγκέντρωση CO₂ και O₂

- Την προσβολή τους από προσυλλεκτικές εσωτερικές σήψεις (δύσκολα φαίνονται εξωτερικά). (Συντακτική ομάδα ΑγροΤύπου, 2015) .

1.4.4 Φυσιολογικές ανωμαλίες και μετασυλλεκτικές σήψεις

Οι φυσιολογικές ανωμαλίες που παρατηρούνται κατά τη συντήρηση των ροδιών είναι το εσωτερικό καφέτιασμα και το επιφανειακό έγκαυμα ή καφέτιασμα της επιδερμίδας (husk scald) και συχνά οδηγούν σε αύξηση της ευαισθησίας των καρπών στις μετασυλλεκτικές σήψεις. Για την αποφυγή αυτών των φυσιολογικών ανωμαλιών θα πρέπει οι καρποί να συγκομίζονται στον κατάλληλο χρόνο και κατόπιν να συντηρούνται στο σωστό εύρος θερμοκρασιών.

Πίνακας 4. Οι κυριότερες φυσιολογικές ανωμαλίες και μετασυλλεκτικές σήψεις που παρατηρούνται κατά τη συντήρηση των ροδιών. (Πηγή ΕΛΓΟ Δήμητρα. Μάιος 2012. Εγχειρίδιο για την καλλιέργεια της ροδιάς.)

	ΟΝΟΜΑΣΙΑ	ΣΥΜΠΤΩΜΑΤΑ
	Εσωτερικό καφέτιασμα	καφέτιασμα στις λευκές μεμβράνες που διαχωρίζουν τα καρπόφυλλα και κιτρίνισμα των σπερμάτων
	Επιφανειακό έγκαυμα (husk scald)	καφέτιασμα της επιδερμίδας στο άκρο του ποδίσκου και κάλυψη έως και του 60% του καρπού χωρίς να επηρεάζεται το εσωτερικό του
	<i>Alternaria spp.</i>	εσωτερική σήψη, ενώ εξωτερικά ενδέχεται να μην εκδηλώνονται ορατά συμπτώματα
	<i>Botrytis cinerea</i>	καστανές υδατώδεις εκτεταμένες κηλίδες, που μπορεί να εξελιχθούν σε νεκρώσεις. Χαρακτηριστική είναι η γκρίζα εξάνθιση (χνούδι) του μύκητα στα προσβεβλημένα όργανα

Η κύρια σήψη που προσβάλει τα ρόδια μετασυλλεκτικά είναι ο βοτρυτής, ο οποίος ξεκινάει από τον κάλυκα και μεταδίδεται γρήγορα προκαλώντας φθορά στην παραγωγή από 20% έως και 100%.

Άλλες λιγότερο συχνές μετασυλλεκτικές σήψεις στα ρόδια προκαλούνται από μύκητες του γένους *Alternaria* και από το μύκητα *Pilidiella granati* (Πίνακας 4). Υπάρχουν βέβαια και εσωτερικές προσυλλεκτικές σήψεις (συνήθως από μύκητες των γενών *Alternaria* και *Aspergillus*, οι οποίοι μπορεί να παράγουν και τοξικές για τον άνθρωπο μυκοτοξίνες), οι οποίες δύσκολα διακρίνονται εξωτερικά κατά τη συγκομιδή. Τέτοιοι καρποί θα πρέπει να εντοπίζονται και απορρίπτονται πριν από τη συντήρηση. (Συντακτική ομάδα ΑγροΤύπου, 2015).

1.4.5. Ποιότητα καρπών

Ως ποιότητα στα φρούτα ορίζεται ο συνδυασμός συστατικών, ιδιοτήτων και παραγόντων που στόχο έχει να προσφέρει στον άνθρωπο ένα πολύτιμο αγαθό για κατανάλωση. Η έννοια όμως της ποιότητας επιδέχεται διάφορες ερμηνείες. Για τους παραγωγούς σημαίνει φρούτα καλής εμφάνισης με αντοχή στις ασθένειες και τις μεταφορές. Για το εμπόριο σημαίνει καλή εμφάνιση, συνεκτικότητα και ικανότητα συντήρησης.

Για τους καταναλωτές σημαίνει καλή εμφάνιση που όμως να συνδυάζεται με καλή γεύση, υψηλή θρεπτική αξία και να είναι απαλλαγμένα από προσβολές και υπολείμματα φυτοφαρμάκων. Ακόμη στην ποιότητα των φρούτων θα διακρίνουμε αυτά που είναι για νωπή κατανάλωση και αυτά που είναι για βιομηχανική επεξεργασία. Άρα οι σύγχρονες απαιτήσεις για προϊόντα υψηλής ποιότητας και ο διεθνής ανταγωνισμός επιβάλλουν την επιλογή για καλλιέργεια εξαιρετικής ποιότητας ποικιλιών με επιστημονικά κριτήρια

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

- **Η εμφάνιση** καθορίζεται από το μέγεθος, το σχήμα, το χρωματισμό καθώς και την ομοιομορφία στο σχήμα και το χρωματισμό του καρπού.
- **Η υφή** προσδιορίζεται από τη συνεκτικότητα, τη τραγανότητα της σάρκας και την περιεκτικότητα σε φυτικές ίνες και χυμό.
- **Η γεύση** που καθορίζεται από τη γλυκύτητα, την οξύτητα ή την πικράδα.
- **Η οσμή** που εξαρτάται από την παρουσία αρωματικών ουσιών.

- **Η θρεπτική αξία** που καθορίζεται από την περιεκτικότητα των φρούτων σε υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, βιταμίνες, ανόργανα στοιχεία, λιπίδια και φαινολικά.
- **Η ασφάλεια κατανάλωσης** που εξαρτάται από την ύπαρξη στα φρούτα φυσικών τοξινών, μικροβιακών μολύνσεων, βαρέων μετάλλων, καθώς και υπολειμμάτων από φυτοφάρμακα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΓΕΩΡΓΙΚΑ ΦΑΡΜΑΚΑ – ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ

2.1 Γενικά περί Φυτοπροστασίας

Από τις πλέον επιτακτικές ανάγκες που καλείται να αντιμετωπίσει η ανθρωπότητα είναι η παραγωγή επαρκών ποσοτήτων και υψηλής ποιότητας γεωργικών προϊόντων με σκοπό την κάλυψη της συνεχώς αυξανόμενης ζήτησης τροφίμων.

Από τη συνολική επιφάνεια της γης μόλις το 1/32 είναι διαθέσιμο για γεωργική χρήση. Οι καλλιεργήσιμες εκτάσεις σήμερα ανέρχονται σε όλον τον κόσμο σε 13,5 δις. στρέμματα, ενώ κάθε χρόνο «χάνονται» 10 εκατ. στρέμματα ή 25 δις. τόνοι εδάφους από υποβάθμιση ή διάβρωση. Υπολογίζεται, με βάση τις σημερινές αποδόσεις, ότι η κάλυψη των αναγκών σε τρόφιμα το 2050 θα απαιτεί την καλλιέργεια 39 δις. στρεμμάτων. Η ραγδαία αύξηση του πληθυσμού της Γης, η συνολική μείωση της καλλιεργήσιμης έκτασης και η αστικοποίηση, που αυξάνει την πίεση της παραγωγής, οδηγούν αναπόφευκτα στην ανάγκη εντατικοποίησης της παραγωγής. Αυτό συνεπάγεται συνεχώς και μεγαλύτερη παραγωγή ανά μονάδα επιφάνειας και εργασίας, πράγμα που επιτυγχάνεται κυρίως με όλο και μεγαλύτερη χρήση φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Σύμφωνα με επίσημες μελέτες, χωρίς φυτοπροστασία οι απώλειες της φυτικής παραγωγής θα ήταν της τάξεως του 45-50%, ενώ για ορισμένες σημαντικές καλλιέργειες οι απώλειες αυτές θα ήταν ακόμα μεγαλύτερες, π.χ. 83% στο ρύζι, 60% στον αραβόσιτο, 52% στο σιτάρι. (Ε.ΣΥ.Φ.- "Οδηγός για τα Υπολείμματα Φ.Π. στα προϊόντα Φυτικής προέλευσης")

Η διατήρηση των καλλιεργειών, κατά την άσκηση της γεωργίας, σε υγιεινή κατάσταση οδηγεί τον άνθρωπο στη λήψη μέτρων. Τα μέτρα αυτά απαιτούν πλήρη και τεκμηριωμένη γνώση των αιτιολογικών παραγόντων που επιφέρουν ζημιές και ασθένειες στα καλλιεργούμενα φυτά, και ορίζουν σαφώς και αποτελεσματικά τους τρόπους αντιμετώπισής τους. Είναι τα λεγόμενα **φυτοπροστατευτικά μέτρα** ή γενικότερα η **φυτοπροστασία**.

✓ **Φυτοπροστασία** καλείται η προστασία των καλλιεργούμενων φυτών από τα έντομα, τα παράσιτα και τις άλλες ασθένειες, αλλά και τα ζιζάνια που ανταγωνίζονται την ανάπτυξη τους. Η δράση της φυτοπροστασίας στοχεύει στην ποσοτική και ποιοτική βελτίωση των προϊόντων.

✓ **Φυτοπροστατευτικά προϊόντα ή φυτοφάρμακα** είναι οι ουσίες που χρησιμοποιούνται για την προστασία των καλλιεργειών από εχθρούς και ασθένειες, με στόχο την εξασφάλιση της καλύτερης δυνατής ποσοτικά και ποιοτικά, ανάπτυξης τους

Τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα τυπικά χωρίζονται σε 4 βασικές κατηγορίες:

- 1) **Τα Εντομοκτόνα**, τα οποία χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση των εντόμων-εχθρών των καλλιεργούμενων φυτών.
- 2) **Τα Μυκητοκτόνα**, τα οποία χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση των μυκητολογικών ασθενειών των φυτών και την καταπολέμηση φυτοπαθογόνων μυκήτων.
- 3) **Τα Ζιζανιοκτόνα**, τα οποία χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση και τον έλεγχο των ζιζανίων. Τα ζιζάνια είναι αυτοφυή φυτά που ανταγωνίζονται τα καλλιεργούμενα φυτά σε νερό, θρεπτικά στοιχεία, έδαφος-χώρο και φως.
- 4) **Όλα τα υπόλοιπα φυτοπροστατευτικά προϊόντα**, όπως τους ρυθμιστές ανάπτυξης, που επιβραδύνουν ή παρεμποδίζουν την ανεπιθύμητη ανάπτυξη των καλλιεργούμενων φυτών, καθώς και τα απολυμαντικά εδάφους

Επιβλαβείς οργανισμοί κατά των οποίων στρέφονται τα φυτοφάρμακα είναι :

- ✓ οι εχθροί των φυτών ή των φυτικών προϊόντων που ανήκουν στο φυτικό ή το ζωικό βασίλειο
- ✓ οι ιοί, τα βακτήρια και τα μυκοπλάσματα ή άλλα παθογόνα και
- ✓ κάθε οργανισμός, η παρουσία του οποίου είναι ανεπιθύμητη ή έχει επιβλαβή δράση στον άνθρωπο, τις δραστηριότητές του ή τα προϊόντα που χρησιμοποιεί. (Ντέμος, 2014)

Ένα φυτοπροστατευτικό προϊόν περιέχει:

- ✓ το δραστικό συστατικό (active ingredient) που αναπτύσσει την κυρίως δράση
- ✓ και τα έκδοχα που διασφαλίζουν τη σταθερότητα του σκευάσματος.

Μεγαλύτερη σημασία αποκτά η χημική φυτοπροστασία σε περιπτώσεις εκδήλωσης επιδημιών, όπου ο κίνδυνος αφορά το σύνολο της παραγωγής. Πέρα από τη ποσοτική αύξηση της παραγόμενης τροφής, η χρήση των γεωργικών φαρμάκων προστατεύει τα παραγόμενα προϊόντα από διάφορους βλαπτικούς παράγοντες, αποτρέποντας την ποιοτική υποβάθμιση της τροφής και εξασφαλίζει την ποικιλία των ειδών που παράγονται διευρύνοντας τις επιλογές των καλλιεργούμενων ειδών στις διάφορες περιοχές και εποχές του χρόνου. Γενικά, με τη χρήση των γεωργικών φαρμάκων διασφαλίζεται η καλή υγεία των φυτών ώστε να μεγιστοποιείται η παραγωγή τους, προστατεύονται τα γεωργικά προϊόντα μέχρι τη συγκομιδή και περιορίζονται οι απώλειες κατά την αποθήκευση.

Επίσης, είναι καθοριστικός ο ρόλος των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στη διασφάλιση της Δημόσιας Υγείας, με την συμβολή τους στην καταπολέμηση ασθενειών όπως η ελονοσία, ο τύφος, η πανούκλα, ο κίτρινος πυρετός κλπ, οι οποίες μεταδίδονται μέσω των εντόμων ή άλλων φορέων και στην εξάπλωση ασθενειών, με μεσολαβητές τα τρωκτικά, με την χρήση τρωκτικοκτόνων.

2.2 Οι Συνέπειες των Φυτοπροστατευτικών Προϊόντων – Νομοθεσία

Το γεγονός ότι, η τοξική δράση των φυτοφαρμάκων δεν απευθύνεται επιλεκτικά μόνο σε βλαβερούς για τη γεωργική παραγωγή οργανισμούς, αλλά μπορεί να επηρεάσει οποιοδήποτε οργανισμό στο οικοσύστημα, συμπεριλαμβανομένου και του ανθρώπου, δημιουργεί μια σειρά προβλημάτων που προέρχονται από τη χρήση τους. Ο στόχος της χρήσης τους είναι η καταπολέμηση των παρασίτων, αλλά κατά την εφαρμογή τους παρουσιάζονται επιπτώσεις και σε οργανισμούς μη στόχους, και μάλιστα παρατηρείται συσσώρευση μερικών από τις ενώσεις αυτές στο περιβάλλον και μάλιστα για μεγάλο χρονικό διάστημα. Γενικότερα όλα τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα μπορεί και να βλάψουν εκτός από τους οργανισμούς στόχους και αυτούς που δεν είναι στόχοι. (Παπαγεωργίου, 2006).

Τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα, από τις απαρχές της χρήσης τους, χρησιμοποιήθηκαν για την αντιμετώπιση διαφόρων κινδύνων της Δημόσιας Υγείας και κυρίως εναντίον των εντόμων που λειτουργούσαν σε αρκετές περιπτώσεις ως μεταφορείς ασθενειών.

Παρά το γεγονός ότι το ποσοστό των φυτοφαρμάκων που χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση διαφόρων κινδύνων της Δημόσιας Υγείας είναι πολύ μικρό, σε σχέση με το ποσοστό που εφαρμόζεται στις καλλιέργειες, οι έλεγχοι στα φυτοφάρμακα αυτά είναι περισσότερο εντατικοί, διότι:

- Οι άνθρωποι έρχονται σε επαφή πιο συχνά με τα φυτοφάρμακα που ψεκάζονται σε κατοικίες ή χώρους δουλειάς, πχ εντομοκτόνα.
- Οι χρήστες των φυτοφαρμάκων αυτών μπορεί να εκτίθενται για πολύ μεγαλύτερο διάστημα απ' ότι οι γεωργοί.

2.2.1 Νομοθεσία

Η σύσταση Οργανισμών και φορέων, με σκοπό τον έλεγχο υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών ουσιών αλλά και την θέσπιση νομοθεσίας, η οποία θα αφορά στην παραγωγή αλλά και στην χρήση των φυτοφαρμάκων, κατέστη υποχρεωτική, ώστε να διασφαλίζεται η βασική απαίτηση του καταναλωτή για ασφαλή τρόφιμα χωρίς κινδύνους για την υγεία του. Μέσω των προγραμμάτων παρακολούθησης των υπολειμμάτων των φ.π. πρωταρχικός στόχος είναι να εξασφαλιστεί ότι στα γεωργικά προϊόντα :

- τα τυχόν υπολείμματά τους δεν υπερβαίνουν τα Ανώτατα Επιτρεπτά Όρια Υπολειμμάτων (MRL) που έχουν θεσπιστεί από την νομοθεσία –Εθνική και Ευρωπαϊκή,
- δεν γίνεται κατάχρηση ή μη ορθολογική χρήση των φυτοφαρμάκων που θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε απρόσμενα υπολείμματα στα τρόφιμα και
- οι Ορθές Γεωργικές Πρακτικές (GAP) ακολουθούνται καθ όλη την διάρκεια της παραγωγής αγροτικών προϊόντων. (Keikotlhaile and Spanoghe, 2011)

Μέσα από την Ορθή Γεωργική Πρακτική καθορίζεται ο τρόπος εφαρμογής ενός εγκεκριμένου φ.π. προϊόντος σε μία καλλιέργεια, ώστε να εξασφαλίζεται η αποτελεσματικότητα του μέσα από μια σειρά κυρίων παραμέτρων όπως:

- τη δόση ανά επιφάνεια (γρ. ή κ. εκ. φ.π. ανά στρέμμα ή εκτάριο),
- τον αριθμό των εφαρμογών του φ. π., τον ψεκαστικό όγκο (λίτρα νερού ανά στρέμμα ή εκτάριο), καθώς και

- την τελευταία επέμβαση πριν τη συγκομιδή (ημέρες).

Με βάση την Ορθή Γεωργική Πρακτική δημιουργούνται πρόσθετα στοιχεία (π.χ. πειράματα υπολειμμάτων) τα οποία αξιολογούνται από τις αρμόδιες υπηρεσίες για τον καθορισμό ενός πολύ σημαντικού παράγοντα ασφαλείας που είναι το **Μέγιστο Επιτρεπτό Όριο Υπολειμμάτων** (Maximum Residue Level, **MRL**). Η μη ανίχνευση υπολειμμάτων ή ο προσδιορισμός τους σε συγκεντρώσεις χαμηλότερες από τα MRL, είναι ουσιαστικά το «διαπιστευτήριο» ασφαλείας ενός γεωργικού προϊόντος σε ότι αφορά τη φυτοπροστασία.

Το υπόλειμμα μπορεί να οριστεί ως μία ή περισσότερες ουσίες, παρούσες είτε εντός είτε επί των φυτών, των προϊόντων φυτικής προέλευσης, των βρώσιμων προϊόντων ζωικής προέλευσης ή αλλού στο περιβάλλον, οι οποίες προκύπτουν από τη χρήση φυτοπροστατευτικών προϊόντων, περιλαμβανομένων των μεταβολιτών τους και των προϊόντων που προέρχονται από την αποικοδόμηση ή την αντίδρασή τους.

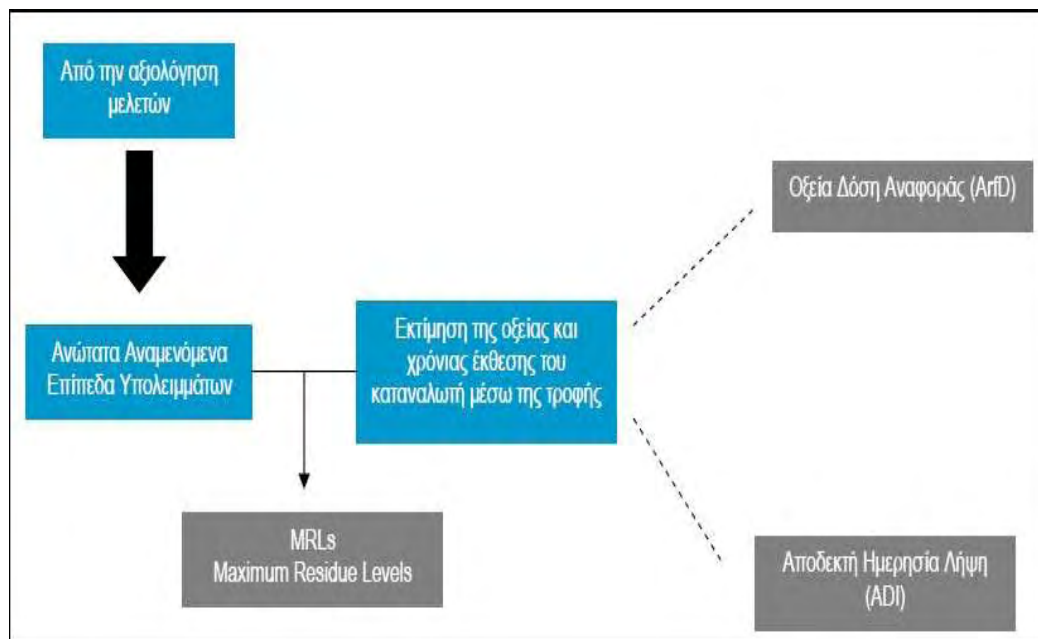
Το **MRL** εκφράζεται σε mg δραστικής ουσίας ανά kg βάρους φυτικού προϊόντος και αναφέρεται πάντα σε συγκεκριμένο ζευγάρι ουσίας και φυτικού προϊόντος. Συνδέεται με τη διαδικασία έγκρισης κυκλοφορίας των φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε ευρωπαϊκό και σε εθνικό επίπεδο και ορίζεται είτε σε ευρωπαϊκό επίπεδο, οπότε ισχύει υποχρεωτικά για όλα τα Κράτη Μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ε.Ε.), είτε σε επίπεδο ενός Κράτους Μέλους και ισχύει για τις συναλλαγές του συγκεκριμένου Κράτους Μέλους με όλες τις υπόλοιπες χώρες

Το **MRL** προσδιορίζεται χωριστά για κάθε δραστική ουσία που περιέχεται στα φυτοπροστατευτικά προϊόντα για κάθε καλλιέργεια και πρακτικά ορίζει το ανώτατο επίπεδο υπολείμματος που και από νομικής άποψης βρίσκεται στα επιτρεπτά όρια. Στην πράξη, δηλαδή, χρησιμεύει σαν μηχανισμός ελέγχου για το αν το συγκεκριμένο φυτοπροστατευτικό προϊόν εφαρμόστηκε σύμφωνα με τις οδηγίες της ετικέτας και μέσα στα πλαίσια της Ορθής Γεωργικής Πρακτικής, π.χ. για να διερευνηθεί αν χρησιμοποιήθηκε η συνιστώμενη δόση, αν μεσολάβησε ο ενδεδειγμένος χρόνος από τον ψεκασμό μέχρι τη συγκομιδή κ.λ.π. Για να καθοριστεί το MRL σε προϊόντα φυτικής προέλευσης διεξάγονται μια σειρά πειραμάτων αγρού, από τα αποτελέσματα των οποίων καθορίζεται, με εργαστηριακή ανάλυση, το όριο υπολείμματος μίας ουσίας στην

καλλιέργεια, στην οποία εφαρμόστηκε το υπό έλεγχο φ. π., με βάση τη «χειρότερη» Ορθή Γεωργική Πρακτική (worst case scenario), δηλαδή εφαρμόζοντας τη μεγαλύτερη δόση φ.π., τους περισσότερους ψεκασμούς και τη συντομότερη, χρονικά, τελευταία επέμβαση πριν τη συγκομιδή.

Η τιμή **MRL** που προκύπτει από τα πειράματα αγρού, για να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση του βαθμού έκθεσης των καταναλωτών, συνδυάζεται με την ημερήσια διατροφική κατανάλωση του συγκεκριμένου προϊόντος φυτικής προέλευσης, σε ευρωπαϊκό ή εθνικό επίπεδο, ανάλογα με τη διαθεσιμότητα των στοιχείων για ενήλικες, νήπια και παιδιά (g φυτικού προϊόντος ανά ημέρα) και με συγκεκριμένα μαθηματικά διατροφικά μοντέλα.

Συγκεκριμένα, η θεωρητική ημερήσια λήψη συγκρίνεται με την Ημερήσια Αποδεκτή Λήψη τροφής (Acceptable Daily Intake ή ADI) που προκύπτει από την αξιολόγηση της χρόνιας τοξικολογικής έκθεσης του ανθρώπου στη συγκεκριμένη ουσία και εκφράζεται σε mg ουσίας ανά kg βάρους σώματος ανθρώπου, αλλά και την Οξεία Δόση Αναφοράς (Acute Reference Dose ή ARfD) που προκύπτει από την αξιολόγηση της βραχυπρόθεσμης τοξικολογικής έκθεσης του ανθρώπου στη συγκεκριμένη ουσία και εκφράζεται σε mg ουσίας ανά kg βάρους σώματος ανθρώπου/ημέρα. Εφόσον τα αποτελέσματα από τη χρήση των μαθηματικών διατροφικών μοντέλων είναι μικρότερα αριθμητικά από το όριο της Ημερήσιας Αποδεκτής Λήψης τροφής και της Οξείας Δόσης Αναφοράς (εφ' όσον έχει καθοριστεί), τότε αυτά ορίζονται ως MRLs. (Εικόνα 1 & 2)

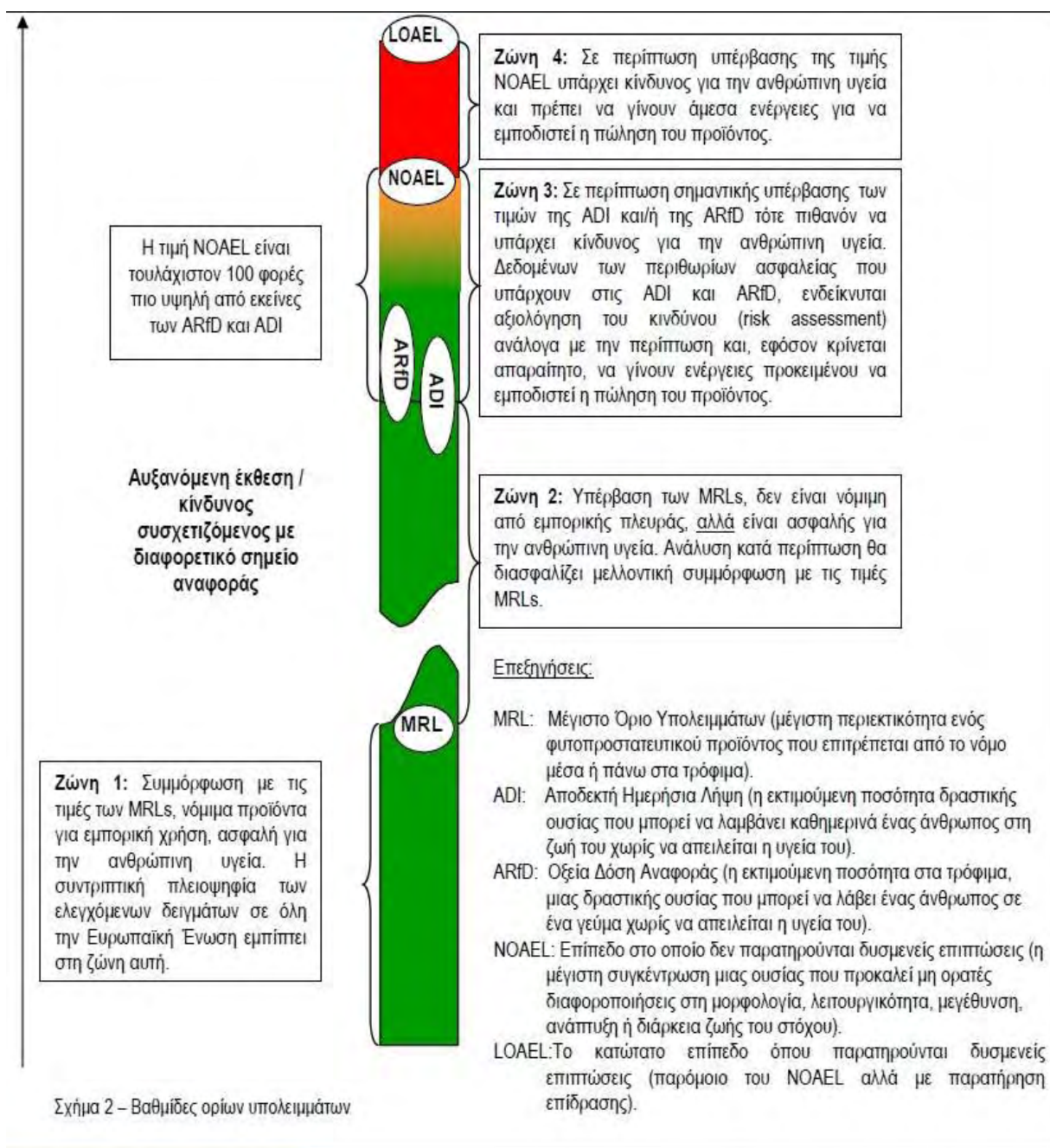


Εικόνα 1. Τρόπος καθορισμού MRL. (Πηγή: Ε.Σ.Υ.Φ)

Το MRL δεν αποτελεί τοξικολογική παράμετρο της υπό έλεγχο ουσίας. Αντιθέτως, η ύπαρξη του εξασφαλίζει την υγεία των καταναλωτών από τη χρήση φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Το MRL ορίζεται με στόχο τη διευκόλυνση του εμπορίου μεταξύ των Κρατών Μελών της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ε.Ε.), καθώς και μεταξύ Ε.Ε. και Τρίτων Χωρών. Το νομικό πλαίσιο που καλύπτει τα MRLs στην Ευρωπαϊκή Ένωση διέπεται από μεγάλο αριθμό νομοθετικών πράξεων, Κανονισμών, Αποφάσεων, Οδηγιών και Συστάσεων.

Όλες οι Οδηγίες της Ε.Ε. για να ισχύσουν σε ένα κράτος μέλος πρέπει πρώτα να ενσωματωθούν στην Εθνική νομοθεσία. Εφόσον η Οδηγία έχει ενσωματωθεί στην εθνική νομοθεσία, συνεπάγεται ότι με την έναρξη ισχύος της Οδηγίας τα υπολείμματα δεν πρέπει να ξεπερνούν τις τιμές που ορίζει η συγκεκριμένη Οδηγία.

Ευρωπαϊκά MRLs έχουν ορισθεί για σχεδόν 350 -400 δραστικές ουσίες από τις 1.000 περίπου που υπάρχουν στην Ε.Ε., συμπεριλαμβανομένων των δραστικών ουσιών που ναι μεν έχουν αποσυρθεί από την Ε.Ε., κυκλοφορούν όμως σε τρίτες χώρες από όπου εισάγονται γεωργικά προϊόντα. (Ε.Σ.Υ.Φ.- Οδηγός για τα Υπολείμματα Φ.Π. στα προϊόντα Φυτικής προέλευσης)



Εικόνα 2. Βαθμίδες ορίων υπολειμμάτων. (Πηγή :Ε.Σ.Υ.Φ.)

2.2.2 Επιδράσεις των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στο περιβάλλον

Η εφαρμογή φυτοφαρμάκων μπορεί μεν να αυξάνει τη γεωργική παραγωγή, ταυτόχρονα όμως μπορεί να προκαλέσει και υποβάθμιση του περιβάλλοντος. Μετά την εφαρμογή

των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στα φυτά ή το έδαφος, ακολουθεί μια σειρά φυσικών, χημικών και βιολογικών διαδικασιών όπως:

- Ριζική πρόσληψη από τα φυτά
- Μικροβιακή διάσπαση
- Ριζική διάσπαση
- Έκπλυση
- Χημική διάσπαση(υδρόλυση, οξείδωση, αναγωγή)
- Προσρόφηση (από τα οργανικά και ανόργανα κολλοειδή του εδάφους)
- Επιφανειακή απώλεια
- Σχηματισμός νεφελωμάτων
- Πτητικοποίηση
- Φωτοχημική διάσπαση

Από τα παράγωγα των φυτοφαρμάκων ρυπαίνεται το έδαφος και τα υδάτινα συστήματα και λόγω της βιοσυσώρευσής τους αυτά συγκεντρώνονται αθροιστικά στα τρόφιμα και στο λιπώδη ιστό του ανθρώπινου σώματος. Από την απελευθέρωση των πτητικών φ.π. υποβαθμίζεται η ατμόσφαιρα, ενώ συγχρόνως αυτά μεταφέρονται με τον αέρα και σε γειτονικές περιοχές. Όσον αφορά την συσώρευση των φ.π. στο φυσικό περιβάλλον αυτή εξαρτάται από παράγοντες, όπως:

- ✓ η βιοαποικοδόμησή τους,
- ✓ η χημική διάσπαση και η ευαισθησία στις φωτοχημικές αντιδράσεις
- ✓ και η ικανότητα να συνδέονται με οργανικές ή μεταλλικές ενώσεις του εδάφους.

Ο πλέον χαρακτηριστικός εκπρόσωπος των οργανοχλωριούχων εντομοκτόνων, το DDT και μεταβολίτες του, όπως το DDE, εντοπίζονται ακόμη στους ιστούς και τις εκκρίσεις ζωντανών οργανισμών, δεκαετίες μετά την απαγόρευση του DDT. Το DDE με χρόνο ημιζωής να υπερβαίνει τα 50 χρόνια, ξεπερνώντας στη βιοπύκνωση κατά πολύ την πρόδρομη του ουσία το DDT, που έχει χρόνο ημιζωής περίπου 16 χρόνια. Ταυτόχρονα όμως η μη χρήση του DDT σε Ασία και Αφρική οδήγησε σε αύξηση των θανάτων του ανθρώπινου πληθυσμού από τη νόσο ελονοσία (malaria), λόγω της μη αποτελεσματικής καταπολέμησης κουνουπιών

Η αλόγιστη χρήση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων έχει αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον και στα τελικά προϊόντα που είναι :

- η μείωση της γονιμότητάς του εδάφους,
- η ανάπτυξη ανθεκτικών πληθυσμών παθογόνων και εντόμων
- η ανάπτυξη ζιζανίων με αποτέλεσμα την υπερκατανάλωση φυτοφαρμάκων,
- ο περιορισμός της βιοποικιλότητας μέσω της καταστροφής πληθυσμών ωφέλιμων ειδών (πχ μέλισσες), κυρίως από τα μη εκλεκτικά φυτοφάρμακα και διαταραχή της οικολογικής αλυσίδας
- η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων υπολειμμάτων στα διάφορα στάδια της τροφικής αλυσίδας.
- Με τη δημιουργία ψεκαστικού νέφους που μπορεί να μεταφερθεί από την περιοχή ψεκασμού σε γειτονικές ή μακρινές αποστάσεις,
- Με εφαρμογή ψεκασμών λίγο χρόνο πριν τη συγκομιδή, οπότε τα φυτοφάρμακα περνούν αδιάσπαστα στη διατροφική αλυσίδα, με αυξημένη παρουσία υπολειμμάτων στα προϊόντα
- Με εφαρμογή υψηλών και συχνών δόσεων φυτοφαρμάκων που οδηγούν σε αυξημένη παρουσία υπολειμμάτων στα προϊόντα.

Επιπλέον το έδαφος γίνεται αποδέκτης των ρύπων που απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα κατά τη χρήση φ.π., οι οποίοι μεταφέρονται σε αυτό με τις βροχές, για να καταλήξουν τελικά στους υδατικούς αποδέκτες. Επίσης, μεταφερόμενα μέσω των ανέμων έχουν βρεθεί υπολείμματα φ.π. σε μέρη όπου δεν έχουν ποτέ εφαρμοστεί, όπως στην Ανταρκτική και στα Βραχώδη Όρη

Εκτός όμως από τις βλαπτικές επιδράσεις στο περιβάλλον τα φ.π. είχαν και έχουν οφέλη για το περιβάλλον:

- Με τη χρήση των ζιζανιοκτόνων αποτρέπεται το μηχανικό σκάψιμο που καταστρέφει τη δομή του εδάφους και επιτείνει τη διάβρωση.
- Με τη χρήση των φ.π. μειώνεται από τα φυτά, λόγω μικρότερου stress, η παραγωγή ενδογενών φυτοπροστατευτικών ουσιών, που μπορεί να είναι τοξικές.
- Χωρίς την παρουσία φ.π. η παραγωγικότητα ανά μονάδα επιφάνειας μειώνεται και θα υπάρχει ανάγκη εκχέρσωσης δασών και μεγάλων εκτάσεων για απόδοσή τους στην καλλιέργεια. (Ντέμος, 2014)

2.2.3 Υπολείμματα φυτοπροστατευτικών προϊόντων στα τρόφιμα

Συνέπεια της επιβαρυντικής δράσης των φ.π. στο περιβάλλον είναι και η παρουσία υπολειμμάτων φ.π. στα τρόφιμα φυτικής και ζωικής προέλευσης, που έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση δυνητικών κινδύνων για την ανθρώπινη υγεία μέσω μηχανισμών υποξείας και χρόνιας τοξικότητας. Ίχνη γεωργικών φαρμάκων μπορεί να βρεθούν σε φρούτα, λαχανικά ή στις ζωοτροφές και η λήψη τους από τον άνθρωπο γίνεται είτε με απευθείας κατανάλωση κάποιου τροφίμου ή μέσω των τροφικών αλυσίδων με το φαινόμενο της βιολογικής μεγέθυνσης.

Τα υπολείμματα φ.π. στα τρόφιμα είναι δυνατό με μηχανισμούς οξείας ή χρόνιας τοξικότητας να επάγουν αθροιστικές ή συνεργιστικές δράσεις στα οιστρογόνα, επηρεάζοντας έτσι τις ενδοκρινικές λειτουργίες σε πολλά είδη και στον άνθρωπο, ενώ έχουν ενοχοποιηθεί και για μεταλλαξιγένεση, καρκινογένεση και ανοσολογικές διαταραχές.

2.2.4 Επίδραση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στην ανθρώπινη υγεία

Τα περισσότερα γεωργικά φάρμακα είναι από πάρα πολύ τοξικά μέχρι απλώς επικίνδυνα για τον άνθρωπο. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την όλο και διευρυνόμενη χρήση τους τα καθιστά μία από τις πιο επικίνδυνες ομάδες ουσιών για την ανθρώπινη υγεία.

Οι κίνδυνοι που εμφανίζουν τα γεωργικά φάρμακα για τον άνθρωπο είναι παρόμοιοι με εκείνους για τα υπόλοιπα θερμόαιμα ζώα. Έτσι οι τοξικολογικοί κίνδυνοι για τον άνθρωπο που είναι γνωστοί για κάθε δραστική ουσία είναι το αποτέλεσμα πειραματισμού πάνω σε θερμόαιμα πειραματόζωα (ινδικά χοιρίδια, ποντίκια, κουνέλια, κ.α.) και αντίστροφα, ό,τι είναι γνωστό σχετικά με την τοξικολογία μιας δραστικής ουσίας για τον άνθρωπο έχει ισχύ και στα άλλα θερμόαιμα ζώα.

Όπως και στα ζωικά παράσιτα, γεωργικά φάρμακα μπορούν να διεισδύσουν στο ανθρώπινο σώμα από το στόμα, το δέρμα και με την αναπνοή. Έτσι διακρίνουμε τις

αντίστοιχες τοξικότητες, δερματική και αναπνευστική. Ανάλογα με το χρονικό διάστημα για το οποίο εισέρχεται ο τοξικός παράγοντας μέσα στον οργανισμό διακρίνουμε:

- Την οξεία τοξικότητα που αφορά τις συνέπειες της χορήγησης του τοξικού παράγοντα μία φορά ή πολλές φορές μέσα σε ένα 24ώρο.
- Την υποξεία ή ημιχρόνια τοξικότητα που αφορά τις λειτουργικές ή και ανατομικές αλλοιώσεις που εμφανίζονται σ' ένα οργανισμό μετά από χορήγηση σ' αυτόν τοξικού παράγοντα για διάστημα από ολίγες ημέρες μέχρι και ένα έτος.
- Τη χρόνια τοξικότητα που αφορά μακροχρόνια χορήγηση του τοξικού παράγοντα σε πολύ μικρές δόσεις, ακίνδυνες από πλευράς οξείας και υποξείας τοξικότητας, που όμως προκαλούν λανθάνουσα δηλητηρίαση του οργανισμού, η οποία εκδηλώνεται με αλλοιώσεις στα κύτταρα, τους ιστούς και το μεταβολισμό γενικότερα.

Η οξεία και υποξεία τοξικότητα, εκτός από εγκληματικές ή ηθελημένες ενέργειες (αυτοκτονίες), αφορά έκθεση στα φυτοφάρμακα είτε εξαιτίας επαγγελματικής απασχόλησης (παρασκευαστές φυτοφαρμάκων, γεωργοί), είτε από ατύχημα. Η χρόνια τοξικότητα αφορά το σύνολο του πληθυσμού και έχει άμεση σχέση με την κατανάλωση προϊόντων στην παραγωγική διαδικασία των οποίων έχουν χρησιμοποιηθεί φυτοφάρμακα.

Στην Ελλάδα κάθε χρόνο αναφέρονται περίπου 1.500 περιστατικά δηλητηριάσεων με φυτοφάρμακα μόνο στα νοσοκομεία της Αθήνας και της Θεσσαλονίκης, από τα οποία τα 50 είναι θανατηφόρα. Τα συχνότερα υπεύθυνα φυτοφάρμακα είναι τα οργανοφωσφορικά, όπως το παραθείο, και το ζιζανιοκτόνο paraquat. (Αγγελή, 2003.)

Η χρόνια τοξικότητα των φ.π. αφορά τόσο γεωργούς ή εργαζόμενους σε βιομηχανίες παραγωγής φυτοφαρμάκων (Kirkhorn and Schenker, 2002) όσο και καταναλωτές που εκτίθενται σε υπολείμματα φυτοφαρμάκων στα τρόφιμα. Είναι πιθανός μεταλλαξιογόνος, καρκινογόνος και τερατογόνος παράγοντας σε συνεργική δράση με άλλους παράγοντες κινδύνου όπως οι περιβαλλοντικοί ρύποι, η διατροφή, το κάπνισμα, η κατανάλωση οινοπνευματωδών ή καφέ και παράγοντες του ατομικού ή οικογενειακού ιατρικού ιστορικού. Αρκετές μελέτες έχουν ασχοληθεί με τη χρόνια επίδραση των φυτοφαρμάκων στην υγεία των αγροτών, στην υγεία της κοινότητας και στην εμφάνιση

νευρολογικών τοξικών εκδηλώσεων (Kaufmann, 2003). Ενώ ο μηχανισμός της οξείας τοξικότητας είναι καλά μελετημένος, οι μηχανισμοί τοξικότητας στη χρόνια έκθεση στα φυτοφάρμακα είναι θολοί (Alavanja et al., 2004).

2.3 Προσδιορισμός υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων

2.3.1. Έλεγχος γεωργικών προϊόντων για προσδιορισμό υπολειμμάτων και δειγματοληψία

Η ανάλυση υπολειμμάτων πολλαπλών δραστικών ουσιών – φ.π. αποτελεί πάγια υποχρέωση πολλών δημόσιων φορέων, εργαστηρίων ελέγχου τροφίμων και της βιομηχανίας των τροφίμων. Κάθε χρόνο χιλιάδες δείγματα τροφίμων αναλύονται για την παρουσία υπολειμμάτων φ.π. ώστε να εξασφαλιστεί ότι είναι ασφαλή προς κατανάλωση. Ο τομέας της ανάλυσης των υπολειμμάτων των φ.π. απαιτεί μεθόδους πολυδύναμες και οικονομικές. Η εξέλιξη της τεχνολογίας στον τομέα αυτό, κατά τα τελευταία είκοσι χρόνια προσφέρει νέα εργαλεία τα οποία προσδίδουν εναλλακτικούς τρόπους προσδιορισμού των αναλυτών και μεγαλύτερο επίπεδο αξιοπιστίας στα αποτελέσματα των αναλύσεων αυτών.

Η καλύτερη γνώση της τοξικότητας των διαφόρων ουσιών και οι πιέσεις των καταναλωτών και των οικολογικών οργανώσεων προς τις κυβερνήσεις των ανεπτυγμένων χωρών και τους αρμόδιους φορείς ελέγχου, οδήγησαν στην υποστήριξη της έρευνας με στόχο την ανάπτυξη των αναλυτικών δυνατοτήτων και τη μείωση των ορίων προσδιορισμού των παρασιτοκτόνων σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα από ότι τα παλαιότερα. Τα τελευταία χρόνια με την ανάπτυξη της συζευγμένης χρωματογραφίας με φασματομετρία μάζας (GC-MS ή LC-MS) έχουν αυξηθεί εντυπωσιακά οι δυνατότητες των πολυδύναμων μεθόδων, τόσο στον αριθμό των μορίων όσο και στην ταυτοποίηση τους, ώστε να αναφέρονται στη βιβλιογραφία μέθοδοι για 500 μόρια παρασιτοκτόνων (Alder et al., 2006).

Οι έλεγχοι και τα πιστοποιητικά ελέγχου υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων έχουν ισχύ μόνον όσον αφορά στα υπολείμματα των δραστικών ουσιών και μεταβολιτών, που η

χρησιμοποιούμενη μέθοδος αναφέρει ότι είναι δυνατόν να προσδιοριστούν με την εφαρμογή της.

Διακρίνουμε δύο κατηγορίες όσον αφορά τις μεθόδους ανίχνευσης και προσδιορισμού των υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών ουσιών:

- **τις πολυπολειμματικές**, όπου ανιχνεύονται πολλές δραστικές ουσίες ταυτόχρονα και
- **τις μονοπολειμματικές ή εξειδικευμένες**, όπου προσδιορίζεται μία μόνο φυτοπροστατευτική ουσία. Για τις ουσίες που δεν είναι δυνατόν να προσδιοριστούν με κάποια πολυδύναμη μέθοδο, απαιτείται η χρήση **εξειδικευμένων ή μονοπολειμματικών μεθόδων** που είναι τόσες, όσες και τα φάρμακα που προσδιορίζουν.

Οι έλεγχοι και τα πιστοποιητικά ελέγχου υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων έχουν ισχύ μόνον όσο αφορά τα υπολείμματα που είναι δυνατόν να προσδιοριστούν με τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε. Ως διαδικασία η μέθοδος προσδιορισμού υπολειμμάτων ξεκινάει μετά την ορθή δειγματοληψία, με την προετοιμασία των δειγμάτων, την ομογενοποίηση, την εκχύλιση, τον καθορισμό και την ανάλυση, την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων και τη διασφάλιση ποιότητας των αναλυτικών μετρήσεων.

2.3.2. Επιλογή αναλυτικής μεθόδου

Ο έλεγχος των γεωργικών προϊόντων για την ύπαρξη υπολειμμάτων φ.π. απαιτεί την ύπαρξη κατάλληλων εργαστηρίων εξειδικευμένων στη χημική ανάλυση ανίχνευσης και προσδιορισμού υπολειμμάτων φ.π. στα τρόφιμα, την ύπαρξη εξειδικευμένου επιστημονικού και τεχνικού προσωπικού και τέλος, την επιλογή της κατάλληλης αναλυτικής μεθόδου προσδιορισμού υπολειμμάτων.

Για την επιλογή αυτή λαμβάνεται υπόψη:

- Η διεθνής βιβλιογραφία, δηλαδή οι μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί στο συγκεκριμένο αντικείμενο.
- Η δυνατότητα που παρέχει η μέθοδος για ταυτόχρονο προσδιορισμό περισσότερων της μιας ουσιών.

- Η ικανότητα της μεθόδου για προσδιορισμό ουσιών σε συγκεντρώσεις μικρότερες από το ανώτατο επιτρεπτό όριο (MRL).
- Η ικανότητα προσαρμογής της μεθόδου σε ένα μέσο εργαστήριο ανάλυσης υπολειμμάτων εφοδιασμένο με όργανα ρουτίνας.
- Ο σκοπός της ανάλυσης, αν δηλαδή η ανάλυση γίνεται για έλεγχο, έρευνα, επιβολή κυρώσεων κ.α. καθώς και οι απαιτήσεις για ταχύτητα ή ακρίβεια

Παρόλα αυτά όμως σε κάθε στάδιο της αναλυτικής μεθόδου υπάρχει ο κίνδυνος για πιθανό σφάλμα. Τα σφάλματα συχνά προέρχονται από παράγοντες όπως η άγνοια, λάθη, κακή επιστημονική κρίση. Για την αποφυγή τέτοιων σφαλμάτων, παράλληλα με την ανάλυση του κυρίως δείγματος αναλύονται και:

- Το τυφλό δείγμα αντιδραστηρίων (reagent blank), που περιέχει μόνο τους διαλύτες και τα αντιδραστήρια.
- Τα δείγματα του μάρτυρα (control sample), δηλαδή δείγμα χωρίς ίχνος από το φ.π. που εξετάζεται.
- Τα φορτισμένα δείγματα (spiked samples) που είναι δείγματα «μάρτυρα» τεχνητά φορτισμένα με τη δραστική ουσία που εξετάζουμε (Council Directive 94/43 EC).

Για να χρησιμοποιηθεί μια αναλυτική μέθοδος προσδιορισμού υπολειμμάτων από το εργαστήριο υπολειμμάτων, ακόμα και αν αυτή χρησιμοποιείται ευρέως, πρέπει πρώτα να ελεγχθεί για μια σειρά από παράγοντες που καθορίζουν την αξιοπιστία της και οι οποίοι είναι:

1. **η ορθότητα** (accuracy),
2. **η ακρίβεια** (precision),
3. **το όριο ανίχνευσης** (limit of detection),
4. **το όριο προσδιορισμού** (limit of determination),
5. **η ευαισθησία** (sensitivity),
6. **η εκλεκτικότητα** (selectivity),
7. **η ειδικότητα** (specificity).

Αναλυτικότερα ελέγχουμε:

1. **Την ορθότητα (accuracy)**, η οποία συνήθως ελέγχεται με πειράματα ανάκτησης αναλύοντας δείγματα που έχουν εμβολιαστεί με τη δραστική ουσία (εμβολιασμένα ή

φορτισμένα δείγματα). Γνωστή ποσότητα του υπό μελέτη Φ.Π. προστίθεται σε ένα αλεσμένο δείγμα μάρτυρα ,το δείγμα αναλύεται με την υπό δοκιμή μέθοδο και προσδιορίζεται η συγκέντρωση των υπολειμμάτων που περιέχονται σε αυτό. Ποσότητα της δραστικής ουσίας που θα προσδιοριστεί συγκρίνεται με την ποσότητα της δραστικής ουσίας που έχει προστεθεί και εκφράζεται ως ποσοστό %. Ποσοστό ανάκτησης 100% είναι η ιδανική περίπτωση, όμως αυτό δεν είναι πάντα δυνατόν. Τα αποδεκτά εύρη ανάκτησης για αναλύσεις υπολειμμάτων, σύμφωνα με τις Οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης (SANCO/10232/2006), κυμαίνονται από 70% έως 110%. Για ορισμένες δύσκολες περιπτώσεις μπορεί να γίνουν αποδεκτές ανακτήσεις της τάξεως 60-140%.

2. **Την ακρίβεια (precision)** των αποτελεσμάτων, που εκφράζεται με την επαναληψιμότητα (repeatability) και την αναπαραγωγιμότητα (reproducibility). Επαναληψιμότητα είναι η δυνατότητα της μεθόδου να επιτυγχάνονται επαναλήψιμα αποτελέσματα από τον ίδιο τον αναλυτή κάτω από τις ίδιες συνθήκες. Για τον έλεγχο της επαναληψιμότητας πρέπει να γίνουν τουλάχιστον 3-5 ίδιες επαναλήψεις των πειραμάτων ανάκτησης. Η επαναληψιμότητα εκτιμάται με την % σχετική τυπική απόκλιση (RSD). Αναπαραγωγιμότητα είναι η ικανότητα της αναπαραγωγής των αποτελεσμάτων από άλλους αναλυτές στο ίδιο εργαστήριο σε μεγάλο χρονικό διάστημα (1-3 εβδομάδες) ή και από άλλα ανεξάρτητα εργαστήρια. Εκτιμάται με την % σχετική τυπική απόκλιση (RSD) των αποτελεσμάτων είτε με αναλύσεις εμβολιασμένων δειγμάτων ή και με επαναλήψεις αναλύσεων πραγματικών δειγμάτων.

3. **Το όριο ανίχνευσης (Limit of Detection, LOD)**, δηλαδή την ελάχιστη συγκέντρωση στο δείγμα που μπορεί να ανιχνευθεί ποιοτικά με την εν χρήσει μέθοδο. Εάν ο αναλυτής δεν έχει χρωματογραφική απόκριση για κάποια δραστική ουσία σε αναλυόμενο δείγμα, αυτό δε σημαίνει ότι το δείγμα δεν περιέχει καθόλου την εν λόγω δραστική ουσία, αλλά ότι αυτή μπορεί να βρίσκεται σε συγκέντρωση που να μην είναι δυνατή η ανίχνευσή της με τη συγκεκριμένη αναλυτική μεθοδολογία. Επομένως δε χρησιμοποιούμε ποτέ τον όρο «μηδέν υπολείμματα», αλλά τον όρο «μη ανιχνεύσιμα υπολείμματα». Πρακτικά, θεωρούμε ως όριο ανίχνευσης την ποσότητα του συστατικού που μας δίνει σήμα τριπλάσιο από το θόρυβο του χρωματογραφικού σήματος.

4. **Το όριο προσδιορισμού** (Limit of Quantitation, LOQ), που είναι το όριο πάνω από το οποίο μπορεί να επιτευχθεί ποσοτική μέτρηση με ικανοποιητικό βαθμό αξιοπιστίας. Πρακτικά, θεωρούμε ως όριο ανίχνευσης την ποσότητα του συστατικού που μας δίνει σήμα δεκαπλάσιο από το θόρυβο του χρωματογραφικού σήματος.
5. **Την ευαισθησία** της μεθόδου που είναι η κλίση της συνάρτησης βαθμονόμησης, δηλαδή είναι η μεταβολή στην απόκριση του οργάνου και η οποία αντιστοιχεί σε μια αλλαγή στη συγκέντρωση του αναλύτη. Καθώς αυτό είναι συνήθως αυθαίρετο και ανάλογο με τις ρυθμίσεις του οργάνου, η ευαισθησία δεν είναι χρήσιμη για την επικύρωση. Η ευαισθησία μπορεί να φανεί χρήσιμη στις διαδικασίες διασφάλισης της ποιότητας, για τον έλεγχο της σωστής λειτουργίας ενός οργάνου. [Eurachem 1998, ISO 19011:2011]
- 6&7 **Την εκλεκτικότητα και την ειδικότητα** που είναι τα μέτρα που αξιολογούν την αξιοπιστία των μετρήσεων με την παρουσία των παρεμβολών. Η εκλεκτικότητα είναι ο βαθμός στον οποίο μια μέθοδος μπορεί να πολιτικοποιήσει την αναλυόμενη ουσία με ακρίβεια, άσχετα από την παρουσία άλλων ουσιών στο δείγμα, ενώ η ειδικότητα αναφέρεται στην ακριβή ποσοτικοποίηση πολλών ενώσεων στο δείγμα με την ταυτόχρονη παρουσία άλλων ενώσεων. Ιδανικά η εκλεκτικότητα θα πρέπει να αξιολογείται για κάθε σημαντικό παράγοντα, η παρουσία του οποίου πιθανόν να παρεμποδίζει την μέτρηση της ουσίας αυτής.
- Η ειδικότητα γενικά θεωρείται ότι αποτελεί το 100% της εκλεκτικότητας, συνεπώς σημαίνει πλήρη εκλεκτικότητα. [Eurachem 1998, ISO 2002]

Η ανάλυση για την ανίχνευση, ταυτοποίηση και τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων 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. (Δελγιαννακης κ.α., 2010).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΜΕΤΑΣΥΛΛΕΚΤΙΚΕΣ ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ

3.1- Γενικά

Τα νωπά οπωροκηπευτικά προϊόντα συνεχίζουν και μετά την αποκοπή τους από το μητρικό φυτό να αποτελούν ζώντες οργανισμούς που αναπνέουν. Επειδή χαρακτηρίζονται από εποχικότητα και υψηλή φθαρτότητα, επιβάλλεται οι ιστοί τους να διατηρούνται σε υγιή κατάσταση μέχρις ότου καταναλωθούν.

Τα οπωροκηπευτικά λόγω της υψηλής ευπάθειας τους απαιτούν κατάλληλες μετασυλλεκτικές μεταχειρίσεις. Οι ποσοτικές απώλειες και η υποβάθμιση της ποιότητας τους μετασυλλεκτικά οφείλονται κυρίως σε:

1. μηχανικά αίτια (τραυματισμοί κατά τη συγκομιδή, συντήρηση, τυποποίηση, συσκευασία),
2. αφυδάτωση,
3. παρουσία αιθυλενίου στους θαλάμους συντήρησης και
4. μετασυλλεκτικές ασθένειες.

Ωστόσο οι απώλειες των κηπευτικών μετασυλλεκτικά διαφέρουν πολύ, ανάλογα με:

1. Την τοποθεσία και τις κλιματολογικές συνθήκες.
2. Την τεχνική της καλλιέργειας και την ποιότητα κατά τη συγκομιδή.
3. Την εμπειρία του παραγωγού και του προσωπικού που λαμβάνει μέρος στους μετασυλλεκτικούς χειρισμούς.
4. Τη μετασυλλεκτική τεχνολογία που εφαρμόζεται.
5. Την απόσταση από την αγορά, τη διάρκεια της αποθήκευσης και της εμπορίας.

Οι απώλειες μετά τη συγκομιδή στις μεν αναπτυγμένες χώρες κυμαίνονται από 5-25% ενώ στις αναπτυσσόμενες είναι μεταξύ 20-50%.

Η μετασυλλεκτική τεχνολογία αφορά κυρίως στην αποθήκευση, στο χειρισμό και στο εμπόριο φυτικών προϊόντων. Ξεκινά από τη στιγμή της συγκομιδής και συνεχίζεται μέχρι το στάδιο της κατανάλωσης ή βιομηχανοποίησης, ενώ **η μετασυλλεκτική**

φυσιολογία αφορά στο μεταβολισμό των φυτικών ιστών και οργάνων μετά τη συγκομιδή.

Ο βασικός σκοπός της μετασυλλεκτικής μεταχείρισης είναι να καθυστερήσει τη γήρανση, ώστε το προϊόν να φτάσει στον καταναλωτή στην καλύτερη δυνατή κατάσταση και να διατεθεί με την καλύτερη δυνατή εμφάνιση. Για την ελαχιστοποίηση των απωλειών των αναλώσιμων γεωργικών προϊόντων απαιτείται η εφαρμογή της κατάλληλης μετασυλλεκτικής τεχνολογίας, δηλαδή:

1. Η διατήρηση της φυσικής και φυσιολογικής δομής του προϊόντος.
2. Η διαμόρφωση του κατάλληλου περιβάλλοντος αποθήκευσης για το προϊόν.
3. Η διαλογή των προϊόντων για αποθήκευση, ανάλογα με την ωριμότητα και την ποιότητά τους.

Η επιτυχία της μετασυλλεκτικής τεχνολογίας στηρίζεται στον έλεγχο των παραγόντων που επιδρούν αρνητικά στη μετασυλλεκτική ζωή του προϊόντος και στην καθυστέρηση του ρυθμού της γήρανσης.

Οι παράγοντες αυτοί περιλαμβάνουν:

1. πίεση από φυσικούς παράγοντες
2. φυσιολογικές αλλαγές
3. ασθένειες και εχθρούς

Ενώ οι απώλειες προκαλούνται από οποιονδήποτε ατομικό παράγοντα, στην πράξη προκύπτουν από συνδυασμό δύο ή περισσότερων παραγόντων (Βασιλακάκης, 2010).

3.2-Τρόποι συντήρησης

Έχει αναπτυχθεί ένας σημαντικός αριθμός τεχνολογιών συντήρησης που βασίστηκαν είτε σε παλαιότερες εμπειρικές μεθόδους, είτε στη σύγχρονη ανάπτυξη της επιστήμης που οδήγησε στη γνώση των παραγόντων που οδηγούν στην αλλοίωση των τροφίμων. Όλες όμως οι τεχνολογίες αποβλέπουν στο να ελέγξουν τη δράση ενός ή περισσότερων από τα αίτια αλλοίωσης που αναφέρθηκαν προηγουμένως.

Οι τεχνολογίες αυτές μπορεί να αποτελούν αυτοτελείς διαδικασίες ή επιμέρους διαδικασίες. Στη δεύτερη περίπτωση μπορεί να χρησιμοποιείται ένας συνδυασμός τεχνολογιών συντήρησης και μεταποίησης για να καταλήξουμε στο προϊόν που θα

διατεθεί στον καταναλωτή. Παρακάτω θα δούμε δυο εξ' αυτών, την ψύξη και την χρήση τροποποιημένης ατμόσφαιρας όζοντος.

3.2.1 - Ψύξη

Η συντήρηση ενός τροφίμου σε θερμοκρασία χαμηλότερη των 15° C και ψηλότερη του σημείου έναρξης της κατάψυξης καλείται συντήρηση με ψύξη. Η αύξηση του χρόνου ζωής του τροφίμου μέσω της ψύξης οφείλεται στην επιβράδυνση του ρυθμού ανάπτυξης και δράσης των μικροοργανισμών όσο μειώνεται η θερμοκρασία ,καθώς και στην επιβράδυνση των μεταβολικών δραστηριοτήτων των φυτικών και ζωικών ιστών, των ενζυμικών δράσεων και των χημικών δράσεων που οδηγούν σε αλλοιώσεις, όπως οξειδώσεις κ.λ.π.

Ο χρόνος συντήρησης υπό ψύξη είναι περιορισμένος και εξαρτάται από το τρόφιμο και από τη θερμοκρασία του ψυκτικού θαλάμου. Για να επιλεγεί η ευνοϊκότερη θερμοκρασία συντήρησης και να υπολογισθεί ο μέγιστος χρόνος συντήρησης πρέπει να είναι γνωστές οι μεταβολές που συμβαίνουν στο τρόφιμο κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης υπό ψύξη. Η μείωση της θερμοκρασίας των τροφίμων μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία αποθήκευσης δεν γίνεται μέσα στους ψυκτικούς θαλάμους για να αποφεύγονται οι διακυμάνσεις θερμοκρασίας των ήδη υπαρχόντων στο θάλαμο ψυγμένων τροφίμων, αλλά σε σταθμούς πρόψυξης ή σε ψυχόμενους προθαλάμους.

Η ψύξη (ή πρόψυξη) των τροφίμων γίνεται το ταχύτερο δυνατό μετά τη συγκομιδή ή την παραγωγή τους, ώστε να περιορισθεί στο ελάχιστο η υποβάθμισή τους. Η υποβάθμιση οφείλεται κυρίως στη μικροβιακή ανάπτυξη, η οποία οδηγεί σε γρήγορη αποσύνθεση, ιδιαίτερα τα ζωικά τρόφιμα και στη συνέχιση του κανονικού ρυθμού αναπνοής των φυτικών τροφίμων.

Τα φυτικά προϊόντα μετά τη συγκομιδή τους και κατά την αποθήκευση συνεχίζουν την αερόβια αναπνοή κατά την οποία συμβαίνει μεταβολισμός υδατανθράκων και οργανικών οξέων με κατανάλωση οξυγόνου και παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα, νερού, θερμότητας και μικρών ποσοτήτων οργανικών πτητικών και άλλων ουσιών. Ο αναπνευστικός ρυθμός διαφέρει πολύ μεταξύ των ειδών και μειώνεται με μείωση της

θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης του οξυγόνου και αύξηση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα. Κατά την αποθήκευση των φυτικών προϊόντων έχει βρεθεί ότι ταχύς ρυθμός αναπνοής συνδυάζεται με μικρή διάρκεια ζωής του προϊόντος. Η διατήρηση όμως ενός χαμηλού ρυθμού αναπνοής είναι απαραίτητη για τη διατήρηση δράσεων που σχετίζονται με τη ζωή των προϊόντων και τους φυσικούς προστατευτικούς μηχανισμούς έναντι της προσβολής των μικροοργανισμών.

Ο αναπνευστικός ρυθμός κατά την ανάπτυξη και ωρίμανση παρουσιάζει διαφορές, ιδιαίτερα στα φρούτα. Υπάρχουν φρούτα στα οποία ο αναπνευστικός ρυθμός παραμένει σχεδόν σταθερός από τη γονιμοποίηση έως την πλήρη ωρίμανση του καρπού, ενώ άλλα εμφανίζουν μία απότομη αύξηση του αναπνευστικού ρυθμού, η οποία καλείται κλιμακτήριος (climacteric), που ακολουθείται από ταχεία πτώση. Η κλιμακτήριος ακολουθεί την παραγωγή αιθυλενίου, το οποίο είναι μια πτητική φυτορμόνη. Τα φρούτα τα οποία εμφανίζουν κλιμακτήριο καλούνται κλιμακτηρικά και σε αυτά ανήκουν το αβοκάντο, το ακτινίδιο, το αχλάδι, το βερίκοκο, το δαμάσκηνο, το μήλο, η μπανάνα, το ροδάκινο, η τομάτα κ.ά., ενώ εκείνα που είναι μη κλιμακτηρικά είναι το αγγούρι, ο ανανάς, το γκρέιπφρουτ, το κεράσι, το λεμόνι, το πεπόνι, το σταφύλι, το σύκο, η φράουλα και το ρόδι. Τα λαχανικά δεν εμφανίζουν κλιμακτήριο, αλλά μία πολύ μικρή μείωση του ρυθμού αναπνοής, όπως και τα μη κλιμακτηρικά φρούτα, αν και ορισμένα εμφανίζουν μία πιο απότομη μείωση αμέσως μετά τη συγκομιδή. Το κλιμακτηρικό μέγιστο στις περισσότερες περιπτώσεις συμπίπτει με τη βέλτιστη ωρίμανση του φρούτου και η ταχεία πτώση του αναπνευστικού ρυθμού με την υπερωρίμανση. Επομένως τα κλιμακτηρικά φρούτα πρέπει να συλλέγονται στην αρχή της κλιμακτηρίου και να ωριμάζουν αργά υπό ψύξη. Η κύρια αιτία αλλοίωσης των περισσότερων τροφίμων κατά την ψύξη είναι η ανάπτυξη μικροοργανισμών.

(<http://www.chemeng.ntua.gr/courses/sbt/files/ΨΥΞΗ.pdf>).

3.2.2 – Τροποποιημένη ατμόσφαιρα όζοντος

3.2.2.1 –Γενικά

Το όζον βρίσκει εφαρμογή ως αέριο για την απολύμανση θαλάμων συντήρησης τροφίμων και εξοπλισμού στη βιομηχανία τροφίμων καθώς και για τη συντήρηση

φρούτων και λαχανικών σε θαλάμους ψυχρής συντήρησης, επιτυγχάνοντας τον περιορισμό των σήψεων συγχρόνως με την απομάκρυνση του αιθυλενίου. Είναι ένα μέσο φιλικό προς το περιβάλλον το οποίο δεν αφήνει υπολείμματα και η σύγχρονη τεχνολογία επιτρέπει την ασφαλή εφαρμογή του στη βιομηχανία των οπωροκηπευτικών. Όμως, όντας πολύ ισχυρό οξειδωτικό μέσο, το όζον είναι επικίνδυνο για τον άνθρωπο και μπορεί να προκαλέσει ανεπανόρθωτες βλάβες στο αναπνευστικό του σύστημα. Για το λόγο αυτό έχουν θεσπιστεί ανώτερα επιτρεπτά όρια έκθεσης των εργαζομένων στους χώρους εφαρμογής του, τα οποία θα πρέπει να τηρούνται αυστηρά και επιπλέον όπου εφαρμόζεται το όζον, θα πρέπει να εγκαθίστανται συστήματα ανίχνευσης και προειδοποίησης. (Βασιλακάκης κ.α., 2010)

3.2.2.2-Φυσικοχημικές ιδιότητες του όζοντος

Το όζον είναι αέριο ανοικτού κυανού χρώματος και απαντάται στα χαμηλότερα επίπεδα της στρατόσφαιρας (15 έως 30 km πάνω από την επιφάνεια της γης, -στιβάδα του όζοντος). Η οσμή του είναι χαρακτηριστική και γίνεται αντιληπτή από τον άνθρωπο όταν η ελάχιστη συγκέντρωση κυμαίνεται ανάμεσα σε 5 και 20 ppb (ανάλογα με την οσφρητική ικανότητα του ατόμου). Σχηματίζεται κυρίως από την αντίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) με το οξυγόνο σύμφωνα με την αντίδραση:



Η υπεριώδης ακτινοβολία διασπά το μοριακό O_2 σε δυο μονήρη O -, μερικά από αυτά αντιδρούν με το O_2 και έτσι σχηματίζεται το όζον (O_3). Το όζον σχηματίζεται επίσης στην ατμόσφαιρα από τις ηλεκτρικές εκκενώσεις κατά τη διάρκεια καταιγίδων. Ο καθαρός αέρας στην τροπόσφαιρα (σε ύψος μέχρι 15 km) περιέχει όζον σε συγκέντρωση μικρότερη των 40 ppb. Αυξημένα επίπεδα όζοντος μπορεί να εντοπιστούν στην τροπόσφαιρα (>40 ppb) τα οποία οφείλονται στη φωτοχημική ρύπανση και είναι ιδιαίτερα επικίνδυνα για την υγεία του ανθρώπου. Η οσμή του όζοντος στα όρια που γίνεται αισθητή μπορεί να θεωρηθεί έως και ευχάριστη, καθώς δίνει την αίσθηση φρέσκου και καθαρού αέρα. Η σύντομη όμως εισπνοή όζοντος σε μεγάλες σχετικά συγκεντρώσεις αφήνει την αίσθηση της οσμής του για αρκετή ώρα μετά την εισπνοή και στη συνέχεια μπορεί να απευαισθητοποιήσει την όσφρηση (Βαλαβανίδης και Ευσταθίου, 2009)

Το όζον έχει μοριακό βάρος 48 (βαρύτερο από τον αέρα), πυκνότητα $2,144 \text{ g L}^{-1}$ ($1 \text{ ppm O}_3 = 1 \text{ mL L}^{-1} = 1 \text{ mL m}^{-3} = 2,14 \text{ mg m}^{-3} \text{ O}_3, \text{ v/v}$), οξειδοαναγωγικό δυναμικό $2,07 \text{ V}$ (πολύ ισχυρό οξειδωτικό) και διαλυτότητα στο νερό 190 mg L^{-1} (0°C). Το όζον είναι ασταθές και από τη στιγμή που σχηματίζεται αμέσως αρχίζει και διασπάται.

Πέρα από το μονήρες οξυγόνο, που είναι πολύ ενεργό, παρουσία νερού ή υψηλής σχετικής υγρασίας σχηματίζεται και η ρίζα του OH η οποία μαζί με το O_3 και το O συμπεριλαμβάνεται στις ενεργές μορφές οξυγόνου (Reactive Oxygen Species, ROS) οι οποίες οξειδώνουν οργανικές ενώσεις και είναι υπεύθυνες για το οξειδωτικό στρες των ζωικών και φυτικών οργανισμών.

Η ημιζωή του όζοντος στον αέρα εξαρτάται σημαντικά από τη θερμοκρασία και από τη σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας. Λόγω του ότι το όζον αντιδρά με οσμές, καπνό, βακτήρια, σπόρια μυκήτων και υδρατμούς τα οποία αιωρούνται στην ατμόσφαιρα στην πραγματικότητα η ημιζωή του όζοντος στον αέρα, υπό συνήθεις συνθήκες θερμοκρασίας, δεν διαρκεί περισσότερο από 30 min.

Η ημιζωή 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 8 mg L^{-1} , δηλαδή παρατηρούμε ότι το όζον είναι 13 φορές πιο διαλυτό στο νερό από ότι είναι το οξυγόνο. Διασπάται ταχύτατα σε όξινα διαλύματα, ενώ είναι αρκετά σταθερότερο σε αλκαλικά. Τα παραπάνω φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του όζοντος λόγω διαλυτότητας και δραστηριότητας στο νερό 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). Το όζον όμως δεν είναι τοξικό μόνο για τους μικροοργανισμούς είναι εξίσου τοξικό και για τον άνθρωπο. Οι εργαζόμενοι που έρχονται σε επαφή με το όζον πρέπει να λαμβάνουν μέτρα ατομικής προστασίας, από τη στιγμή που το αέριο επιδρά άμεσα στο αναπνευστικό σύστημα, προκαλώντας ζαλάδα και ερεθισμό στα μάτια και στον λάρυγγα. (Βασιλακάκης, 2010)

3.2.2.3 Κυριότερες χρήσεις και εφαρμογές του όζοντος

Λόγω της πολύ υψηλής οξειδωτικής αλλά και απολυμαντικής του δράσης το όζον χρησιμοποιήθηκε αρχικά κατά κύριο λόγο για την απολύμανση πόσιμου νερού ως

εναλλακτικό του χλωρίου σε διυλιστήρια νερού ύδρευσης μεγάλων πόλεων. Αυτό συνέβη καθότι συμβάλλει αποτελεσματικά στην εξάλειψη παρασίτων του πόσιμου νερού όπως *Giardia lamblia* και *Cryptosporidium* sp., χωρίς όμως να σχηματίζει οργανοχλωριοενώσεις, ούτε να αφήνει υπολείμματα μετά την εφαρμογή του.

Έρευνες που διεξήχθησαν στο Πολυτεχνείο της Καλιφόρνια (ΗΠΑ) έδειξαν ότι σε συγκέντρωση 0,3 ppm στο νερό της βρύσης το όζον ήταν ικανό να μειώσει κατά 99,9% τα μικρόβια τροφίμων, όπως *Salmonella*, *Escherichia coli* 0157:H7 και *Campylobacter*. Το κωλοβακτηρίδιο (*E. coli*) θανατώθηκε κατόπιν έκθεσης του επί 1 sec σε συγκέντρωση 2 ppm όζοντος. Ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις το όζον (0,3 ppm επί 8 λεπτά της ώρας) είναι αρκετό για να νεκρώσουν τα σπόρια μερικών μυκήτων (*B. cinerea*).

Πέραν όμως της ευεργετικής δράσης του όζοντος εναντίον των φυτοπαθογόνων μυκήτων και βακτηρίων, εξίσου ευεργετική είναι και χρήση του για τη διάσπαση του αιθυλενίου, η οποία έχει τεκμηριωθεί εδώ και αρκετά χρόνια (Dickson et al., 1992, Skog and Chu, 2001).

Το όζον εφαρμόζεται ως αέριο:

- ✓ για την απολύμανση θαλάμων συντήρησης τροφίμων και εξοπλισμού στη βιομηχανία τροφίμων και
- ✓ για τη συντήρηση φρούτων και λαχανικών σε θαλάμους ψυχρής συντήρησης, για τον περιορισμό των σήψεων συγχρόνως με την απομάκρυνση του αιθυλενίου, όταν δεν εφαρμόζεται άλλη μέθοδος απομάκρυνσης (η παροχή μπορεί να είναι συνεχής ή διακοπτόμενη, πχ. ημέρα - νύχτα).

Μια πρώτη έρευνα που διεξήχθη από τον Spalding (1968) και κατόπιν από τον Palou και τους συνεργάτες του (2002) σε τεχνητά προσβεβλημένους καρπούς ροδακινιάς έδειξε ότι η χρήση ατμόσφαιρας εμπλουτισμένης με 0,3 ως 0,5 ppm όζοντος και ταυτόχρονη αποθήκευση για 4 εβδομάδες στους 5 °C και 90% σχετική υγρασία, επιβράδυνε σημαντικά την ανάπτυξη των μυκήτων *Monilinia fructicola* (φαιά σήψη), *Rhizopus stolonifer*, *Botrytis cinerea* (τεφρά σήψη). Παρόλα αυτά η ανάπτυξη των μυκήτων συνεχίστηκε κανονικά όταν η ατμόσφαιρα επανήλθε σε φυσιολογικά πλαίσια αποθήκευσης. Η έκθεση σε ατμόσφαιρα εμπλουτισμένη με όζον δεν μείωσε αισθητά

ούτε τον αριθμό ,ούτε την σοβαρότητα της φθοράς που είχε ήδη προκληθεί από τους παραπάνω μύκητες, αλλά κατάφερε να αναστείλει τις δράσεις τους.

Όσον αφορά στη μυκηλιακή ανάπτυξη του μύκητα *Mucor pyriformis* δεν παρατηρήθηκε καμία επίδραση. Στην ίδια έρευνα επίσης διαπιστώθηκε ότι η δράση του *B. cinerea* (gray mold) που διαχειμάζε σε επιτραπέζια σταφύλια είχε ανασταλεί πλήρως όταν αυτά είχαν αποθηκευθεί σε ατμόσφαιρα εμπλουτισμένη με 0,3 ppm όζον για 7 εβδομάδες στους 5 °C και 90% σχετική υγρασία. Δεν μπορούμε να πούμε όμως ότι συνέβη το ίδιο και στα σταφύλια στα οποία είχαν εμβολιάσει με χρήση σπρέι τον μύκητα. Παρατηρήθηκε επίσης ότι, συνεχόμενη έκθεση σε ατμόσφαιρα εμπλουτισμένη με όζον, προκαλεί αύξηση της αφυδάτωσης στα φρούτα μετά από 5 εβδομάδες αποθήκευσης ,ωστόσο κατά την διάρκεια των ερευνών τους δεν παρατηρήθηκε καμιά φυτοτοξική βλάβη στον φυτικό ιστό των φρούτων, είτε αυτά είχαν αποθηκευτεί σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα, είτε όχι. Η διαδικασία με την οποία δημιούργησαν την εμπλουτισμένη με όζον ατμόσφαιρα περιελάμβανε μια γεννήτρια εκκένωσης, τύπου στεφάνης (Corona Discharge) 90 W, η οποία εγκαταστάθηκε σε ένα φυσιολογικό χώρο ψύξης και αποθήκευσης με σκοπό να διατηρεί τα επίπεδα του όζοντος στα επιθυμητά. Το όζον έπειτα διοχετευόταν στο χώρο με την βοήθεια ενός σωλήνα PVC, που κατέληγε μπροστά στην έξοδο του συστήματος ψύξης (Spalding, 1968 & Palou et al., 2002).

Όταν εφαρμόστηκαν χαμηλότερα επίπεδα όζοντος κατά τη διάρκεια της συντήρησης (1 ppm O₃ στους 8° C) ,αλλά με ταυτόχρονη παρουσία αρνητικά φορτισμένων ιόντων στον αέρα (NAI – Negative air ions) ,παρατηρήθηκε σημαντική μείωση στην ανάπτυξη των παραπάνω μυκήτων στα καρότα, με το όζον να αποδεικνύεται ικανό να μειώνει την εξάπλωση των ανθεκτικών στα μυκητοκτόνα στελεχών. Αυτή η συνέργεια μεταξύ όζοντος και NAI μπορεί ενδεχομένως να αποτελέσει έναν αποτελεσματικό τρόπο για να μειώσουμε αποτελεσματικά την μετασυλλεκτική φθορά των φρέσκων προϊόντων(Forney, 2001).

Όμοια, έρευνα των Palou και των συνεργατών του σε πορτοκάλια (ποικ. Valencia) και λεμόνια (ποικ. Eureka), τα οποία είχαν πριν εμβολιαστεί με τους *Penicillium digitatum* και *P. Italicum* και αποθηκευτεί σε ατμόσφαιρα εμπλουτισμένη με όζον, έδειξε ότι επετεύχθη καθυστέρηση της προσβολής από τους προαναφερθέντες μύκητες ,αλλά διαπιστώθηκε και μείωση της σήψης που προκαλείται από τα συγκεκριμένα παθογόνα.

Τα πορτοκάλια βρίσκονταν σε συνεχή έκθεση από όζον συγκέντρωσης $0,3 \pm 0,05$ ppm στους $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ για 4 εβδομάδες, ενώ τα λεμόνια ήταν εκτεθειμένα σε περιβάλλον με παρουσία όζοντος $0,3 \pm 0,01$ ppm (το οποίο όμως διοχετεύονταν μόνο το βράδυ) σε μια εμπορική αποθήκη στους $4,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ για 9 εβδομάδες. Τόσο τα λεμόνια όσο και τα πορτοκάλια είχαν συνεχή έκθεση σε ατμόσφαιρα εμπλουτισμένη με όζον ($1,0 \pm 0,05$ ppm στους $10\text{ }^{\circ}\text{C}$) για 2 εβδομάδες, όταν ήταν αποθηκευμένα σε κοντέινερ με σκοπό την μεταφορά τους στην αγορά. Όπως προαναφέρθηκε διαπιστώθηκε καθυστέρηση (περίπου 1 εβδομάδα) αλλά όχι μείωση των συνολικών προσβολών από τους μύκητες, ενώ και η σήψη όταν εμφανιζόταν εξαπλωνόταν σε αρκετά πιο αργούς ρυθμούς. Όσον αφορά τη παραγωγή σπορίων σε πληγές εσπεριδοειδών που είχαν μολυνθεί με τους μύκητες *Penicillium digitatum* (πράσινη σήψη) και *P. italicum* (μπλε σήψη) μειώθηκε ύστερα από έκθεση σε όζον, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις αποφεύχθηκε εντελώς, χωρίς ταυτόχρονα να αποδεικνύεται αξιοσημείωτη φυτοτοξικότητα στα φρούτα από την παρουσία όζοντος (Palou, L et al, 2001).

Για να επιτευχθεί σωστός εμβολιασμός, πρώτα καλλιεργήθηκαν οι μύκητες σε τριβλία petri και κατόπιν μέσω κατάλληλης διαδικασίας έφτασαν στη σωστή ποσότητα εμβολιασμού. Όσον αφορά την παραγωγή όζοντος, χρησιμοποιήθηκε γεννήτρια εκκένωσης τύπου στεφάνης (Corona Discharge), η οποία διατηρούσε σταθερή ροή, ενώ για την μεταφορά του στους χώρους αποθήκευσης χρησιμοποιήθηκαν σωλήνες PVC διαμέτρου 38,1 mm, διατηρώντας τα επίπεδα όζοντος στα επιθυμητά επίπεδα σε όλη τη διάρκεια του πειράματος.

Έχει αναφερθεί ότι η βλάστηση των σπορίων των μυκήτων *B. cinerea*, *M. fructicola*, *P. digitatum* και *R. stolonifer* αναστέλλεται από τον εμπλουτισμό της ατμόσφαιρας με όζον (Margosan and Smilanick, 2000).

Ο Tzortzakis και οι συνεργάτες του το (2007) μελέτησαν και αυτοί την επίδραση του όζοντος στη διατήρηση, σε συνθήκες ψύξης, διαφόρων φρούτων όπως η τομάτα, η φράουλα, τα δαμάσκηνα αλλά και τα σταφύλια. Αφού πρώτα εμβολίασαν δείγματα από τους παραπάνω καρπούς με *B. cinerea*, τα τοποθέτησαν σε χώρο ψύξης (13°C) με ατμόσφαιρα εμπλουτισμένη με όζον, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονταν από 0,005 έως 5 ppm. Έπειτα από την μελέτη των αποτελεσμάτων, κατέληξαν στο γεγονός ότι όσο μεγαλύτερη ήταν η έκθεση στο όζον, τόσο μεγαλύτερη ήταν και η αναστολή της

σποριοποίησης και της μυκηλιακής ανάπτυξης του μύκητα *B. Cinerea* τόσο *in vitro* όσο και *in vivo* ,σε καρπούς τομάτας, φράουλας, δαμασκηνιάς και σε σταφύλια ωστόσο η επίδραση του όζοντος ήταν πιο έντονη *in vivo*. Κοιτώντας εξ ολοκλήρου όλες τις πληροφορίες που πήραν, είδαν ότι η αναστολή της δράσης του μύκητα οφείλεται εν μέρει στη σχέση αλληλεπίδρασης μεταξύ του παθογόνου με τον εκάστοτε καρπό, κάτω από την επίδραση του όζοντος στην ατμόσφαιρα. Αυτό σημαίνει ότι το όζον μπορεί να αποτελέσει μια αποτελεσματική και κυρίως ελεύθερη από υπολείμματα εναλλακτική λύση ,έναντι των παραδοσιακών μετασυσλλεκτικών εφαρμογών με διάφορα μυκητοκτόνα. Κατά την διάρκεια του πειράματος που διενέργησαν ,χρησιμοποίησαν για την παράγωγή όζοντος γεννήτρια εκκένωσης τύπου στεφάνης (Corona Discharge,), ενώ η μεταφορά του όζοντος μέσα στους ψυκτικούς θαλάμους γινόταν μέσω σωλήνων από ανοξείδωτο ατσάλι και η μέτρηση της συγκέντρωσης όζοντος με τη βοήθεια φωτομετρικού αναλυτή κάθε 6 λεπτά (Tzortzakis et al., 2007).

Παράλληλα να αναφέρουμε ότι σε *in vitro* πειράματα που εκπονήθηκαν στο Εργαστήριο Δενδροκομίας ,σε συνεργασία με το εργαστήριο Φυτοπαθολογίας της Γεωπονικής του Α.Π.Θ. παρατηρήθηκε σημαντική μείωση κατά 75% στη βλάστηση και τελικά νέκρωση των κονιδίων του μύκητα *B. cinerea* μετά από 8 ώρες έκθεσης στο θάλαμο ψυχρής συντήρησης (0° C, 95% Σ.Υ.) με όζον (0,3 ppm) ,σε σχέση με αυτά που εκτέθηκαν σε θάλαμο που εφαρμοζόταν το σύστημα της καταλυτικής οξείδωσης του αιθυλενίου (μάρτυρας) . Επίσης καταγράφηκε σημαντική αναστολή της μυκηλιακής ανάπτυξης του μύκητα *B. cinerea* παρουσία όζοντος όμως ο μύκητας επαναδραστηριοποιήθηκε μετά από την έξοδο των καλλιεργειών από τον θάλαμο ψυχρής συντήρησης. (Μηνάς, 2010).

Σε *in vivo* πειράματα σε τεχνητά μολυσμένους καρπούς ακτινιδιάς, που εκπονήθηκαν από την ίδια ερευνητική ομάδα παρατηρήθηκε μείωση κατά 56% του ποσοστού των καρπών που προσβλήθηκαν από την ασθένεια της τεφράς σήψης, με τον μύκητα *B. cinerea*, μετά από 4 μήνες ψυχρής συντήρησης σε θάλαμο με όζον (0,3 ppm) σε σχέση με τον μάρτυρα. Επιπλέον, στους καρπούς που συντηρήθηκαν με όζον και εμφάνισαν συμπτώματα της ασθένειας παρεμποδίστηκε η σποριοποίηση του μύκητα και παρατηρήθηκε ο σχηματισμός σκληρωτίων, γεγονός που συνδέεται με την αδυναμία του μύκητα να αναπτυχθεί στην εμπλουτισμένη με όζον ατμόσφαιρα.

Αυτή η επίδραση του όζοντος στην παρεμπόδιση ανάπτυξης του μύκητα είναι ιδιαίτερης σημασίας, καθώς συμβάλλει στην αποτροπή της μετάδοσης της ασθένειας από καρπό σε

καρπό με επαφή ,κατά τη διάρκεια της συντήρησης (αποφυγή δημιουργίας φωλιών), περιορίζοντας με τον τρόπο αυτό τις ποσοτικές απώλειες και συνηγορεί υπέρ της εφαρμογής του O₃ σε εμπορική κλίμακα για τη συντήρηση των καρπών ακτινιδιάς, ως εναλλακτική της καταλυτικής οξείδωσης του αιθυλενίου και για την αντιμετώπιση της τεφράς σήψης μετασυλλεκτικά. (Μηνάς, 2010).

Επιπρόσθετα ο Tzortzakis και οι συνεργάτες του (2007) ανέφεραν ότι, μετά από συντήρηση (13 °C) καρπών τομάτας ποικ. 'Carousel' για 6 ημέρες σε O₃ (0,05 και 1 ml /ml⁻¹) και 6 ημέρες (13oC) σε καθαρό αέρα, η συνεκτικότητα σάρκας των καρπών διατηρήθηκε και τα σάκχαρα των καρπών αυξήθηκαν σε σημαντικά υψηλότερα επίπεδα σε σχέση με τον μάρτυρα, ενώ δεν επηρεάστηκε ο ρυθμός αναπνοής, η παραγωγή του αιθυλενίου και η ολική οξύτητα των καρπών. Αντίθετα, στους καρπούς που συντηρήθηκαν για 6 ημέρες παρουσία O₃ σε συγκέντρωση 1 mL /mL⁻¹ παρατηρήθηκε σημαντικά αυξημένη απώλεια βάρους κατά 0,5% σε σχέση με τον μάρτυρα, ενώ η επίδραση αυτή εξαλείφθηκε μετά την συντήρηση για 6 ημέρες σε καθαρό αέρα. Η συγκέντρωση των καροτενοειδών ουσιών (β-καροτένιο, λυκοπένιο, λουτεΐνη) αυξήθηκε την πρώτη ημέρα μετά την εφαρμογή του O₃ και μειώθηκε τις επόμενες ημέρες, ενώ στο τέλος του πειράματος δεν διέφερε από τον μάρτυρα. (Μηνάς, 2010 & Tzortzakis et al., 2008).

Σε άλλη έρευνα στα επιτραπέζια σταφύλια ,γίνεται αναφορά στην επίδραση του όζοντος στην αναστολή της δράσης του μύκητα *Rhizopus Stolonifer*. Αυτό πιθανά να συνδέεται με το γεγονός ότι, το όζον επάγει τη βιοσύνθεση φαινολικών ουσιών που είναι υπεύθυνες για την αύξηση της ανθεκτικότητας των σταφυλιών σε σήψεις κατά τη συντήρηση, όπως η φυτοαλεξίνη ρεσβερατρόλη (Sarig et al., 1996, Gonzalez-Barrio et al., 2006).

Η αποτελεσματικότητα του όζοντος στην αντιμετώπιση των σήψεων επηρεάζεται από το είδος του παθογόνου και 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. Ενδεικτικά με τα έως τώρα ερευνητικά δεδομένα βρέθηκε ότι ,το όζον δεν επηρεάζει καθόλου ή επηρεάζει

θετικά την ποιότητα των μήλων, των αχλαδιών, της τομάτας, του ακτινιδίου, του μπρόκολου και του μαρουλιού. Αντίθετα, υπάρχουν αναφορές για υποβάθμιση της ποιότητας της φράουλας, του αγγουριού και τωνμανιταριών (Martinez-Romero et al., 2007).

Εν κατακλείδι, η χρήση του όζοντος (O_3) για τη διατήρηση της ποιότητας των φρούτων και των λαχανικών κατά τη διάρκεια των μετασυλλεκτικών μεταχειρίσεων, έχει διττό στόχο, αφενός την επιβράδυνση της ωρίμανσης μέσω της οξειδωσης του αιθυλενίου, αφετέρου τη μείωση της εμφάνισης των σήψεων παρεμποδίζοντας την ανάπτυξη των μυκήτων και των βακτηρίων .

Για το λόγο αυτό η έρευνα έχει στραφεί ,κυρίως στη διερεύνηση της δυνατότητας του αερίου να περιορίζει τις απώλειες από μετασυλλεκτικές σήψεις φρούτων και λαχανικών κατά τη διάρκεια της ψυχρής συντήρησης και να διατηρεί κατάλληλες συνθήκες για προϊόντα ευαίσθητα στο αιθυλένιο. Λιγότερη προσοχή, αλλά όχι αμελητέα, έχει δοθεί και στην άμεση επίδραση του O_3 στην ποιότητα των φρούτων και των λαχανικών, βελτιώνοντας σημαντικά την ποιότητα και επιμηκύνοντας τη ζωή των καρπών στη ψυχρή συντήρηση

3.2.2.4 Η επίδραση του όζοντος στην υπολειμματικότητα γεωργικών φαρμάκων

Τα τελευταία χρόνια καταβάλλονται ερευνητικές προσπάθειες, στην κατεύθυνση αξιοποίησης του όζοντος για τη μείωση υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων που υπάρχουν σε γεωργικά προϊόντα, όπως φρούτα και λαχανικά. Είναι επίσης γνωστό πως το όζον, σε εφαρμογές στον αέρα των θαλάμων συντήρησης, σε διάφορες συγκεντρώσεις μείωσε τη συγκέντρωση των φυτοπροστατευτικών ουσιών azinphos methyl, captan, mancozeb, fenhexamid, pyraclostrobin από την επιφάνεια των μήλων και των σταφυλιών . Δεν είχε όμως κανένα αποτέλεσμα στα iprodione και boscalid, ακόμη και μετά από έκθεση σε πολύ υψηλή συγκέντρωση όζοντος. Είναι γνωστό ότι αρκετά υπό-προϊόντα που σχηματίζονται από τη διάσπαση των γεωργικών φαρμάκων, είναι περισσότερο τοξικά από ότι το αρχικό σκεύασμα. Επομένως η έρευνα θα πρέπει να στραφεί και στην ανίχνευση των υπό-προϊόντων που δημιουργούνται, μετά από τη διάσπαση των οργανικών φυτοφαρμάκων από το όζον και στους κινδύνους που

εγκυμονεί η παρουσία τους στην επιφάνεια των οπωροκηπευτικών για τη δημόσια υγεία. (Βασιλακάκης κ.α., 2010)

Έτσι ο Ong και οι συνεργάτες του (1996) βρήκαν ότι ,στην επιφάνεια μήλων όπου βρίσκονταν υπολείμματα των azinphos-methyl, captan και formetanate hydrochloride, τα επίπεδα αυτών μειώθηκαν κατά 75%, 72% και 46% αντίστοιχα, μετά από εμβάπτιση σε νερό εμπλουτισμένο με όζον (Ong et al., 1996).

Σε σταφύλια στα οποία εφαρμόστηκε όζον συγκέντρωσης μέχρι και 10.000 $\mu\text{L L}^{-1}$ για μία ώρα, τα επίπεδα των fenhexamid, cyprodinil, pyrimethanil και pyraclostrobin μειώθηκαν κατά 68,%, 75,4%, 83,7% και 100% αντίστοιχα (Gabler et al., 2010). Ακόμη και σε μικρές συγκεντρώσεις που κυμαίνονταν από 1,4 έως 2 mg L^{-1} το όζον όταν εφαρμόστηκε όντας διαλυμένο στο νερό για 30 λεπτά βρέθηκε πως είναι αποτελεσματικό στη μείωση των επιπέδων των diazinon, parathion, methyl parathion και cypermethrin που υπήρχαν σε φυτά του είδους *Brassica rapa* από 60 έως και 99%, ενώ να τονίσουμε ότι το μεγαλύτερο μέρος της μείωσης συντελέστηκε στα πρώτα 5 λεπτά. Η επίδραση του όζοντος βρέθηκε εξαρτώμενη της συγκέντρωσης που χρησιμοποιήθηκε, ενώ ρόλο παίζει και η θερμοκρασία που επικρατεί η οποία όσο μεγαλύτερη είναι τόσο πιο πολύ ενισχύει την επίδραση του όζοντος στην μείωση της υπολειμματικότητας (Wu et al., 2007a, Wu et al., 2007b). Παρόμοια, σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε στα πορτοκάλια παρατηρήθηκε ότι υπήρξε μείωση κατά περίπου 40% στα επίπεδα των imazalil, malathion και chlorpyrifos αφού είχε προηγηθεί αποθήκευση για 35 μέρες σε ατμόσφαιρα εμπλουτισμένη με όζον συγκέντρωσης 0,18-0,20 mL L^{-1} (Metzger et al., 2007).

Με όλα αυτά, γίνεται κατανοητό ότι η χρήση του όζοντος ως απολυμαντικού μέσου, θα συνεισφέρει τα μέγιστα στην προστασία των φρούτων και λαχανικών από παθογόνα κατά τη μετασυλλεκτική τους επεξεργασία και συντήρηση ,χωρίς τον παραμικρό κίνδυνο για απώλεια παραγωγής, αλλά ταυτόχρονα έχει την δυνατότητα να προσφέρει ενισχυμένη προστασία στον καταναλωτή από τυχόν υπολείμματα φυτοφαρμάκων που ενδεχομένως να συναντούσε

3.2.2.5 Ασφάλεια χρήσης όζοντος

Το όζον από το 1997 είχε χαρακτηριστεί ως GRAS (Generally Recognized As Safe) από τον Οργανισμό Τροφίμων και Φαρμάκων των Η.Π.Α. (Food & Drug Administration, FDA) και το 2001 πήρε έγκριση για χρήση κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των τροφίμων (νωπά και επεξεργασμένα φρούτα και λαχανικά), αλλά και για την εφαρμογή του στους χώρους αποθήκευσης ως αέριο ή διαλυμένο στο νερό (U.S. Food and Drug Administration. Substances generally recognized as safe, proposed rule. Federal Register 1997).

Σε χαμηλές συγκεντρώσεις το όζον δεν είναι τοξικό για τον άνθρωπο (Artes, F. et al 2009). Με βάση τα δεδομένα που κατέχει ο οργανισμός ασφαλείας και υγείας των εργαζομένων των ΗΠΑ (Occupational Safety & Health Administration, OSHA), έχει προτείνει ως ανώτατο όριο έκθεσης για τους εργαζομένους τα 15 min σε συγκέντρωση 0,3 ppm (Mahapatra et al., 2005) και 8 h σε συγκέντρωση 0,1 ppm (Smilanick, 2003). Πάνω από συγκέντρωση 0,2 ppm μπορεί να προκαλέσει ζημιά στο αναπνευστικό σύστημα του ανθρώπου (Artes et al., 2009), ενώ συγκέντρωση 5 ppm θεωρείται άμεσα επικίνδυνη για τη ζωή και την υγεία (Immediately Dangerous to Health & Life, IDHL). Αυτή αποτελεί και τη μέγιστη συγκέντρωση για την οποία υπάρχουν εγκεκριμένες αναπνευστικές μάσκες, ενώ υψηλότερα επίπεδα όζοντος από αυτή τη συγκέντρωση είναι επικίνδυνα και απαιτούν ειδικό ατομικό αναπνευστικό εξοπλισμό (Smilanick, 2003).

Συνοψίζοντας, το όζον είναι φιλικό προς το περιβάλλον, δεν αφήνει υπολείμματα και η σύγχρονη τεχνολογία επιτρέπει την ασφαλή εφαρμογή του στη βιομηχανία των οπωροκηπευτικών. Όμως, ως πολύ ισχυρό οξειδωτικό μέσο, το όζον είναι επικίνδυνο για τον άνθρωπο και προκαλεί ανεπανόρθωτες βλάβες στο αναπνευστικό του σύστημα. Για το λόγο αυτό έχουν θεσπιστεί ανώτερα επιτρεπτά όρια έκθεσης των εργαζομένων στους χώρους εφαρμογής του τα οποία θα πρέπει να τηρούνται αυστηρά και επιπλέον όπου εφαρμόζεται το όζον θα πρέπει να εγκαθίστανται συστήματα ανίχνευσης και προειδοποίησης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΤΗ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ ΤΗΣ ΡΟΔΙΑΣ ΣΕ ΑΛΛΕΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ ΚΑΘΩΣ ΚΑΙ ΣΕ ΧΥΜΟΥΣ

4.1 -Γενικά

Τα υπολείμματα των γεωργικών φαρμάκων στα τρόφιμα επηρεάζονται από την αποθήκευση, το χειρισμό και την επεξεργασία που λαμβάνει χώρα μεταξύ της συγκομιδής των πρώτων γεωργικών προϊόντων και της κατανάλωσης των έτοιμων τροφίμων. Στις περισσότερες περιπτώσεις αυτά τα βήματα οδηγούν σε μεγάλη μείωση στα επίπεδα των υπολειμμάτων στα έτοιμα τρόφιμα, ιδίως μέσω της αποφλοίωσης, του πλυσίματος και του μαγειρέματος. Τα υπολείμματα από την εφαρμογή φ.π. μετά τη συγκομιδή, σε αποθηκευμένα κυρίως προϊόντα, όπως τα δημητριακά και οι ελαιούχοι σπόροι, γενικά μειώνονται με αργούς ρυθμούς. Ωστόσο, η μεταποίηση στα τρόφιμα οδηγεί και πάλι σε απώλειες υπολειμμάτων εκτός από τα μη επεξεργασμένα έλαια. Η συμπεριφορά των υπολειμμάτων στην αποθήκευση και επεξεργασία μπορεί να μεταβληθεί ανάλογα με τις φυσικοχημικές ιδιότητες του φυτοφαρμάκου και τη διαδικασία μεταποίησης.

(<http://media.iupac.org/publications/pac/1994/pdf/6602x0335.pdf>).

Τα υπολείμματα των γεωργικών φαρμάκων στα τρόφιμα αποτελούν βασική ποιοτική παράμετρο και απασχολούν έντονα τους καταναλωτές, τις εθνικές και διεθνείς αρμόδιες υπηρεσίες. Τα συμπεράσματα των ερευνών για την τύχη των υπολειμμάτων κατά τις διαδικασίες μεταποίησης και προετοιμασίας των προϊόντων για κατανάλωση, συγκλίνουν στο ότι αυτή είναι κατ' αρχήν συνάρτηση των ιδιοτήτων κάθε φυτοπροστατευτικής ουσίας και ιδιαίτερα της διασυστηματικότητάς της καθώς και της υδατο- ή λιποδιαλυτότητάς του. Τα υπολείμματα των μη διασυστηματικών γεωργικών φαρμάκων συνήθως εντοπίζονται στην εξωτερική επιφάνεια των προϊόντων και απομακρύνονται κατά μεγάλο ποσοστό με το πλύσιμο και την αποφλοίωση των προϊόντων. Τα λιποδιαλυτά φ.π. έχουν την τάση να συγκεντρώνονται στα ελαιοκυτίδια, σε φυτικά δηλαδή προϊόντα σχετικά υψηλής λιποπεριεκτικότητας.

4.2 Υπολείμματα φυτοφαρμάκων σε Ρόδια και τους χυμούς τους

Όσον αφορά τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων στα ρόδια αλλά και τους χυμούς τους, δεν έχουν διενεργηθεί παρά πολλές έρευνες, σε σχέση με την τύχη τους και το πώς αυτά επηρεάζονται κατά τη διάρκεια της συντήρησης του καρπού, ή κατά τη διάρκεια της χυμοποίησης και μετέπειτα παράγωγής του.

Όσον αφορά όμως τις έρευνες που ήδη έχουν γίνει, ο Sagar C. Utture και οι συνεργάτες του το 2011 μελέτησαν τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων όπως το buprofezin, dimethoate & imidacloprid σε ρόδια. Το πείραμα διεξήχθη στον αγρό με τα εντομοκτόνα να έχουν ψεκαστεί 2 φορές με διαφορά 15 ημερών (45 και 60 ημέρες μετά το στάδιο της ανθοφορίας). Έχοντας ανάκτηση 76-109% και όριο ποσοτικοποίησης κάθε αναλυτή ήταν $0,001 \text{ mg kg}^{-1}$ διαπίστωσαν ότι τα υπολείμματα τόσο του buprofezin όσο και του dimethoate περιορίστηκαν στον εξωτερικό φλοιό, και είχαν υποβαθμιστεί κάτω από το Μέγιστο Επιτρεπτό Όριο Υπολειμμάτων – MRL, (τα όποια για την Ευρωπαϊκή Ένωση είναι για το buprofezin τα 50 mg kg^{-1} , για το dimethoate τα 20 mg kg^{-1}) μετά από 10,5 και 31,5 ημέρες σε κανονική δόση ($2,0 \text{ ml L}^{-1}$ για το buprofezin $1,7 \text{ ml L}^{-1}$ για το dimethoate) και 32,0 και 44,0 ημέρες σε διπλή δόση ($4,0 \text{ ml L}^{-1}$ για το buprofezin $3,4 \text{ mL L}^{-1}$ για το dimethoate). Υπολείμματα του imidacloprid κατάφεραν να διεισδύσουν στο εσωτερικό του καρπού και της μεμβράνης, αν και σε μικρότερο ποσοστό από το MRL για την Ευρωπαϊκή Ένωση (EE-MRL) σε όλα τα δείγματα ακόμη και όταν εφαρμόστηκε σε διπλή δόση (η μονή δόση ήταν $0,25 \text{ ml L}^{-1}$ ενώ η διπλή δόση ήταν $0,5 \text{ ml L}^{-1}$). Σχετικά με τη διατροφική έκθεση των buprofezin και imidacloprid αυτή ήταν ασφαλής για όλες τις ημέρες δειγματοληψίας, ενώ δείγματα με dimethoate εμφανίστηκαν ασφαλή προς κατανάλωση μετά από 15 και 30 ημέρες-για κανονική και διπλή δόση αντίστοιχα. (Sagar et al., 2012)

Σε έρευνα για την παρουσία υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε χυμούς προσδιορίστηκαν τα υπολείμματα έξι πυρεθροειδών παρασιτοκτόνων σε διάφορους χυμούς φρούτων, με τη βοήθεια υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC) με ανίχνευση UV μετά από εκχύλιση διασποράς υγρού-υγρού (DLLME) (tetramethrin, fenpropathrin, cypermethrin, deltamethrin, fenvalerate and permethrin) σε διάφορους χυμούς φρούτων, συμπεριλαμβανομένων των μήλο, κόκκινο σταφύλι, πορτοκάλι, ακτινίδιο, φρούτο του

πάθους, ρόδι και χυμό γκουάβα. Οι μέσες ανακτήσεις των πυρεθροειδών αξιολογήθηκαν έπειτα από φόρτιση των πραγματικών δειγμάτων και ήταν στο εύρος των 84-94% ενώ τα όρια ανίχνευσης κυμαίνονται από 2 έως 5 mg / L τα οποία είναι αρκετά για να αναλυθούν τα υπολείμματα των πυρεθροειδών με βάση τα Μέγιστο Επιτρεπτό Όριο Υπολειμμάτων (Maximum Residue Level, MRL) τα οποία για το ρόδι πιο συγκεκριμένα είναι 0,01 mg kg⁻¹ για το fenpropathrin 0,05 mg kg⁻¹ για το cypermethrin 0,05 mg kg⁻¹ για το deltamethrin 0,02 mg kg⁻¹ για το fenvalerate 0,05 mg kg⁻¹ για το permethrin. Κατά τη διάρκεια της έρευνας όμως δεν προσδιορίστηκε ποσοτικά κανένα από τα παραπάνω παρασιτοκτόνα, παρόλα αυτά όμως τα επίπεδα που ανιχνεύθηκαν ήταν μικρότερα από τα Μέγιστα Επιτρεπτά Όρια Υπολειμμάτων (Suthasinee et al., 2012)

Τέλος μελέτες έχουν γίνει και σε χυμούς εσπεριδοειδών, όπου μελέτησαν τον προσδιορισμό υπολειμμάτων μετασλλεκτικών μυκητοκτόνων με LC-ESI-MS/MS ώστε να μπορέσουν να ανιχνεύσουν ποσοτικά τα υπολείμματα των thiabendazole (TBZ), carbendazim (MBC), thiophanate methyl (TPM), imazalil (IMZ) και prochloraz (PCZ). Για τα παραπάνω μυκητοκτόνα οι ανακτήσεις κυμαίνονταν από 79,8 έως 101,2% και η σχετική τυπική απόκλιση καλύτερη από 15%. Τα όρια ποσοτικού προσδιορισμού κυμαίνονταν από 0,01 mg / kg έως 0,06 mg / kg. Η μέθοδος LC-MS-MS εφαρμόστηκε σε εμπορικούς χυμούς εσπεριδοειδών, στο 90% των οποίων ανιχνεύθηκαν υπολείμματα από MBC, TBZ & IMZ ενώ υπολείμματα PCZ ανιχνεύθηκαν μόνο σε δείγματα από ανάμικτο χυμό (πορτοκάλι, λεμόνι και καρότο). (Dreassi et al., 2010)

Τέλος έρευνες όμως έχουν γίνει και το πώς επηρεάζει η ταινία περιτυλίγματος σε συνδυασμό με το fludioxonil την ποιότητα του ροδιού. Τα ρόδια είναι ευαίσθητα στις χαμηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα όταν τα φρούτα εκτίθενται σε θερμοκρασίες κάτω από 5-6°C εμφανίζονται σκασίματα στο δέρμα τους ως απόρροια της ψύξης. Ο κύριος στόχος αυτής της εργασίας ήταν να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα των μεμονωμένων συσκευασιών φιλμ, εφαρμόζοντας τα ως μεμονωμένη θεραπεία ή σε συνδυασμό με fludioxonil, στη μείωση της συχνότητας των εγκαυμάτων που εμφανίζονται στο φλοιό, το βάρος καθώς και τη φθορά.

Τα φρούτα εμβαπτίστηκαν σε ένα υδατικό μείγμα που περιέχει 600 mg L⁻¹ fludioxonil, έπειτα τυλίχτηκαν ή δεν τυλίχτηκαν με μια πολυολεφίνη θερμοσυρρικνούμενη μεμβράνη και αποθηκεύθηκαν στους 8°C και 90% RH για 6 ή 12 εβδομάδες, συν μία επιπλέον εβδομάδα για να προσομοιωθεί η εμπορική ζωή στο ράφι στους 20°C και 65-

70% RH. Ο ρυθμός αναπνοής μειώνεται κατά την διάρκεια της αποθήκευσης σε περιβάλλον ψύξης. Η παραγωγή αιθυλενίου δεν εντοπίστηκε κατά τη διάρκεια της ψυχρής αποθήκευσης το ποσοστό της όμως άρχισε να αυξάνεται κατά την μεταφορά στους 20°C, αλλά τα αποτελέσματα ήταν ασυνεπή. Τα φρούτα που χρησιμοποιήθηκαν ως control επιδεινώθηκαν σε πολύ υψηλό ρυθμό, λόγω σε υπερβολικής απώλειας βάρους, την αμαύρωση του δέρματος και τη φθορά. Η εφαρμογή ταινίας περιτυλίγματος σχεδόν ανέστειλε την οποιαδήποτε απώλεια βάρους, τα εγκαύματα στο φλοιό και διατήρησε σε άριστη κατάσταση και φρεσκάδα τα φρούτα. Δεν υπήρχε στατιστική διαφορά όσον αφορά τα φαινόμενα σήψης μεταξύ των τυλιγμένων φρούτων και των φρούτων που χρησιμοποιήθηκαν ως μάρτυρες στην συγκεκριμένη έρευνα μετά από 6 ή 12 εβδομάδες αποθήκευσης και μετά την first shelf-life , ενώ μετά το second shelf-life, τα τυλιγμένα φρούτα είχαν σημαντικά υψηλότερα επίπεδα φθοράς. Αντίθετα, το fludioxonil, είτε μεμονωμένα είτε και σε συνδυασμό με την ταινία περιτυλίγματος, κατάφερε να ελέγξει αποτελεσματικά την ανάπτυξη μούχλας, αποδίδοντας 50-67% λιγότερη φθορά στους καρπούς σε σχέση με τα φρούτα που αποτελούσαν το χρησιμοποιήθηκαν ως μάρτυρες μετά από 12 εβδομάδες σε 8°C. (D'Aquino et al., 2010).

4.3 . Έρευνες πάνω στα υπολείμματα των cyprodinil & fludioxonil σε διάφορες καλλιέργειες

Ως μυκητοκτόνα είναι ευρέως γνωστά και διαδεδομένα καθιστώντας τα έτσι ευρέως χρησιμοποιούμενα, για αυτό τον λόγο η ανάγκη να προσδιοριστεί η υπολειμματικότητα τους στα τρόφιμα ήταν επιβεβλημένη.

Ο Congyun Liu και οι συνεργάτες του το 2010 ανέπτυξαν μία μέθοδο HPLC-UV για τον προσδιορισμό του cyprodinil στο πράσο και την πιπεριά, για να μελετήσουν τη μείωση του cyprodinil κάτω από πραγματικές συνθήκες στις παραπάνω καλλιέργειες στην Κίνα. Τα δείγματα εκχυλίστηκαν με ακετονιτρίλιο και ακολούθησε περαιτέρω καθαρισμός με στήλη florisil. Ο μέσος όρος ανάκτησης του cyprodinil ήταν από 82,9 έως 107% με σχετικές τυπικές αποκλίσεις από 2,5 έως 14,6%. Κρίνοντας από τα αποτελέσματα το cyprodinil έδειξε ένα σχετικά γρήγορο ρυθμό μείωσης με χρόνους ημιζωής από 2 έως 4 ημέρες για το πράσο και το πιπέρι. Το πείραμα διενεργήθηκε σε διαφορετικές περιοχές

της Κίνας παρόλα αυτά η μείωση του cyprodinil ήταν σχεδόν ίδια ανεξάρτητα από το που διεξάγονταν το πείραμα (Congyun et al., 2011)

Σε άλλη έρευνα προσδιορίστηκαν υπολείμματα από 23 παρασιτοκτόνα (12 εντομοκτόνα και 11 μυκητοκτόνα), συμπεριλαμβανόμενων των cyprodinil & fludioxonil, με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας σε φυλλώδη λαχανικά. Όσον αφορά την ακρίβεια (που εκφράζεται ως σχετική τυπική απόκλιση) ήταν μικρότερη του 10% για όλα τα φυτοφάρμακα και, τέλος, τα όρια ανίχνευσης ήταν 10-20 φορές χαμηλότερα από τα Μέγιστα Επιτρεπτά Όρια Υπολειμμάτων (MRL) που έχουν θεσπιστεί με βάση τον Ευρωπαϊκό Κανονισμό. Υπολείμματα εντοπίστηκαν στο 84% του συνόλου των δειγμάτων (63 από 75 δείγματα) αν και συγκεντρώσεις που ήταν υψηλότερες από τα προβλεπόμενα MRL βρέθηκαν μόνο σε 18 δείγματα. Σχετικά με τα fludioxonil και cyprodinil, σε όλα τα δείγματα που ανιχνεύτηκε ή προσδιορίστηκε η συγκέντρωσή τους ήταν κάτω από το MRL. (Rosa et al., 2008).

Μια ακόμα έρευνα είναι σχετικά με τη μείωση υπολειμμάτων 4 μυκητοκτόνων, μεταξύ αυτών και του cyprodinil, σε φράουλες θερμοκηπίου αλλά και σχετικά με την αξιολόγηση επικινδυνότητας που τα συγκεκριμένα φυτοφάρμακα εγκυμονούν για τους καταναλωτές. Η αξιολόγηση επικινδυνότητας των μυκητοκτόνων pyraclostrobin, iprodione, tebuconazole και cyprodinil διεξήχθη μετά τον προσδιορισμό της υπολειμματικότητας τους σε φράουλες θερμοκηπίου. Η μέθοδος που χρησιμοποίησαν για την προετοιμασία του δείγματος ήταν η QuEChERS, ενώ για την ανάλυση του δείγματος χρησιμοποιήθηκε υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης. Τα ποσοστά ανάκτησης για τα τέσσερα μυκητοκτόνα κυμαίνονταν από 86,2 έως 105,4% και η σχετική τυπική απόκλιση ήταν 2,7-6,1%. Οι χρόνοι ημιζωής των pyraclostrobin, iprodione, tebuconazole και cyprodinil στις φράουλες μετά από μια μόνο εφαρμογή (των 150 g ha⁻¹ για το pyraclostrobin, 360 g ha⁻¹ για το iprodione, 112,5 g ha⁻¹ για το tebuconazole και 720 g ha⁻¹ για το cyprodinil, αντίστοιχα), ήταν 2,8 έως 3,7 ημέρες. Μια δεύτερη εφαρμογή της μυκητοκτόνων αύξησε τις μέσες συγκεντρώσεις υπολειμμάτων στις φράουλες. Η αξιολόγηση κινδύνου για τα τέσσερα μυκητοκτόνα διεξήχθη συγκρίνοντας την εθνικά εκτιμώμενη ημερήσια πρόσληψη έναντι των ανωτάτων αποδεκτών ορίων ημερήσιας πρόσληψης υπό καλές συνθήκες γεωργικής πρακτικής. Με την εφαρμογή στις φράουλες της συνιστώμενης δοσολογίας pyraclostrobin, iprodione και tebuconazole, οι φράουλες ήταν ασφαλείς για κατανάλωση ακόμα και μετά από δύο

εφαρμογές. Αντίθετα, ενώ η πρώτη εφαρμογή με cyprodinil ήταν ασφαλής, με τη δεύτερη δόση παρουσιάστηκαν υπολείμματα τα οποία έθεταν σε υψηλό κίνδυνο την υγεία. Εδώ να προστεθεί ότι τα Ευρωπαϊκά Μέγιστα Επιτρεπτά Όρια Υπολειμμάτων για τα παραπάνω φυτοφάρμακα στην φράουλα είναι 1,5 mg kg⁻¹ για το pyraclostrobin 15 mg kg⁻¹ για το iprodione 0,02 mg kg⁻¹ για το tebuconazole 5 mg kg⁻¹ για το cyprodinil (Zhiwei et al., 2015).

Τη μείωση των υπολειμμάτων διαφόρων φ.π. (pirimicarb, pyriproxyfen και buprofezin) και τριών μυκητοκτόνων (cyprodinil, fludioxonil και tebuconazole) σε πιπεριές θερμοκηπίου ερεύνησαν ο J Fenoll και οι συνεργάτες του το 2009. Δείγματα πιπεριάς συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια μιας περιόδου 6 εβδομάδων κατά την οποία έλαβαν χωρά δύο διαδοχικές εφαρμογές των φ.π.. Για την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποίησαν αέρια χρωματογραφία με ανίχνευση αζώτου-φώσφορου (GC- NPD). Η πρώτη εφαρμογή των φυτοφαρμάκων και πιο συγκεκριμένα, 3 μέρες νωρίτερα για το pirimicarb και το pyriproxyfen και 7 μέρες νωρίτερα για το buprofezin, το cyprodinil, το fludioxonil και το tebuconazole. Από την αρχή του πειράματος ακόμα τα επίπεδα υπολειμμάτων ήταν κάτω από το Μέγιστο Επιτρεπτό Όριο Υπολειμμάτων (MRL) που προβλέπει η νομοθεσία στην Ισπανία (το οποίο είναι 0,5 mg kg⁻¹ για το pirimicarb, 1 mg kg⁻¹ για το pyriproxyfen, 0,5 mg kg⁻¹ για το buprofezin, 0,5 mg/kg για το cyprodinil, 1 mg kg⁻¹ για το fludioxonil και 0,5 mg kg⁻¹ για το tebuconazole) ενώ έπειτα από τριάντα ημέρες, όπου οι πιπεριές είχαν αποθηκευτεί στους 4°C και με απουσία φωτός, οι συγκεντρώσεις όλων των φ.π. είχαν μειωθεί. Ο χρόνος ημιζωής του κάθε γεωργικού φαρμάκου έπειτα από συντήρηση στους 4°C και με απουσία φωτός βρέθηκε να είναι 4,41, 21,47, 16,28, 6,43, 8,77 και 11,97 ημέρες για τα pyriproxyfen , buprofezin, cyprodinil, fludioxonil και Ttebuconazole αντίστοιχα. (Fenoll et al., 2009)

Έρευνες έχουν γίνει όμως και στο κρασί και τα υπολείμματα που αφήνουν τόσο το cyprodinil όσο και το fludioxonil. Ο Paolo Cabras και η ομάδα του μελέτησαν την τύχη ορισμένων μυκητοκτόνων και τη μετάβαση τους από τα σταφύλια στο κρασί. Τα τεσσάρα μυκητοκτόνα που μελετήθηκαν ήταν τα εξής, cyprodinil, fludioxonil, pyrimethanil και tebuconazole. Τα υπολείμματα μυκητοκτόνων για τα σταφύλια έδειξαν διαφορετική φθορά για το καθένα ανάλογα και με την προστατευτική θεραπεία που ακολουθήθηκε. Ωστόσο όταν το σταφύλι μετατράπηκε σε κρασί παρατηρήθηκε σημαντική μείωση των υπολειμμάτων, με το cyprodinil να έχει υποστεί μείωση περίπου

80%, το fludioxonil να παρουσιάζει μείωση περίπου 70%, και τη tebuconazole να παρουσιάζει μείωση περίπου 50% ενώ καμία μείωση δεν παρατηρήθηκε στο pyrimethanil. Οι δύο τεχνικές οινοποίησης που χρησιμοποίησαν (με και χωρίς διαβροχή) είχαν την ίδια επίδραση επί των υπολειμμάτων των μυκητοκτόνων εκτός από το fludioxonil το οποίο παρουσίασε τη μέγιστη μείωση στην οινοποίηση με διαβροχή. (Cabras et al., 1997)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

5.1.-Σκοπός:

Ο σκοπός του πειράματος ήταν η παρακολούθηση της πορείας των υπολειμμάτων συγκεκριμένων μυκητοκτόνων φυτοπροστατευτικών ουσιών σε αποθηκευμένα ρόδια (και στο χυμό τους) για χρονικό διάστημα 6 μηνών και για διαφορετικές συνθήκες ψυχρอสυντήρησης. Οι διαφορετικές συνθήκες συντήρησης αφορούσαν :

- Σε συνήθεις συνθήκες ψυχρอสυντήρησης (θερμοκρασία $5\pm 1^{\circ}\text{C}$ και σχετική υγρασία 90%)
- Σε συνήθεις συνθήκες ψυχρอสυντήρησης, αλλά με παρουσία όζοντος στο ψυκτικό θάλαμο (ατμόσφαιρα όζοντος με συγκέντρωση 300 ppb, συνεχή και για όλο το χρονικό διάστημα της ψυχρอสυντήρησης)
- Σε φυσιολογικές συνθήκες ψυχρอสυντήρησης, αλλά οι καρποί να βρίσκονται τοποθετημένοι σε ειδική σακούλα τύπου Xtend, ώστε να προστατευθούν από την αφυδάτωση.

Το πείραμα έγινε σε ρόδια ποικιλίας Hicaz από το Αγρόκτημα του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης και η ψυχρอสυντήρηση τους έγινε στις εγκαταστάσεις του Εργαστηρίου Δενδροκομίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.

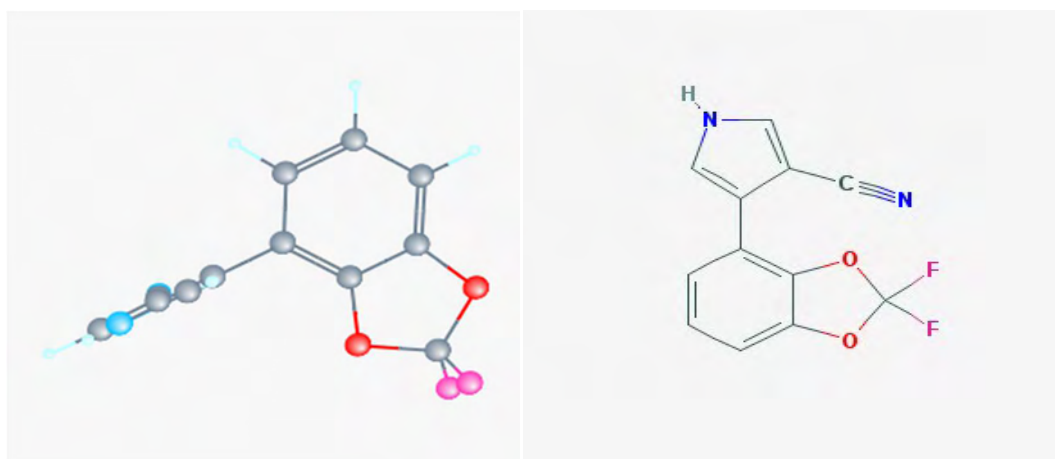
Ως μυκητοκτόνα επιλέχθηκαν τα cyprodinil & fludioxonil, τα οποία και εφαρμόστηκαν μετασυλλεκτικά. Η παρακολούθηση της πορείας των υπολειμμάτων στους καρπούς διήρκεσε έξι μήνες. Η δειγματοληψία των καρπών πραγματοποιούνταν ανά 2 μήνες, ξεκινώντας από την μέρα μηδέν, κατά την οποία τα ρόδια εμβαπτίστηκαν στα μυκητοκτόνα και εισήχθησαν στους θαλάμους ψυχρอสυντήρησης. Για την ανάλυση των δειγμάτων των ροδιών εφαρμόστηκε αναλυτική μεθοδολογία που έχει ακολουθηθεί για την ανάλυση υπολειμμάτων μυκητοκτόνων σε μήλα. Η αναλυτική αυτή μεθοδολογία επικυρώθηκε στο εργαστήριο ως προς την ορθότητα και την ακρίβειά της στην ανάλυση ροδιών και προσαρμόστηκε για την ανάλυση χυμού ροδιού. Συγκεκριμένα για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων μυκητοκτόνων στα δείγματα ροδιών και χυμού ροδιών χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης.

5.2.-Φυτοπροστατευτικά προϊόντα και οι εφαρμογές τους στα ρόδια

Το εμπορικό σκεύασμα που εφαρμόστηκε μετασυλλεκτικά με εμβάπτιση στα ρόδια ήταν το Switch 25/37,5 WG που περιέχει τις δραστικές ουσίες fludioxonil σε συγκέντρωση 25% και cyprodinil σε συγκέντρωση 37,5% υπό την μορφή βρέξιμων κόκκων. Η εμβάπτιση των καρπών έγινε σε υδατικό διάλυμα του παραπάνω σκευάσματος με δόση 150g / 100L νερού

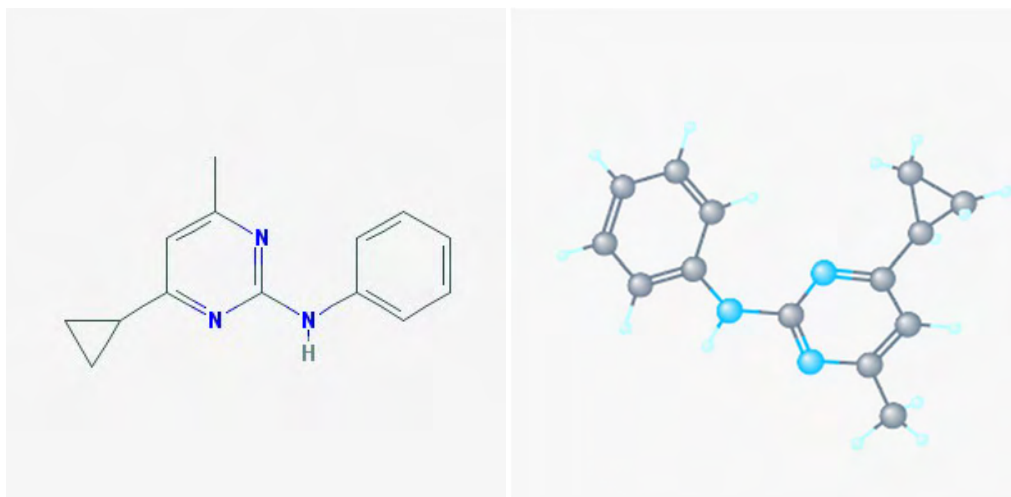
Το παραπάνω φυτοπροστατευτικό προϊόν είναι μείγμα δύο μυκητοκτόνων, ενός διασυστηματικού (cyprodinil) και ενός επαφής (fludioxonil) με προστατευτική και θεραπευτική δράση. Τα φαινυλοπυρρολικά (fludioxonil) προκαλούν βλάβες στις κυτταρικές μεμβράνες των μυκήτων. Οι ανιλνοπυριμιδίνες (cyprodinil) παρεμποδίζουν την απέκκριση λυτικών ενζύμων από τα παθογόνα (http://www.minagric.gr/syspest/syspest_Detail.aspx?kod_farmak=6720).

Η ευρεία χρήση του **fludioxonil** έγκειται στο γεγονός ότι καλύπτει ένα ευρύ φάσμα δράσης, καθώς ελέγχει και περιορίζει έναν πολύ μεγάλο αριθμό από παθογόνα που αναπτύσσονται κατά την διάρκεια της αποθήκευσης, αλλά ταυτόχρονα έχει ανασταλτική δράση απέναντι σε ασθένειες που αναπτύσσονται στο φυτό όπως *Penicillium* sp., *Alternaria* sp., *Botrytis cinerea*, *Cladosporium* sp., *Fusarium* sp., *Cylindrocladium* sp., *Stemphylium* sp. Δρα στα σπόρια και στο μυκήλιο, κάτι το οποίο αποτελεί μεγάλο πλεονέκτημα κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης, καθώς δεν επιτρέπει την εξάπλωση του παθογόνου. Με αυτόν τον τρόπο δράσης αντιμετωπίζονται και τα προβλήματα ανθεκτικότητας.



Εικόνα 3. Δομή μορίου του **fludioxonil**

Το **cyprodinil** ανήκει στην ομάδα των ανιλινοπυριμιδινών και αποτελεί ένα διασυστηματικό μυκητοκτόνο, το οποίο έχει τόσο προστατευτική όσο και θεραπευτική δράση (παρουσιάζει αποπλαστική κίνηση και διελασματική δράση). Παρεμποδίζει τη βιοσύνθεση των αμινοξέων, αναστέλλοντας την επιμήκυνση του μυκηλίου και την διείσδυση του στην φυλλική επιφάνεια.



Εικόνα 4. Δομή μορίου του **cyprodinil**.

5.3.-Μεταχειρίσεις, Ψυχροσυντήρηση και Δειγματοληψία

Η εφαρμογή έγινε λίγες ημέρες μετά τη συγκομιδή των ροδιών (αρχές Οκτωβρίου) με εμβάπτισή τους σε υδατικό διάλυμα του προαναφερθέντος φυτοπροστατευτικού προϊόντος σε θερμοκρασία διαλύματος 18°C και για χρονικό διάστημα εμβάπτισης 4 min. Τα ρόδια αμέσως μετά την εμβάπτιση αφέθηκαν στον περιβάλλοντα χώρο με σκοπό να στεγνώσουν και κατόπιν τοποθετήθηκαν σε κλούβες και εισήχθησαν στη ψυχροσυντήρηση σε θερμοκρασία 5±1°C και σχετική υγρασία 90%. Το σύνολο των εμβαπτισμένων ροδιών χωρίστηκε και αποθηκεύτηκε σε 2 διαφορετικούς θαλάμους ψυχροσυντήρησης. Ο πρώτος θάλαμος ψυχροσυντήρησης με ατμόσφαιρα όζοντος συγκέντρωσης 300 ppb, ενώ ο δεύτερος ήταν θάλαμος κοινής ψύξης.

Οι διαφορετικές συνθήκες συντήρησης αφορούσαν :

1. Σε συνήθειες συνθήκες ψυχροσυντήρησης (θερμοκρασία 5±1°C και σχετική υγρασία 90%)

2. Σε συνθήκες συνθήκες ψυχροσυντήρησης, αλλά με παρουσία όζοντος στον ψυκτικό θάλαμο (ατμόσφαιρα όζοντος με συγκέντρωση 300 ppb, συνεχή και για όλο το χρονικό διάστημα της ψυχροσυντήρησης)
3. Σε φυσιολογικές συνθήκες ψυχροσυντήρησης, αλλά οι καρποί να βρίσκονται τοποθετημένοι σε ειδική σακούλα τύπου Xtend, ώστε να προστατευθούν από την αφυδάτωση.

Σε όλες τις μεταχειρίσεις δεν υπήρξε καμιά άλλη μετασυλλεκτική επεξεργασία.

Κατά την διάρκεια του πειράματος η παρακολούθηση της πορείας των υπολειμμάτων στα ρόδια όλων των μεταχειρίσεων έγινε με την ανάλυση δειγμάτων ροδιών που λαμβάνονταν ανά χρονικά διαστήματα 2 μηνών μετά την εισαγωγή τους στη ψυχροσυντήρηση και για συνολικό χρονικό διάστημα περίπου 6 μηνών.

Πιο συγκεκριμένα, οι δειγματοληψίες που διενεργήθηκαν στις τρεις μεταχειρίσεις του πειράματος πραγματοποιήθηκαν μετά το πέρας 2, 4 & 6 μηνών ψυχροσυντήρησης (ή διαφορετικά, μετά το πέρας 60, 120, 180 ημερών ψυχροσυντήρησης). Δείγματα επίσης ελήφθησαν και κατά την πρώτη ημέρα εμβάπτισης των ροδιών και λίγο πριν την εισαγωγή τους στη ψυχροσυντήρηση (ημέρα 0).

Σε κάθε δειγματοληψία και για κάθε μεταχείριση λαμβάνονται 9 ρόδια με το βάρος του κάθε καρπού να κυμαίνεται από 150 έως 700g (μ.ο ~425g) με σκοπό να είναι αντιπροσωπευτικό του εύρους του μεγέθους των ροδιών σε όλες τις μεταχειρίσεις. Όλα τα δείγματα ροδιών επεξεργάστηκαν στο εργαστήριο εντός 24-48 ωρών από την έξοδο τους από την ψυχροσυντήρηση και τα αναλυτικά δείγματα τοποθετούνταν στο καταψύκτη μέχρι την ανάλυση τους.

Για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων τόσο στο φυτικό ιστό όσο και στο χυμό των καρπών ελέγχθηκε αναλυτική μέθοδος προσδιορισμού των υπολειμμάτων fludioxonil και cyprodinil στα υπό μελέτη υποστρώματα ροδιών με υγρή χρωματογραφία με ανιχνευτή υπεριώδους (High Performance Liquid Chromatography – Ultra-violet detector, HPLC-UV) μετά από εκχύλιση τους με διάλυμα εξανίου-οξικού αιθυλεστέρα.

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

5.4.-Προετοιμασία των δειγμάτων για ανάλυση

Τα συλλεχθέντα δείγματα (αρχικό δείγμα) των ροδιών μεταφέρονταν στο εργαστήριο, όπου αρχικά γινόταν ζύγιση και καταγραφή των μεγεθών (αριθμός και βάρος). Ακολουθούσε μείωση του αρχικού δείγματος σε εργαστηριακό δείγμα τεμαχίζοντας τους καρπούς στη μέση με σκοπό το μισό ρόδι να αποτελέσει το αναλυτικό δείγμα για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων στον καρπό (ακολουθούσε ομογενοποίηση με κοινό οικιακό blender και εν συνεχεία μεταφερόταν σε αποστειρωμένα σακουλάκια), ενώ το άλλο μισό ρόδι να χρησιμοποιηθεί για την παραλαβή του χυμού και για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων στο χυμό. Η χυμοποίηση γινόταν με τη χρήση εργαστηριακού αποχυμωτή και ο χυμός τοποθετούταν σε αποστειρωμένα πλαστικά μπουκαλάκια. Σε όλα τα σακουλάκια και τα μπουκαλάκια αναγράφονταν τα στοιχεία του δείγματος και φυλάσσονταν στην κατάψυξη στους -22 °C έως ότου γίνει η ανάλυση τους.

5.5.-Διαλύτες

Διαλύτες (κατηγορίας pesticide residues analysis): Οξικός αιθυλεστέρας και Εξάνιο.

Διαλύτες (κατηγορίας HPLC analysis) : Νερό, Μεθανόλη, Ακετονιτρίλιο.

5.6 .-Δραστικές ουσίες και πρότυπα διαλύματα

Οι δραστικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν fludioxonil (καθαρότητας 99,8%) και cyprodinil (καθαρότητας 98,8%).

Από τις παραπάνω ουσίες παρασκευάστηκαν αρχικά μητρικά πρότυπα διαλύματα 1000 µg/mL σε μεθανόλη για την κάθε ουσία και ακολούθως μικτό διάλυμα εργασίας 100 µg/mL κάθε ουσίας σε μεθανόλη. Από το μικτό διάλυμα παρασκευάστηκαν με αραιώση άλλα διαλύματα εργασίας τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα ανάκτησης αλλά και ως πρότυπα διαλύματα για τη βαθμονόμηση του χρωματογραφικού σήματος. Συγκεκριμένα παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα σε διάλυμα μεθανόλης-νερού

(7:3) συγκέντρωσης 0,02 µg/mL, 0,03 µg/mL, 0,06 µg/mL, 0,12 µg/mL , 0,2 µg/mL , 0,6µg/mL, 1 µg/mL, 2 µg/mL και 4 µg/mL.

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

5.7.-Υλικά και όργανα εξοπλισμού

Για την προετοιμασία των προτύπων διαλυμάτων, την προετοιμασία όλων των δειγμάτων καρπών και χυμών του πειράματος, καθώς και για την εκχύλισή τους χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω σκεύη και όργανα:

- Ηλεκτρική συσκευή blender για την κοπή και πολτοποίηση των ροδιών.
- Ομογενοποιητής UltraTurrax για την εκχύλιση των φυτικών ιστών.
- Φυγόκεντρος (Hettich Universal) για τη φυγοκέντρωση των εκχυλισμάτων.
- Συσκευή συμπίκνωσης με ρεύμα αζώτου για τη συμπίκνωση μέχρι ξηρού
- Συσκευή περιστροφικού εξατμιστήρα (Rotary Evaporator)
- Συσκευή παράγωγης υπερήχων (Ultrasonic)
- Γυάλινα φιαλίδια των 25mL, ογκομετρικοί κύλινδροι των 10mL, σιφώνια πλήρωσης των 1 και 10mL, μικροσύριγγες των 50, 100 και 250 µL.

Για την ανάλυση και τον προσδιορισμό των fludioxonil & cyprodinil χρησιμοποιήθηκε σύστημα Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης (HPLC- High Performance Liquid Chromatography), Hewlett Packard series1100, με ανιχνευτή UV και βρόγχο έγχυσης 20 mL. Ο διαχωρισμός των ενώσεων πραγματοποιήθηκε σε στήλη τύπου C18 (NovaPak – Waters) διαστάσεων 150 x 3,9mm. Η καταγραφή και επεξεργασία του χρωματογραφικού σήματος έγινε σε H/Y με το πρόγραμμα ChemStation. Οι συνθήκες λειτουργίας του οργάνου ήταν οι ακόλουθες:

Κινητή φάση A: μεθανόλη 50% + ακετονιτρίλιο 50%

Κινητή φάση B: μεθανόλη 45% + νερό 55%

Προγραμματισμός ροής:

0-3 min → A/B = 0/100
4-7 min → A/B = 20/80
10-16 min → A/B = 40/60
18-25 min → A/B = 80/20
28-31 min → A/B = 0/100
Ροή κινητής φάσης 1 mL/min
Θερμοκρασία στήλης 40°C
Μήκος κύματος : 245nm

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

5.8 .-Διαδικασία εκχύλισης δειγμάτων

Για την ανάλυση των δειγμάτων του φυτικού ιστού των καρπών (ροδιών) για τον προσδιορισμό των fludioxonil και cyprodinil ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία εκχύλισης:

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

Για την ανάλυση των δειγμάτων του χυμού των ροδιών για τον προσδιορισμό των fludioxonil και cyprodinil ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

- Παραλαβή 5 mL χυμού δείγματος ροδιού σε γυάλινο σωλήνα φυγοκέντρωσης.
- Προσθήκη 10 mL διαλύματος μείγματος εξανίου και οξικού αιθυλεστέρα (1:1) και ομογενοποίηση σε Ultra Turrax για 60 sec.
- Φυγοκέντρωση των σωλήνων για 5 min.
- Λήψη με σιφόνιο 7 mL από το υπερκείμενο εκχύλισμα και μεταφορά του σε σφαιρικές φιάλες.
- Συμπύκνωση μέχρι ξηρού υπό κενό σε συσκευή περιστροφικού εξατμιστήρα σε λουτρό θερμοκρασίας 40°C.
- Επαναδιάλυση του στερεού υπολείμματος σε 0,7mL διαλύματος μεθανόλης-νερού 7:3 .
- Ανακίνηση και ομογενοποίηση του επανασυσταθέντος διαλύματος σε λουτρό υπερήχων.
- Φιλτράρισμα σε φίλτρα 0,45 μm και ταυτόχρονη μεταφορά του διαλύματος σε φιαλίδια χρωματογραφίας.
- Χρωματογραφική ανάλυση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

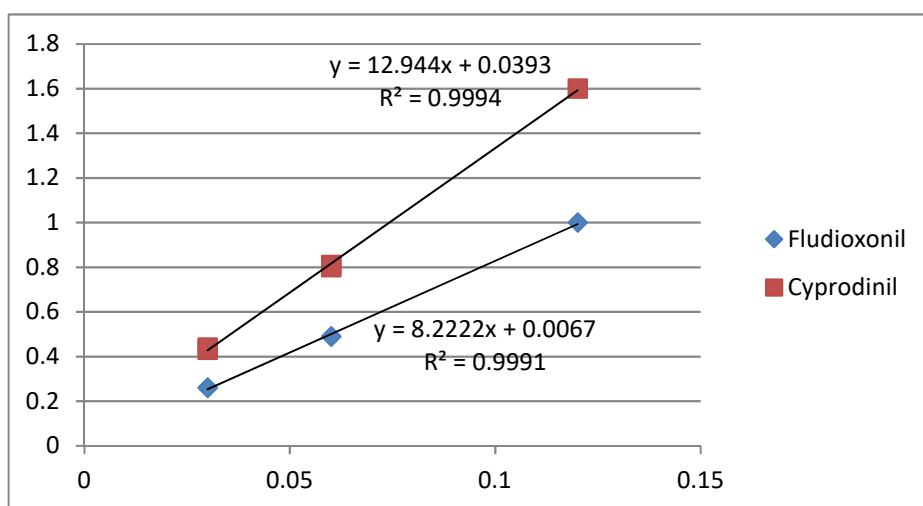
6.1.- Αναλυτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου ανάλυσης

Η ταυτοποίηση των fludioxonil και cyprodinil στα χρωματογραφήματα έγινε με βάση τους χρόνους κατακράτησης τους, οι οποίοι στις εφαρμοζόμενες χρωματογραφικές συνθήκες είναι 11,34 min για το fludioxonil και 14,9 min για το cyprodinil.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων για τις δυο δραστικές ουσίες της μελέτης στα δείγματα ροδιών πραγματοποιήθηκε με την τεχνική του εξωτερικού πρότυπου με τη χρήση καμπύλης αναφοράς. Με τη χρήση προτύπων διαλυμάτων παρήχθησαν οι καμπύλες αναφοράς και μελετήθηκαν τόσο η γραμμικότητα όσο και η ευαισθησία του ανιχνευτή για την κάθε μια δραστική ουσία.

Στα Διαγράμματα 1 και 2 παρουσιάζονται τα γραφήματα των καμπυλών αναφοράς (βαθμονόμησης) των fludioxonil και cyprodinil με χρήση προτύπων διαλυμάτων για το σύστημα HPLC-UV.

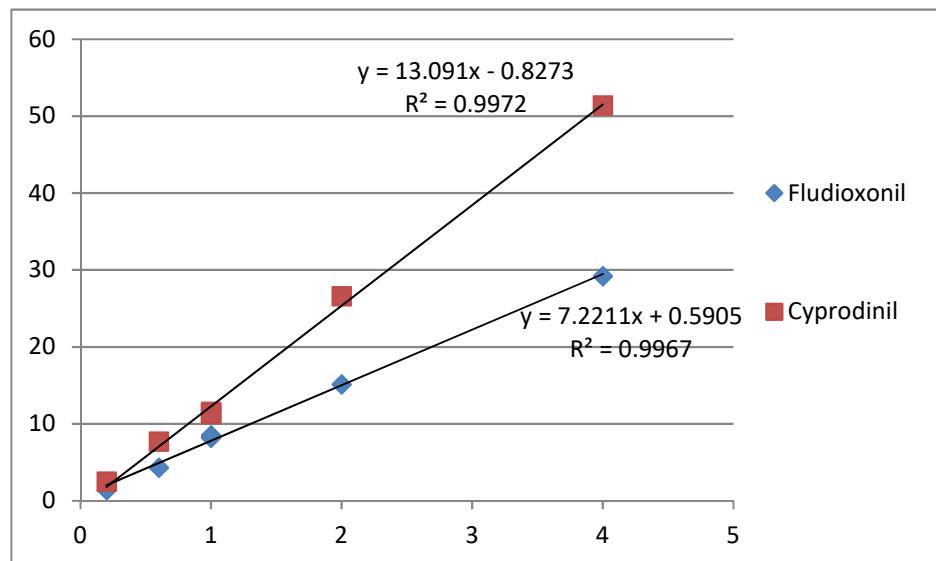
Επίσης παρουσιάζονται και οι εξισώσεις συσχέτισης του χρωματογραφικού σήματος



Διάγραμμα 1: Καμπύλη αναφοράς για πρότυπα διαλύματα fludioxonil και cyprodinil χαμηλής συγκέντρωσης (χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων στους χυμούς).

με την συγκέντρωση του ενέσιμου διαλύματος-προτύπου, καθώς και ο συντελεστής συσχέτισης R^2 , όπως προέκυψαν από την επεξεργασία των χρωματογραφικών αποκρίσεων με τη μέθοδο των ελάχιστων τετραγώνων.

Όπως φαίνεται, οι χρωματογραφικές αποκρίσεις και για τις δύο ουσίες παρουσιάζουν γραμμικότητα στην περιοχή συγκεντρώσεων μελέτης των δραστικών ουσιών, με πολύ καλές τιμές συντελεστών συσχέτισης που κυμαίνονται από 0,997 έως 0,999.



Διάγραμμα 2: Καμπύλη αναφοράς για πρότυπα διαλύματα fludioxonil και cyprodinil (χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων στους καρπούς).

Η μέθοδος εκχύλισης και χρωματογραφικού προσδιορισμού των fludioxonil και cyprodinil ελέγχθηκε ως προς την αξιοπιστία της με πειράματα ανάκτησης. Συγκεκριμένα, δείγματα ροδιού (τα οποία δεν είχαν υποστεί τις μετασυνθετικές μεταχειρίσεις του πειράματος, και άρα δεν είχαν εμβαπτιστεί με τα δύο γεωργικά φάρμακα της μελέτης), εμβολιάστηκαν με γνωστή ποσότητα πρότυπου μικτού διαλύματος των δυο αυτών ουσιών, ώστε να προκύψουν τα εμβολιασμένα δείγματα σε διαφορετικά επίπεδα συγκεντρώσεων (τέσσερις επαναλήψεις ανά επίπεδο). Τα εμβολιασμένα δείγματα αναλύθηκαν (εκχύλιση, αλλαγή διαλύτη, χρωματογραφική έκχυση) με την μέθοδο που αναφέρθηκε και προσδιορίστηκε η συγκέντρωση των φυτοπροστατευτικών ουσιών. Τέλος, έγινε σύγκρισή της με τη συγκέντρωση εμβολιασμού και υπολογίστηκε η ανάκτηση και η επαναληψιμότητα της εφαρμοσμένης μεθόδου για την κάθε μία ουσία. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για τους χυμούς ροδιού καθώς και εκεί έπρεπε να ελεγχτεί ως προς την αξιοπιστία της η μέθοδος

εκχύλισης. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα αυτά παρουσιάζονται στους Πίνακες 1 και 2.

Οι τιμές της ανάκτησης βρέθηκαν από 75% έως 78% για το fludioxonil και από 70% έως 81% για το cyprodinil για την ανάλυση των καρπών και > 95% για την ανάλυση των χυμών. Οι τιμές αυτές είναι ικανοποιητικές, καθώς είναι γνωστό ότι, όταν η ανάκτηση κυμαίνεται μεταξύ 70% και 110% της συγκέντρωσης με την οποία φορτίστηκε ο μάρτυρας, τότε η ορθότητα της μεθόδου θεωρείται αποδεκτή και τα αποτελέσματα αξιόπιστα (Council Directive 94/43/EC, Greve, 1984).

Πίνακας 5: Ποσοστά % ανάκτησης των fludioxonil και cyprodinil από ανάλυση ροδιών και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) για n=4

Δραστική Ουσία	Επίπεδα Εμβολιασμού	
	0,2 mg/kg	2,0 mg/kg
fludioxonil		
Φόρτιση 1 ^η	73%	66%
Φόρτιση 2 ^η	77%	79%
Φόρτιση 3 ^η	93%	70%
Φόρτιση 4 ^η	70%	85%
Average %	78,3%	75%
RSD %	10,2%	8,6%
cyprodinil		
Φόρτιση 1 ^η	90%	66%
Φόρτιση 2 ^η	72%	62%
Φόρτιση 3 ^η	69%	79%
Φόρτιση 4 ^η	94%	74%
Average %	81,3%	70,3%
RSD %	12,6%	7,7%

Επίσης, οι τιμές των σχετικών τυπικών αποκλίσεων είναι 10,2% και 8,6% για το fludioxonil και 12,6% και 7,7% για το cyprodinil στην ανάλυση των καρπών και 18,5% και 22,5%, αντίστοιχα στην ανάλυση των χυμών. Οι τιμές αυτές οδηγούν στο

συμπέρασμα ότι η μέθοδος που αναπτύχθηκε και χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων των δύο αυτών δραστικών ουσιών στα ρόδια εμφανίζει ικανοποιητική ακρίβεια.

Πίνακας 6: Ποσοστά % ανάκτησης των fludioxonil και cyprodinil από ανάλυση χυμού ροδιών και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) για n=4

Δραστική Ουσία	Επίπεδο Εμβολιασμού
	0,06 mg/kg
fludioxonil	
Φόρτιση 1 ^η	106%
Φόρτιση 2 ^η	85%
Φόρτιση 3 ^η	78%
Φόρτιση 4 ^η	118%
Average %	96,8%
RSD %	18,5%
cyprodinil	
Φόρτιση 1 ^η	73%
Φόρτιση 2 ^η	117%
Φόρτιση 3 ^η	111%
Φόρτιση 4 ^η	79%
Average %	95,0%
RSD %	22,2%

Το όριο ποσοτικοποίησης (Limits of Quantification - LOQ) για την κάθε ουσία ορίστηκε αφενός με βάση το δεκαπλάσιο του θορύβου χρωματογραφικών εκχυλισμάτων των ροδιών (μάρτυρας) και αφετέρου λαμβάνοντας υπόψη τη χαμηλότερη συγκέντρωση των πειραμάτων ανάκτησης με ικανοποιητική ορθότητα και ακρίβεια. Έτσι ως LOQ για την χρησιμοποιούμενη μέθοδο ανάλυσης ροδιών για τον προσδιορισμό των φυτοπροστατευτικών ουσιών της μελέτης ορίζονται για το fludioxonil και το cyprodinil τα 0,10 mg/kg στον ιστό των καρπών και τα 0,003 mg/kg στους χυμούς ροδιού.

6.2 Υποβάθμιση των υπολειμμάτων του fludioxonil σε καρπούς ροδιών

Τα αποτελέσματα που δείχνουν την υποβάθμιση των υπολειμμάτων του **fludioxonil** σε αυτή την μελέτη παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 3 καθώς και στους Πίνακες 7 έως 9. Τα επίπεδα υπολειμμάτων στο συγκεκριμένο σκέλος αναφέρονται στους καρπούς του φρούτου περιλαμβάνοντας και τον φλοιό και το βρώσιμο μέρος (σύνολο καρπού). Η μέση τιμή προκύπτει από ανάλυση 9 δειγμάτων (9 καρπών) ανά μεταχείριση. Στους Πίνακες 7 έως 9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα υπολειμμάτων **fludioxonil** στα δείγματα ροδιών που συντηρήθηκαν σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης, σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης υπό την παρουσία όζοντος και σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης αφού πρώτα τα ρόδια είχαν τοποθετηθεί σε Xtend σακούλα.

Η αρχική συγκέντρωση υπολειμμάτων του **fludioxonil** στα ρόδια, μετά την μετασυλλεκτική τους εμβάπτιση βρέθηκε $1,25 \pm 0,27$ mg/kg. Με το πέρας 4 μηνών έγιναν μετρήσεις στα ρόδια και των τριών μετασυλλεκτικών μεταχειρίσεων - (απλή ψυχοσυντήρηση, ψυχοσυντήρηση με την παρουσία όζοντος, και ψυχοσυντήρηση με ταυτόχρονη τοποθέτηση του ρόδιου σε σακούλα Xtend)- όπου και βρεθήκαν, όπως παρουσιάζονται στους Πίνακες 7-9, οι παρακάτω συγκεντρώσεις **fludioxonil** :

- $0,49 \pm 0,12$ mg/kg στα ρόδια που παρέμειναν στην απλή ψυχοσυντήρηση
- $0,79 \pm 0,24$ mg/kg στα ρόδια που είχαν παραμείνει σε απλή ψυχοσυντήρηση με παρουσία όζοντος
- $0,33 \pm 0,09$ mg/kg στα ρόδια που ήταν τοποθετημένα μέσα στη σακούλα Xtend.

Πίνακας 7: Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων **fludioxonil** σε ρόδια, τυπική απόκλιση (SD), σχετική τυπική απόκλιση (RSD) και ποσοστό μείωσης % κατά το πέρας της συντήρησής τους σε **συνθήκες απλής ψυχροσυντήρησης** και σε διάφορα χρονικά διαστήματα (μήνες) .

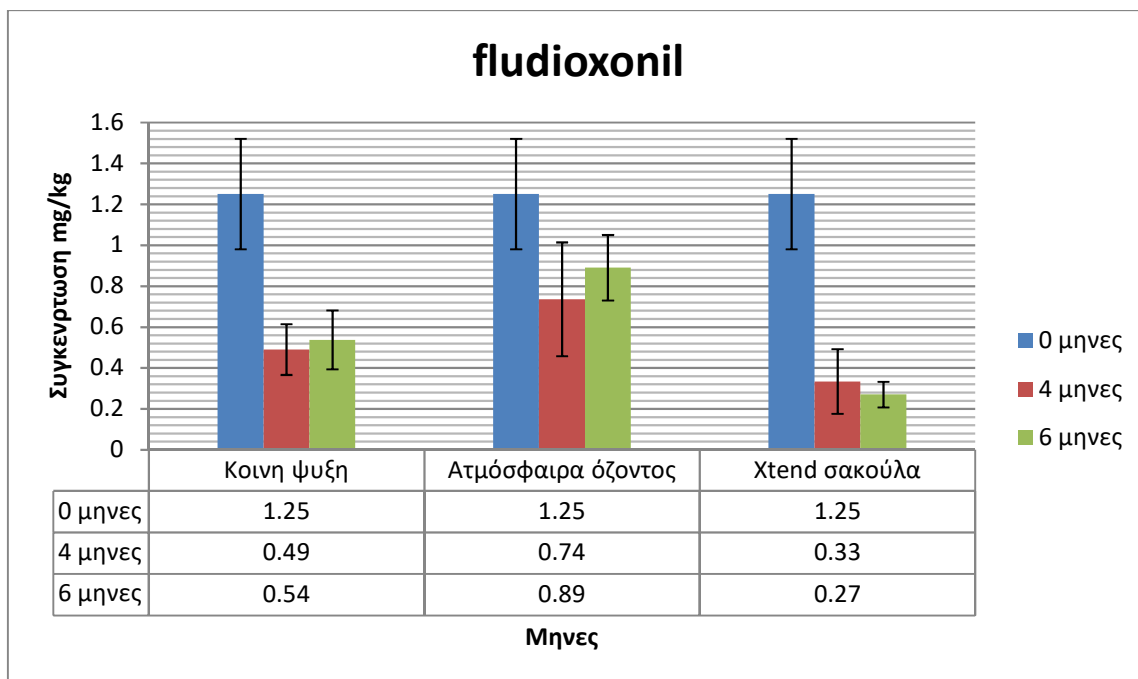
ΧΡΟΝΟΣ (μήνες)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (mg/kg)	SD	RSD (%)	ΠΟΣΟΣΤΟ ΜΕΙΩΣΗΣ %
0	1,25	0,27	21,6	-
4	0,49	0,12	25,3	61%
6	0,54	0,14	26,8	57%

Πίνακας 8 : Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων **fludioxonil** σε ρόδια, τυπική απόκλιση (SD), σχετική τυπική απόκλιση (RSD) και ποσοστό μείωσης % κατά το πέρας της συντήρησής τους σε συνθήκες ψυχροσυντήρησης **παρουσία όξοντος**, σε διάφορα χρονικά διαστήματα (μήνες) .

ΧΡΟΝΟΣ (μήνες)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (mg/kg)	SD	RSD (%)	ΠΟΣΟΣΤΟ ΜΕΙΩΣΗΣ %
0	1,25	0,27	22,0	-
4	0,79	0,24	30,4	36.80%
6	0,84	0,14	16,7	32.80%

Πίνακας 9 : Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων **fludioxonil** σε ρόδια, τυπική απόκλιση (SD), σχετική τυπική απόκλιση (RSD) και ποσοστό μείωσης % κατά το πέρας της συντήρησής τους σε συνθήκες ψυχροσυντήρησης ,αφού πρώτα είχαν τοποθετηθεί σε **Xtend σακούλα**, σε διάφορα χρονικά διαστήματα (μήνες).

ΧΡΟΝΟΣ (μήνες)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (mg/kg)	SD	RSD (%)	ΠΟΣΟΣΤΟ ΜΕΙΩΣΗΣ %
0	1,25	0,27	22,0	-
4	0,33	0,09	26,9	73%
6	0,27	0,06	22,2	78%



Διάγραμμα 3: Πορεία της συγκέντρωσης υπολειμμάτων **fludioxonil** ανάλογα με τον τρόπο συντήρησης στους ιστούς ροδιού στους 0, 4, 6 μήνες

Και στις 3 μεταχειρίσεις που μελετήθηκαν, υπάρχει μείωση που κυμαίνεται από 36,8% έως 60,8% και 73%, αντίστοιχα στη συγκέντρωση του fludioxonil. Μεγαλύτερη μείωση παρουσιάζεται στα ρόδια που είχαν τοποθετηθεί στην σακούλα Xtend. Αυτό οφείλεται κατά κύριο λόγο στο μεγαλύτερο ποσοστό υγρασίας που υπήρχε και το οποίο δημιούργησε ένα περιβάλλον που βοήθησε στην βιοαποικοδόμηση της δραστικής ουσίας από μικροοργανισμούς. Η δραστική μείωση όμως των υπολειμμάτων συνδυάστηκε και με προχωρημένες σήψεις στους καρπούς ροδιών που είχαν τοποθετηθεί στην σακούλα Xtend καθώς, και αλλοιώσεις αλλά και μαλάκωμα της φλούδας, όπως φάνηκε κατόπιν οπτικής προσέγγισης, μειώνοντας αρκετά την εμπορική αξία του φρούτου και σε πολύ λίγες περιπτώσεις καθιστώντας το μη εμπορεύσιμο.

Μείωση των υπολειμμάτων του fludioxonil που υπολογίστηκε στο ήμισυ της αρχικής συγκέντρωσης της δραστικής ουσίας παρατηρήθηκε στα ρόδια που είχαν αποθηκευτεί σε συνθήκες απλής ψυχροσυντήρησης. Η εμφάνιση των καρπών στην περίπτωση αυτή παραμένει σε ανεκτά επίπεδα.

Τέλος, η μικρότερη μείωση της συγκέντρωσης του **fludioxonil** καταγράφηκε στα ρόδια που είχαν αποθηκευτεί σε ατμόσφαιρα όζοντος, όπου σχεδόν το 75% της αρχικής

συγκέντρωσης του fludioxonil παρέμεινε στους 4 μήνες ψυχοσυντήρησης. Ως προς την εμφάνιση τα ρόδια είχαν εξαιρετική δομή και σκληρότητα, αλλά και εσωτερικά ήταν σχεδόν αψεγάδιαστα, καθιστώντας τα ως τα πλέον εμπορεύσιμα σε σχέση με τις άλλες δυο μεταχειρίσεις που μελετήθηκαν. Η σχετικά μικρότερη μείωση των υπολειμμάτων του fludioxonil θα μπορούσε να αποδοθεί στο μικρότερο βαθμό βιοαποικοδόμησης της δραστικής ουσίας, λόγω της πιθανής δράσης του όζοντος στη μείωση του μικροβιακού φορτίου της επιδερμίδας των ροδιών.

Η ίδια εικόνα παρατηρήθηκε και στα αποτελέσματα των υπολειμμάτων στους 6 μήνες. Πιο συγκεκριμένα οι συγκεντρώσεις του **fludioxonil** είναι :

- $0,54 \pm 0,14$ mg/kg στα ρόδια που παρέμειναν στην απλή ψυχοσυντήρηση
- $0,84 \pm 0,14$ mg/kg στα ρόδια που είχαν παραμείνει σε απλή ψυχοσυντήρηση με παρουσία όζοντος
- $0,27 \pm 0,06$ mg/kg στα ρόδια που ήταν τοποθετημένα μέσα στη σακούλα Xtend.

Παρατηρείται δηλαδή μια μείωση της τάξεως του 57%, 32,8% 78,4% αντίστοιχα στη συγκέντρωση του **fludioxonil**, **ανάλογα με τη μεταχείριση**. Και εδώ φαίνεται ότι τη μεγαλύτερη μείωση, μακράν, παρουσιάζουν τα υπολείμματα στα ρόδια που ήταν τοποθετημένα σε Xtend σακούλα, ακολουθεί αυτή στα ρόδια που είχαν αποθηκευτεί σε απλή ψυχοσυντήρηση και τέλος αυτή στα ρόδια που είχαν αποθηκευτεί υπό την παρουσία όζοντος.

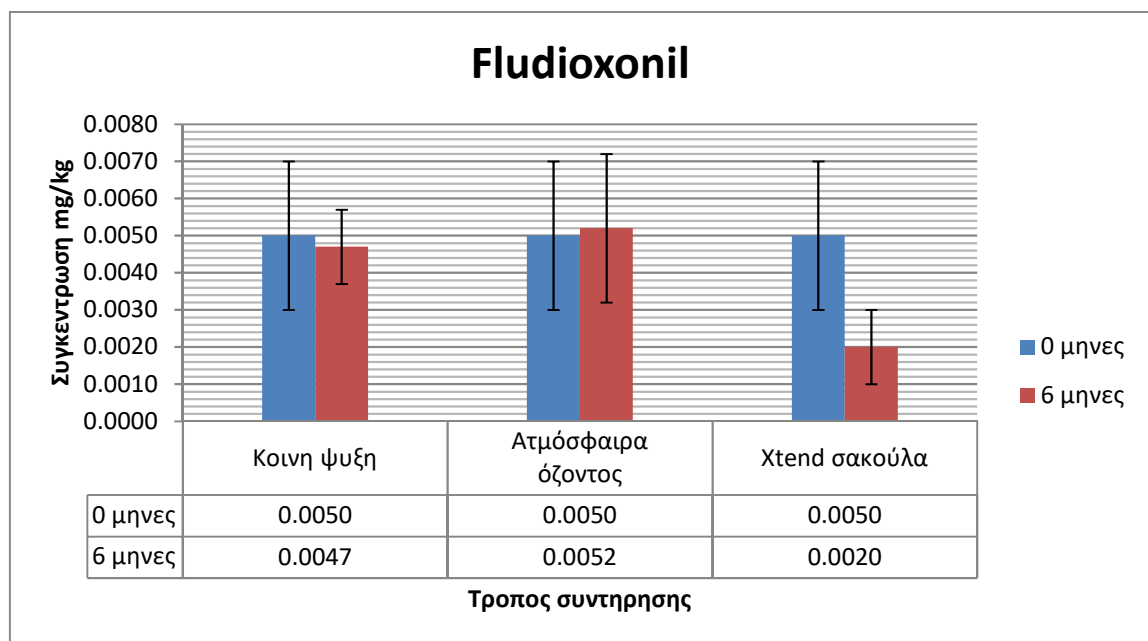
Από τους 4 έως τους 6 μήνες δεν παρατηρήθηκε κάποια περαιτέρω σημαντική τάση υποβάθμισης της συγκέντρωσης της δραστικής ουσίας στα ρόδια, ενώ και η όποια διαφοροποίηση που παρατηρήθηκε δεν είναι στατιστικά σημαντική. Ωστόσο, με το πέρασμα του διαστήματος των 6 μηνών παρατηρήθηκε –οπτικά- μεγαλύτερη αλλοίωση της εξωτερικής εμφάνισης των ροδιών και των τριών μεταχειρίσεων.

6.3 Υποβάθμιση των υπολειμμάτων του fludioxonil σε χυμούς ροδιών

Τα αποτελέσματα, όσον αφορά στην παρουσία των υπολειμμάτων του **fludioxonil** σε χυμούς ροδιών, εμφανίζονται στο Διάγραμμα 4 καθώς και στους Πίνακες 10 έως 12. Τα επίπεδα υπολειμμάτων στο συγκεκριμένο σκέλος αναφέρονται αποκλειστικά και μόνο

στους χυμούς των ροδιών. Η μέση τιμή προκύπτει έπειτα από ανάλυση 8-9 δειγμάτων ανά μεταχείριση.

Στους Πίνακες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα εμφάνισης υπολειμμάτων **fludioxonil** στους χυμούς που προήλθαν από δείγματα ροδιών που συντηρηθήκαν σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης, σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης υπό την παρουσία όζοντος και σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης αφού πρώτα τα ρόδια είχαν τοποθετηθεί σε Xtend σακούλα.



Διάγραμμα 4 : Η πορεία της συγκέντρωσης υπολειμμάτων **fludioxonil** στους χυμούς ροδιών ανάλογα με τον τρόπο συντήρησης των καρπών στους 0 & 6 μήνες.

Πίνακας 10 : Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων **fludioxonil**, τυπική απόκλιση (SD), σχετική τυπική απόκλιση (RSD) και ποσοστό μείωσης % κατά το πέρας των μηνών σε χυμούς από ρόδια τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες **απλής ψυχοσυντήρησης** σε διάφορα χρονικά διαστήματα.

ΧΡΟΝΟΣ (μήνες)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (mg/Kg)	SD	RSD (%)	ΠΟΣΟΣΤΟ ΜΕΙΩΣΗΣ %
0	0,0050	0,0020	45,8	-
6	0,0047	0,0010	21,3	6

Πίνακας 11 : Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων **fludioxonil**, τυπική απόκλιση (SD), σχετική τυπική απόκλιση (RSD) και ποσοστό μείωσης % σε χυμούς από ρόδια τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης, **παρουσία όζοντος**, σε διάφορα χρονικά διαστήματα.

ΧΡΟΝΟΣ (μήνες)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (mg/Kg)	SD	RSD (%)	ΠΟΣΟΣΤΟ ΜΕΙΩΣΗΣ %
0	0,0050	0,0020	45,8	-
6	0,0052	0,0020	40,1	0

Πίνακας 12 : Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων **fludioxonil**, τυπική απόκλιση (SD), σχετική τυπική απόκλιση (RSD) και ποσοστό μείωσης % σε χυμούς από ρόδια τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης, αφού πρώτα είχαν τοποθετηθεί σε **Xtend σακούλα**, σε διάφορα χρονικά διαστήματα (μήνες).

ΧΡΟΝΟΣ (μήνες)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (mg/Kg)	SD	RSD (%)	ΠΟΣΟΣΤΟ ΜΕΙΩΣΗΣ %
0	0,0050	0,0020	45,8	-
6	0,0020	0,0010	64,9	60

Η αρχική συγκέντρωση υπολειμμάτων του fludioxonil στους χυμούς ροδιών μετά τη μετασυλλεκτική τους εμβάπτιση βρέθηκε $0,005 \pm 0,002$ mg/kg.

Με το πέρας των 6 μηνών αποθήκευσης των καρπών, οι συγκεντρώσεις υπολειμμάτων που μετρήθηκαν στους χυμούς είναι οι παρακάτω :

- $0,005 \pm 0,001$ mg/kg στους χυμούς από ρόδια που παρέμειναν στην απλή ψυχοσυντήρηση.
- $0,005 \pm 0,002$ mg/kg στους χυμούς από ρόδια που είχαν παραμείνει σε απλή ψυχοσυντήρηση με παρουσία όζοντος.
- $0,002 \pm 0,001$ mg/kg στους χυμούς από ρόδια που ήταν τοποθετημένα μέσα στη σακούλα Xtend (συγκεντρώσεις υπολειμμάτων χαμηλότερες ή στο όριο ποσοτικοποίησης).

Χρειάζεται να αναφερθεί ότι μερικές φορές (ιδιαίτερα στην περίπτωση των ροδιών στη σακούλα Xtend) οι συγκεντρώσεις που βρέθηκαν στους χυμούς ήταν κάτω από το όριο ποσοτικοποίησης (LOQ = 0,003 mg/kg), και στις περιπτώσεις αυτές η ποσοτικοποίηση έχει ένα ημιποσοτικό χαρακτήρα,.

Όπως παρατηρήθηκε στους χυμούς που προέκυψαν από τις διαφορετικές μεταχειρίσεις των καρπών υπάρχει μείωση στη συγκέντρωση του **fludioxonil** στους χυμούς της τάξεως του 6%, 0% και 60%, αντίστοιχα με μεγαλύτερη μείωση να παρουσιάζεται στους χυμούς που προέκυψαν από ρόδια που είχαν τοποθετηθεί στην σακούλα Xtend. Η χαμηλότερη συγκέντρωση που παρατηρήθηκε στους χυμούς στην περίπτωση αυτή προφανώς αποδίδεται κατά κύριο λόγο στο χαμηλότερο φορτίο υπολειμμάτων που είχαν οι καρποί που είχαν τοποθετηθεί μέσα σε Xtend (Διάγραμμα 4).

Σε κάθε περίπτωση συγκρίνοντας τη συγκέντρωση του **fludioxonil** στους χυμούς ως προς αυτή στους καρπούς προκύπτει ένας συντελεστής μεταφοράς μικρότερος του 1% (% concentration factor < 1%), όπως προκύπτει από τον Πίνακα 9. Πρακτικά προκύπτει ότι η δραστική ουσία παραμένει κατά συντριπτικό ποσοστό στον φυτικό ιστό και τη φλούδα και δεν μεταφέρεται στο χυμό.

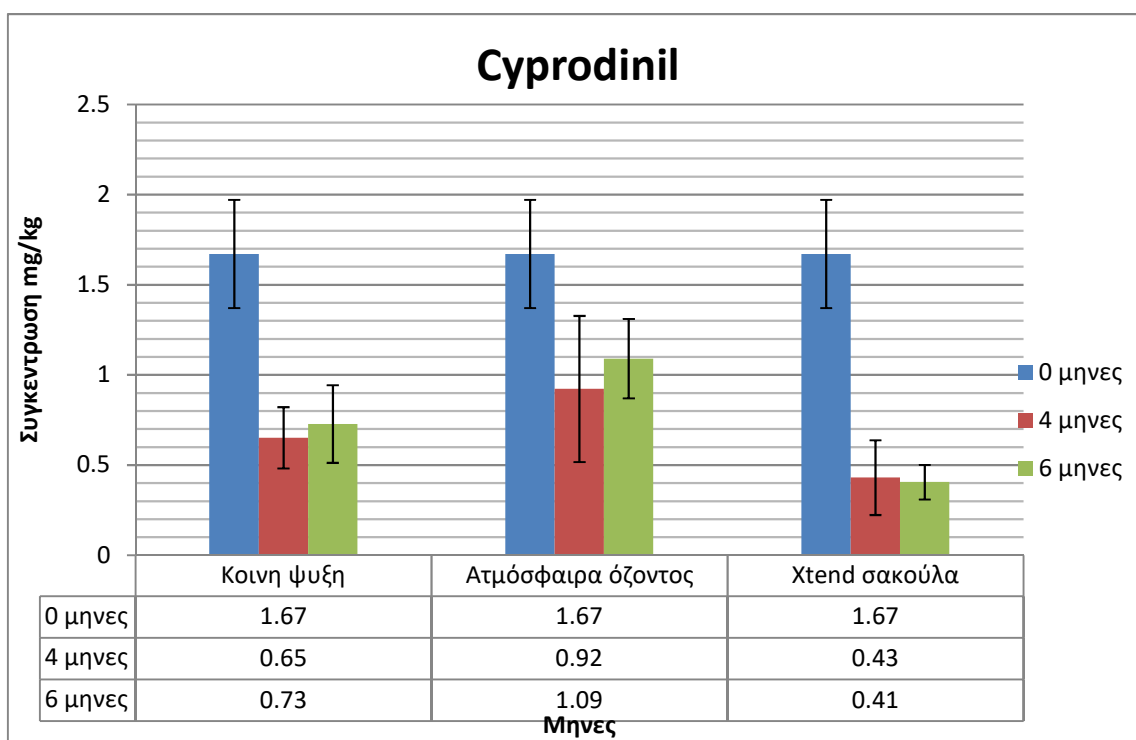
Πίνακας 13 : % Συντελεστής μεταφοράς του **fludioxonil** (συγκέντρωση δ.ο. στο χυμό/συγκέντρωση δ.ο. στον ιστό ροδιού) στους 0 μήνες καθώς και με το πέρας 6 μηνών ψυχοσυντήρησης των καρπών.

Fludioxonil	
0 μήνες	0,4 %
6 μήνες - κοινή ψύξη	0,9 %
6 μήνες - όζον	0,6 %
6 μήνες - Xtend	0,7 %

6.4 Υποβάθμιση των υπολειμμάτων του cyprodinil σε καρπούς ροδιών

Στο διάγραμμα 5 και στους πίνακες 10 έως 12 εμφανίζονται τα αποτελέσματα της υποβάθμισης των υπολειμμάτων του **cyprodinil** σε καρπούς ροδιών. Τα επίπεδα υπολειμμάτων αναφέρονται στο φυτικό ιστό συμπεριλαμβανομένης της φλούδας του ροδιού και του βρώσιμου μέρους (συνολική μάζα καρπού). Η μέση τιμή προκύπτει έπειτα από ανάλυση 8-9 δειγμάτων ανά μεταχείριση.

Στους πίνακες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα υπολειμμάτων **cyprodinil** στα δείγματα ροδιών που συντηρήθηκαν σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης, σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης με την παρουσία όζοντος και σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης μετά την τοποθέτηση των ροδιών σε Xtend σακούλα.



Διάγραμμα 5 : Πορεία της συγκέντρωσης υπολειμμάτων **cyprodinil** στους ιστούς ροδιού στους 0, 4, 6 μήνες ψυχοσυντήρησης , ανάλογα με τον τρόπο συντήρησης

Όπως φαίνεται, η αρχική συγκέντρωση υπολειμμάτων του **cyprodinil** στα ρόδια, μετά την μετασυλλεκτική τους εμβάπτιση στο διάλυμα που περιείχε την δραστική ουσία, βρέθηκε $1,67 \pm 0,30$ mg/kg.

Μετά από διάστημα 4 μηνών, έγιναν μετρήσεις στα ρόδια και των τριών μετασυλλεκτικών μεταχειρίσεων (απλή ψυχοσυντήρηση, ψυχοσυντήρηση με την παρουσία όζοντος, και ψυχοσυντήρηση με ταυτόχρονη τοποθέτηση του ροδιού σε σακούλα Xtend) όπου καταγράφηκαν όπως φαίνεται από τους Πίνακες (14-16) οι παρακάτω συγκεντρώσεις της δραστικής ουσίας **cyprodinil** :

- $0,65 \pm 0,17$ mg/kg στα ρόδια που παρέμειναν στην απλή ψυχοσυντήρηση
- $0,92 \pm 0,26$ mg/kg στα ρόδια που είχαν παραμείνει σε απλή ψυχοσυντήρηση με παρουσία όζοντος
- $0,43 \pm 0,12$ mg/kg στα ρόδια που ήταν τοποθετημένα μέσα **στη σακούλα Xtend**.

Όπως παρατηρείται, υπάρχει μείωση στη συγκέντρωση του **cyprodinil** της τάξεως του 61%, 45% και 74 %, αντίστοιχα για τις τρεις μεταχειρίσεις που εξετάστηκαν.

Η ίδια εικόνα καταγράφεται και στους 6 μήνες ψυχοσυντήρησης, όταν έγιναν οι τελευταίες μετρήσεις, με τις συγκεντρώσεις του cyprodinil να είναι :

- $0,73 \pm 0,22$ mg/kg στα ρόδια που παρέμειναν στην απλή ψυχοσυντήρηση
- $1,09 \pm 0,22$ mg/kg στα ρόδια που είχαν παραμείνει σε απλή ψυχοσυντήρηση με παρουσία όζοντος
- $0,41 \pm 0,10$ mg/kg στα ρόδια που ήταν τοποθετημένα μέσα **στη σακούλα Xtend**.

Παρατηρείται, δηλαδή, μια μείωση στη συγκέντρωση του **cyprodinil** της τάξεως του 57%, 35%, 76%, αντίστοιχα για τις τρεις μεταχειρίσεις που εξετάστηκαν. Στο διάστημα μεταξύ του τέταρτου και του έκτου μήνα δεν διαπιστώθηκε περαιτέρω τάση για υποβάθμιση της συγκέντρωσης της δραστικής ουσίας στα ρόδια.

Πίνακας 14 : Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων **cyprodinil**, τυπική απόκλιση (SD), σχετική τυπική απόκλιση (RSD) και % ποσοστό μείωσης σε ρόδια που συντηρήθηκαν σε συνθήκες **απλής ψυχοσυντήρησης** σε διάφορα χρονικά διαστήματα.

ΧΡΟΝΟΣ (μήνες)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (mg/Kg)	SD	RSD (%)	ΠΟΣΟΣΤΟ ΜΕΙΩΣΗΣ %
0	1,67	0,30	18,0	-
4	0,65	0,17	26,1	61
6	0,73	0,22	29,6	56

Πίνακας 15 : Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων **cyprodinil**, τυπική απόκλιση (SD), σχετική τυπική απόκλιση (RSD) και % ποσοστό μείωσης σε ρόδια που συντηρήθηκαν σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης **παρουσία όξοντος** σε διάφορα χρονικά διαστήματα.

ΧΡΟΝΟΣ (μήνες)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (mg/Kg)	SD	RSD (%)	ΠΟΣΟΣΤΟ ΜΕΙΩΣΗΣ %
0	1,67	0,30	18,0	-
4	0,92	0,26	28,2	45
6	1,09	0,22	20,2	35

Πίνακας 16 : Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων **cyprodinil**, τυπική απόκλιση (SD), σχετική τυπική απόκλιση (RSD) και % ποσοστό μείωσης της σε ρόδια τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης, αφού πρώτα είχαν τοποθετηθεί σε **Xtend σακούλα**, σε διάφορα χρονικά διαστήματα (μήνες).

ΧΡΟΝΟΣ (μήνες)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (mg/Kg)	SD	RSD (%)	ΠΟΣΟΣΤΟ ΜΕΙΩΣΗΣ %
0	1,67	0,30	18,0	-
4	0,43	0,12	27,9	74
6	0,41	0,10	23,8	76

Η μεγαλύτερη μείωση (75%) στη συγκέντρωση του **cyprodinil** στους καρπούς παρατηρείται στα ρόδια που είχαν τοποθετηθεί στην σακούλα Xtend και αποδίδεται στο

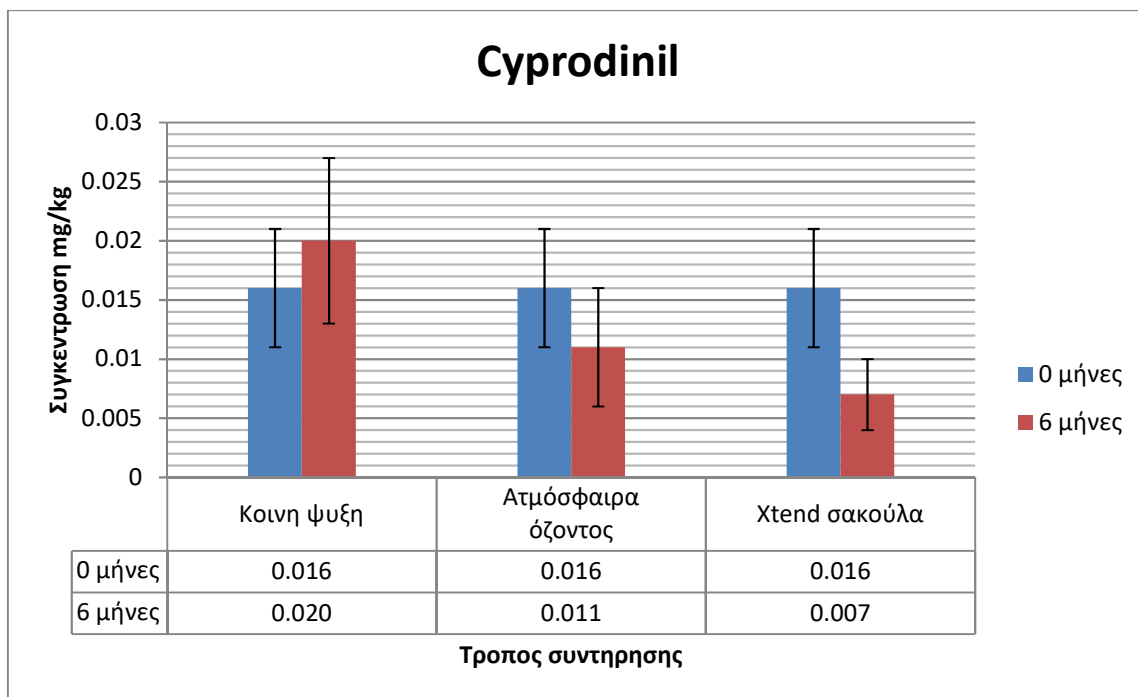
υψηλότερο ποσοστό υγρασίας που ενίσχυσε τη βιοαποικοδόμηση της δραστικής ουσίας. Ταυτόχρονα όμως με τη δραστική μείωση των υπολειμμάτων του **cyprodinil** παρατηρήθηκαν προχωρημένες σήψεις στον καρπό καθώς και αλλοιώσεις και μαλάκωμα της φλούδας. Αυτό έχει ως άμεση συνέπεια τη σημαντική μείωση της εμπορικής αξίας του προϊόντος.

Στα ρόδια που αποθηκεύθηκαν σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης υπάρχει μείωση περίπου 60 % στη συγκέντρωση του **cyprodinil**, ενώ η εμφάνιση τους παραμένει σε ανεκτά επίπεδα.

Τέλος, εκεί όπου παρουσιάζεται η μικρότερη μείωση στη συγκέντρωση του **cyprodinil** είναι στα ρόδια που είχαν αποθηκευτεί στη ψυχοσυντήρηση με την ατμόσφαιρα όζοντος, όπου η μείωση που καταγράφηκε ήταν περίπου 40% της αρχικής συγκέντρωσης του. Τα ρόδια διατήρησαν εξωτερικά εξαιρετική δομή και σκληρότητα και εσωτερικά δεν εμφανίστηκαν αξιοσημείωτες αλλοιώσεις, γεγονός που τα καθιστούσε –οπτικά τουλάχιστον- ως τα πλέον εμπορεύσιμα σε σχέση με τις άλλες δυο μεταχειρίσεις που μελετήθηκαν.

6.5 Υποβάθμιση των υπολειμμάτων του **cyprodinil** σε χυμούς ροδιών

Τα αποτελέσματα της υποβάθμισης των υπολειμμάτων του **cyprodinil** σε χυμούς ροδιών καταγράφονται στο διάγραμμα 6 και στους Πίνακες 17 έως 19. Τα επίπεδα υπολειμμάτων αφορούν αποκλειστικά και μόνο στους χυμούς των ροδιών. Η μέση τιμή προκύπτει έπειτα από ανάλυση 8-9 δειγμάτων ανά μεταχείριση.



Διάγραμμα 6 : Πορεία της συγκέντρωσης υπολειμμάτων **cyprodinil** ανάλογα με τον τρόπο συντήρησης στους χυμούς ροδιού στους 0 & 6 μήνες.

Στους Πίνακες εμφανίζονται τα αποτελέσματα μετρήσεων των υπολειμμάτων **cyprodinil** στα δείγματα χυμών από ρόδια που συντηρήθηκαν σε συνθήκες απλής ψυχοσυντήρησης, σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης υπό την παρουσία όζοντος και σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης, αφού πρώτα τοποθετήσαμε τα ρόδια σε Xtend σακούλα.

Πίνακας 17 : Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων **cyprodinil**, τυπική απόκλιση (SD), σχετική τυπική απόκλιση (RSD) και ποσοστό μείωσης % σε χυμό από ρόδια τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες **απλής ψυχοσυντήρησης** σε διάφορα χρονικά διαστήματα.

ΧΡΟΝΟΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (mg/Kg)	SD	RSD (%)	ΠΟΣΟΣΤΟ ΜΕΙΩΣΗΣ %
0	0,016	0,005	30,1	-
6	0,020	0,007	33,6	0

Πίνακας 18 : Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων **cyprodinil**, τυπική απόκλιση (SD), σχετική τυπική απόκλιση (RSD) και ποσοστό μείωσης % κατά το πέρας των μηνών σε χυμό από ρόδια τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης παρουσία όζοντος σε διάφορα χρονικά διαστήματα.

ΧΡΟΝΟΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (mg/Kg)	SD	RSD (%)	ΠΟΣΟΣΤΟ ΜΕΙΩΣΗΣ %
0	0,016	0,005	30,1	-
6	0,011	0,005	47,8	31

Πίνακας 19 : Μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων **cyprodinil**, τυπική απόκλιση (SD), σχετική τυπική απόκλιση (RSD) και ποσοστό μείωσης % κατά το πέρας των μηνών σε χυμό από ρόδια τα οποία συντηρήθηκαν σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης, αφού πρώτα είχαν τοποθετηθεί σε **Xtend σακούλα**, σε διάφορα χρονικά διαστήματα (μήνες).

ΧΡΟΝΟΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (mg/Kg)	SD	RSD (%)	ΠΟΣΟΣΤΟ ΜΕΙΩΣΗΣ %
0	0,016	0,005	30,1	-
6	0,007	0,003	40,1	56

Όπως φαίνεται η αρχική συγκέντρωση υπολειμμάτων του **cyprodinil** στους χυμούς ροδιών, μετά τη μετασυλλεκτική τους εμβάπτιση βρέθηκε $0,016 \pm 0,005$ mg/kg.

Με το πέρας 6 μηνών όμως, όπου διενεργήθηκαν μετρήσεις στους χυμούς ροδιών και των τριών μετασυλλεκτικών μεταχειρίσεων (απλή ψυχοσυντήρηση, ψυχοσυντήρηση με την παρουσία όζοντος, και ψυχοσυντήρηση με ταυτόχρονη τοποθέτηση του ροδιού σε σακούλα Xtend) βρέθηκαν σύμφωνα με τους Πίνακες (11-13) οι εξής συγκεντρώσεις της δραστικής ουσίας **cyprodinil** :

- $0,020 \pm 0,007$ mg/kg στον χυμό των ροδιών που παρέμειναν στην απλή ψυχοσυντήρηση
- $0,011 \pm 0,005$ mg/kg στον χυμό των ροδιών που είχαν παραμείνει σε απλή ψυχοσυντήρηση με παρουσία όζοντος
- $0,007 \pm 0,003$ mg/kg στον χυμό των ροδιών που ήταν τοποθετημένα μέσα στη σακούλα Xtend.

Όπως φαίνεται και στις 3 μεταχειρίσεις που μελετήθηκαν υπάρχει μείωση της τάξεως του 0%, 31% και 56% , αντίστοιχα στη συγκέντρωση του **cyprodinil**. Μεγαλύτερη μείωση σε σχέση με τις άλλες μεταχειρίσεις παρουσιάζεται στους χυμούς ροδιών που είχαν τοποθετηθεί στην σακούλα Xtend.

Στους χυμούς των ροδιών που είχαν αποθηκευτεί σε συνθήκες απλής ψυχροσυντήρησης, και στους χυμούς των ροδιών που είχαν αποθηκευτεί υπό την παρουσία όζοντος δεν παρατηρήθηκε κάποια περαιτέρω τάση υποβάθμισης της συγκέντρωσης της δραστικής ουσίας. Τέλος, οι χυμοί ροδιού με τη μεγαλύτερη μείωση της συγκέντρωσης του **cyprodinil** είναι αυτοί που προήλθαν από ρόδια που είχαν τοποθετηθεί μέσα στα Xtend σακούλες.

Σε κάθε περίπτωση συγκρίνοντας τη συγκέντρωση του **cyprodinil** στους χυμούς ως προς αυτή στους καρπούς προκύπτει ένας συντελεστής μεταφοράς κυμαίνεται ανάμεσα στο 1 % και 2,7 %, όπως προκύπτει από τον Πίνακα 16. Πρακτικά προκύπτει ότι η δραστική ουσία παραμένει στον φυτικό ιστό και τη φλούδα και δεν μεταφέρεται στο χυμό. Ο ελαφρά υψηλότερος συντελεστής μεταφοράς σε σχέση με το fludioxonil μπορεί να αποδοθεί στη διασυστηματικότητα του cyprodinil.

Πίνακας 20 : % Συντελεστής μεταφοράς του **cyprodinil** (συγκέντρωση δ.ο. στο χυμό/συγκέντρωση δ.ο. στον ιστό ροδιού) στους 0 μήνες καθώς και με το πέρας 6 μηνών ψυχροσυντήρησης των καρπών.

Cyprodinil	
0 μήνες	0,9 %
6 μήνες - κοινή ψύξη	2,7 %
6 μήνες - όζον	1,0 %
6 μήνες - σακούλα	1,7 %

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

7.1.-Συζήτηση και συμπεράσματα

Αρχικά στο σημείο αυτό γίνεται αναφορά σε αποτελέσματα αντίστοιχων εργασιών, οι οποίες σχετίζονται με τη συγκέντρωση υπολειμμάτων κύρια των δύο μυκητοκτόνων της μελέτης σε φρούτα και λαχανικά είτε στο πεδίο είτε κατά τα στάδια της μετασυλλεκτικής επεξεργασίας, μεταποιητικών διεργασιών ή της ψυχοσυντήρησης υπό την παρουσία όζοντος και στη συνέχεια πραγματοποιείται σύγκριση με τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας και σχολιασμός τους. Για την καλύτερη εξαγωγή των συμπερασμάτων θα γίνει διαχωρισμός βάσει των αποτελεσμάτων που αφορούν τους καρπούς και αυτών που αφορούν τους χυμούς.

Σε μελέτη της πορείας μείωσης του cyprodinil κάτω από πραγματικές συνθήκες σε καλλιέργειες πράσου και πιπεριάς στην Κίνα, το cyprodinil εμφάνισε ένα σχετικά γρήγορο ρυθμό μείωσης με χρόνους ημιζωής από 2 έως 4 ημέρες για το πράσο και τη πιπεριά. Το πείραμα διενεργήθηκε σε διαφορετικές περιοχές της Κίνας παρόλα αυτά η απομείωση των υπολειμμάτων του cyprodinil ήταν σχεδόν ίδια ανεξάρτητα από το που διεξαγόταν το πείραμα (Congyun et al., 2011).

Σε πρόσφατη ακόμα έρευνα μελετήθηκε η απομείωση υπολειμμάτων τεσσάρων μυκητοκτόνων, μεταξύ αυτών και του cyprodinil, σε φράουλες θερμοκηπίου αλλά και μια εκτίμηση επικινδυνότητας για τα συγκεκριμένα γεωργικά φάρμακα (Zhiwei et al., 2015). Η αξιολόγηση κινδύνου των μυκητοκτόνων pyraclostrobin, iprodione, tebuconazole και cyprodinil διεξήχθη μετά τον προσδιορισμό της υπολειμματικότητας τους σε φράουλες έπειτα από δύο εφαρμογές τους με ψεκασμό σε θερμοκήπιο. Οι χρόνοι ημιζωής των pyraclostrobin, iprodione, tebuconazole και cyprodinil στις φράουλες μετά από μια μόνο εφαρμογή (των 150 g ha⁻¹ για το pyraclostrobin, 360 g ha⁻¹ για το iprodione, 112,5 g ha⁻¹ για το tebuconazole και 720 g ha⁻¹ για το cyprodinil, αντίστοιχα), ήταν 3,7, 3,6, 3,3 και 2,8 μέρες, αντίστοιχα. Σε σύγκριση με μία μόνο εφαρμογή, μια δεύτερη εφαρμογή της μυκητοκτόνων αύξησε τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων στις φράουλες. Με την εφαρμογή στις φράουλες της συνιστώμενης δοσολογίας pyraclostrobin, iprodione και tebuconazole, οι φράουλες ήταν

ασφαλείς για κατανάλωση ακόμα και μετά από δύο εφαρμογές, ενώ μόνο η πρώτη εφαρμογή με cyprodinil ήταν ασφαλής. Εδώ να προστεθεί ότι τα Μέγιστα Επιτρεπτά Όρια Υπολειμμάτων για την Ευρωπαϊκή Ένωση για τα παραπάνω φ.π. στην φράουλα είναι $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$ για το pyraclostrobin 15 mg kg^{-1} για το iprodione $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ για το tebuconazole 5 mg kg^{-1} για το cyprodinil

Όπως παρατηρείται στις παραπάνω μελέτες ο χρόνος ημιζωής των υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων διαφέρει ανάλογα με τις μεταχειρίσεις που έχουν υποστεί και με τις συνθήκες που επικρατούσαν κατά τη διάρκεια της εκάστου μεταχείρισης. Ο χρόνος ημιζωής φαίνεται να μειώνεται με αρκετά γρήγορους ρυθμούς όταν οι συνθήκες περιλαμβάνουν υψηλές θερμοκρασίες και ακτινοβολία, σε αντίθεση με όταν υπάρχουν συνθήκες ψυχροσυντήρησης και απουσία ακτινοβολίας. Η παρατήρηση αυτή σχετίζεται και με την παρούσα εργασία καθώς, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες και υπό την παρουσία φωτός ο χρόνος ημιζωής, σύμφωνα με τις βιβλιογραφικές αναφορές, κυμαίνεται από 2 έως 4 μέρες για το **cyprodinil**, υπό συνθήκες απλής ψυχροσυντήρησης ο χρόνος ημιζωής του, όπως υπολογίστηκε στα ρόδια από τα αποτελέσματα της εργασίας, ξεπερνά τους 4 μήνες. Επιπλέον, όταν η ψυχροσυντήρηση συνοδευόταν με ατμόσφαιρα όζοντος η μείωση που παρατηρήθηκε ήταν περίπου 35%, ακόμα και έπειτα από 6 μήνες. Αντίστοιχα αποτελέσματα προέκυψαν και για το **fludioxonil** καθώς σε συνθήκες καλλιέργειας (αγρός, θερμοκήπιο) οι χρόνοι ημιζωής του σε φράουλες ή πιπεριές βρέθηκαν, από τις βιβλιογραφικές αναφορές, να είναι της τάξης των 8-10 ημερών, ενώ στα ρόδια κατά την απλή ψυχροσυντήρησή τους παρατηρήθηκε μείωση των υπολειμμάτων του μετά από έξη μήνες κατά 20-30%.

Σε σταφύλια στα οποία εφαρμόστηκε για μία ώρα όζον συγκέντρωσης μέχρι και $10.000 \mu\text{L L}^{-1}$, τα επίπεδα των μυκητοκτόνων fenhexamid, cyprodinil, pyrimethanil και pyraclostrobin μειώθηκαν κατά 68,5%, 75,4%, 83,7% και 100% αντίστοιχα (Gabler et al., 2010). Ακόμη και σε μικρές συγκεντρώσεις που κυμαίνονταν από $1,4$ έως 2 mg L^{-1} το όζον όταν εφαρμόστηκε όντας διαλυμένο στο νερό για 30 λεπτά βρέθηκε πως είναι αποτελεσματικό στη μείωση των επιπέδων των εντομοκτόνων diazinon, parathion, methyl parathion και cypermethrin σε φυτά του είδους Brassica rapa από 60 έως και 99%, ενώ να τονιστεί ότι το μεγαλύτερο μέρος της μείωσης συντελέστηκε στα πρώτα 5 λεπτά εμβάπτισης στο όζον. Η επίδραση του όζοντος βρέθηκε εξαρτώμενη της συγκέντρωσης που χρησιμοποιήθηκε, ενώ σημαντική επίδραση στη διαφοροποίηση του

υπολειμματικού φορτίου βρέθηκε να έχει και η θερμοκρασία που επικρατεί κατά την εμβάπτιση, η οποία όσο μεγαλύτερη είναι τόσο πιο πολύ ενισχύει την επίδραση του όζοντος στη μείωση της υπολειμματικότητας (Wu et al 2007a., Wu et al., 2007b)

Με βάση λοιπόν τις μελέτες αυτές προκύπτει ότι το όζον μπορεί να έχει επίδραση στη μείωση των συγκεντρώσεων των γεωργικών φάρμακων 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 της δραστικές ουσίες και αφετέρου από την περιεκτικότητα σε όζον διαλύματος. Σε γενικές γραμμές η χαμηλή συγκέντρωση του όζοντος δεν οδηγεί σε αποτελεσματική μείωση των υπολειμμάτων των γεωργικών φαρμάκων, γεγονός που συνάδει με τις υπάρχουσες μελέτες. Επιπλέον καταγράφηκε ότι, τα επίπεδα των υπολειμμάτων των azinphos-methyl και captan στην επιφάνεια μήλων μειώθηκαν κατά 75%, και 72%, αντίστοιχα, μετά από εμβάπτιση σε νερό εμπλουτισμένο με όζον (Ong et al., 1996).

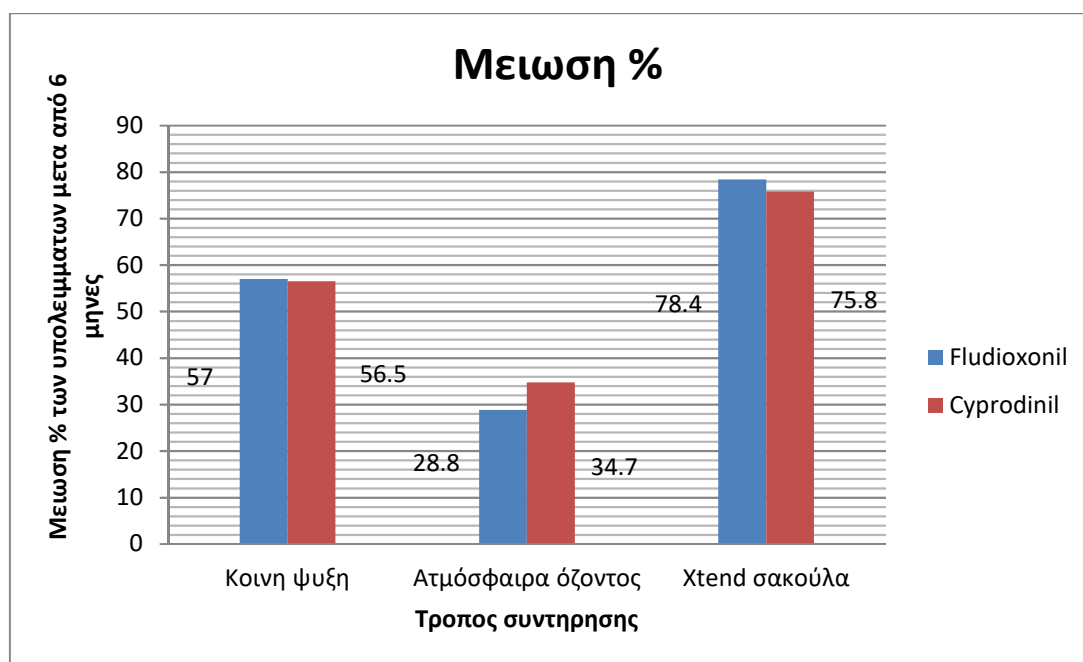
Η μετασυλλεκτική εφαρμογή του όζοντος σε αέρια φάση σε καρπούς έχει λιγιστές μεν, αλλά πρόσφατες βιβλιογραφικές αναφορές και ο κύριος στόχος της είναι η καλύτερη αντιμετώπιση μετασυλλεκτικών ασθενειών των καρπών (Βασιλακάκης κ.α., 2010). Όπως αναφέρεται παραπάνω, σε σταφύλια που δέχθηκαν παρά πολύ υψηλές συγκεντρώσεις όζοντος ($10.000 \mu\text{L L}^{-1}$ ή 10.000 ppb) για μικρό χρονικό διάστημα (1-2 ώρες) επιβεβαιώνεται πως η συγκέντρωση του όζοντος έχει επίδραση στη μείωση των υπολειμμάτων, ανάλογα και με τη φύση των μορίων. Πιο συγκεκριμένα, ενώ υπήρξε 100% μείωση για το pyraclostrobin, για το cyprodinil η μείωση ανέρχεται στο 75% (Gabler et al., 2010). Η τελευταία παρατήρηση σχετίζεται με τα ευρήματα της παρούσας εργασίας για την επίδραση του όζοντος σε αποθηκευμένα ρόδια, όπου για διάστημα 6 μηνών τα ρόδια είχαν αποθηκευτεί σε συνθήκες συνθήκες ψυχοσυντήρησης αλλά με συνεχή παρουσία όζοντος συγκέντρωσης (300 ppb) καθόλη τη διάρκεια παρουσιάζοντας έτσι μείωση 28% για το fludioxonil και 34% για το cyprodinil, η οποία είναι κατά πολύ μικρότερη σε σχέση με αυτά που αναφέρονται παραπάνω, και οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο τρόπος εφαρμογής του όζοντος αλλά και η συγκέντρωση του παίζουν σημαντικό ρόλο στη μείωση των υπολειμμάτων.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που πρόεκυψαν για τους καρπούς ροδιών από το πειραματικό μέρος της παρούσης εργασίας, παρατηρήθηκε μια παρόμοιου μεγέθους μείωση των υπολειμμάτων και των δυο φυτοφαρμάκων που μελετήθηκαν, δηλαδή του **fludioxonil** και του **cyprodinil**, σε βάθος τεσσάρων και έξι μηνών. Μάλιστα η όποια μείωση καταγράφηκε στους πρώτους τέσσερις μήνες της ψυχροσυντήρησης δεν διαφοροποιήθηκε σημαντικά κατά το τελευταίο δίμηνο της ψυχροσυντήρησης. Η μείωση των υπολειμμάτων των δύο μυκητοκτόνων βρέθηκε να διαφοροποιείται με τον τρόπο μετασυλλεκτικής μεταχείρισης που εφαρμόστηκε.

Όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα (Διαγράμμα 7), η μετασυλλεκτική μεταχείριση κατά την οποία τα ρόδια είχαν τοποθετηθεί σε Xtend σακούλα τροφίμων, εμφάνισε τη μεγαλύτερη μείωση υπολειμματικού φορτίου, τόσο για το **fludioxonil** όσο και για το **cyprodinil**, η οποία ήταν της τάξης 75-80% για χρονικό διάστημα συντήρησης 4 ή 6 μηνών. Μάλιστα η μείωση αυτή καταγράφηκε στους πρώτους τέσσερις μήνες της ψυχροσυντήρησης και δεν διαφοροποιήθηκε κατά το τελευταίο δίμηνο της ψυχροσυντήρησης. Η σημαντική μείωση των υπολειμμάτων των δύο μυκητοκτόνων που παρατηρήθηκε στα ρόδια στις σακούλες Xtend θα μπορούσε να αποδοθεί στο μεγαλύτερο ρυθμό βιοαποικοδόμησής τους στην επιφάνεια των καρπών, η οποία ευνοείται, σε σχέση με τις άλλες μεταχειρίσεις του πειράματος, αφενός από την υγρασία στο κλειστό περιβάλλον που δημιουργεί η σακούλα και αφετέρου από την απουσία της μικροβιοκτόνου δράσης του όζοντος έναντι των μικροοργανισμών. Τα ρόδια στις σακούλες Xtend παρατηρήθηκε ότι είχαν υποστεί σε αρκετές περιπτώσεις ζημιές στο εξωτερικό αλλά και στο εσωτερικό τους μέρος, όπως σήψεις καθώς και αύξηση των μυκητολογικών συμπτωμάτων, μειώνοντας έτσι δραστικά την εμπορική τους αξία και σε ορισμένες περιπτώσεις καθιστώντας τα μη εμπορεύσιμα. Όπως προαναφέρθηκε (παράγραφος 1.4.3) με τη χρήση της σακούλας Xtend αποφεύγεται η αφυδάτωση του φλοιού, αφενός, και, αφετέρου, αυξάνει η συγκέντρωση του CO₂ και μειώνεται εκείνη του O₂. Στην περίπτωση του πειράματος της παρούσης εργασίας φαίνεται ότι η μη ικανοποιητική διαφυγή της υγρασίας μαζί με την κατάρρευση του εξωτερικού ιστού των ροδιών πιθανώς δημιούργησε ένα μικροπεριβάλλον, όπου ευνοήθηκε η παρουσία μικροβιακού φορτίου που ενίσχυσε την αποικοδόμηση των μυκητοκτόνων. Το μικροπεριβάλλον αυτό είναι δυνατό να ενίσχυσε και τη χημική αποικοδόμηση (υδρόλυση) τους. Μια εξήγηση των φυσιολογικών συμπτωμάτων που

παρατηρήθηκαν στο φλοιό των καρπών (κατάρρευση ιστού και εμφάνιση μαυρίσματος) θα μπορούσε να αποδοθεί και σε υψηλή συγκέντρωση του CO₂ εντός της σακούλας.

Όσον αφορά την κοινή ψυγροσυντήρηση, η οποία αποτέλεσε τη δεύτερη μετασυλλεκτική μεταχείριση των ροδιών που εφαρμόστηκε στο πείραμα, διαπιστώθηκε και εκεί μείωση της αρχικής συγκέντρωσης των υπολειμμάτων των δυο φυτοφαρμάκων στα ρόδια, αν και σε χαμηλότερο βαθμό σε σχέση με αυτή που καταγράφηκε στα ρόδια στις σακούλες Xtend. Η παρατηρηθείσα μείωση των υπολειμμάτων ήταν περίπου 55-60% τόσο για το **fludioxonil** όσο και για το **cyprodinil**. Η εμπορική αξία των ροδιών ήταν σε ανεκτά επίπεδα με μεγάλο αριθμό καρπών να είναι σε καλή κατάσταση, αλλά και κάποια να έχουν υποστεί μετασυλλεκτικές σήψεις καθώς και μαλάκωμα του ιστού, όπως παρατηρήθηκε κατόπιν οπτικής προσέγγισης.



Διάγραμμα 7: Μείωση των υπολειμμάτων των **fludioxonil** και **cyprodinil** ανάλογα με την μετασυλλεκτική μέθοδο που εφαρμόστηκε.

Η μικρότερη μείωση του υπολειμματικού φορτίου, τόσο για το **fludioxonil** όσο και για το **cyprodinil**, παρατηρήθηκε στα ρόδια τα οποία βρίσκονταν σε ψυγροσυντήρηση υπό την παρουσία όζοντος (300 ppb). Με βάση τα αποτελέσματα όπως συνοπτικά

καταγράφονται στον Πίνακα 16, προκύπτει ότι η παρουσία του όζοντος στην ατμόσφαιρα των ψυγείων οδήγησε σε μειωμένη απομείωση υπολειμμάτων των δύο μυκητοκτόνων στα ρόδια, καταγράφοντας μείωση της τάξης του 30% για το χρονικό διάστημα της ψυχοσυντήρησης (6 μήνες). Η εξέλιξη αυτή δεν ήταν αναμενόμενη καθώς αναμένονταν μείωση των υπολειμμάτων λόγω της οξειδωτικής δράσης του όζοντος, μείωση που έχει παρατηρηθεί τόσο στην περίπτωση της εφαρμογής του ως αέριο (Gabler et al., 2010) και έδειξε 75% μείωση του cyprodinil στα σταφύλια, όσο και στην περίπτωση της εφαρμογής του ως οζονούχο νερό. Επίσης, σε αντίστοιχα πειράματα παρακολούθησης των υπολειμμάτων μυκητοκτόνων σε μήλα κατά τη διάρκεια της εξάμηνης ψυχοσυντήρησής τους οι δραστικές ουσίες pyraclostrobin, cyprodinil και fludioxonil βρέθηκε να παρουσιάζουν στατιστικά σημαντική μείωση των υπολειμμάτων τους (pyraclostrobin 50%, fludioxonil και cyprodinil 30%) μόνο σε μεταχειρίσεις που εφαρμοζόταν τροποποιημένη ατμόσφαιρα όζοντος 300ppb, ενώ στην κοινή ψυχοσυντήρηση δεν παρατηρήθηκε μείωση του υπολειμματικού τους φορτίου μεγαλύτερη του 10-20% (Θαλασσινός Γ., 2016). Η συγκέντρωση του όζοντος στην ατμόσφαιρα της ψυχοσυντήρησης φαίνεται να είναι επίσης καθοριστικής σημασίας καθώς σε πειράματα ψυχοσυντήρησης μήλων σε ατμόσφαιρα όζοντος συνεχούς συγκέντρωσης 60 ppb ή συγκέντρωσης 160 ppb επί 12ώρου ανά ημέρα, δεν παρατηρήθηκε σημαντική μείωση των υπολειμμάτων μυκητοκτόνων (cyprodinil and fludioxonil) ή εντομοκτόνων (chlorpyrifos-ethyl, deltamethrin, indoxacarb) ουσιών στα μήλα (Πύλιου, 2015 και Papadi-Psyllou et al., 2014) μετά από εξάμηνη συντήρησή τους.

Η μικρή επίδραση της ατμόσφαιρας του όζοντος στο υπολειμματικό φορτίο των **fludioxonil** και **cyprodinil** κατά τη διάρκεια της ψυχοσυντήρησης των ροδιών σε σχέση με τις άλλες μεταχειρίσεις ψυχοσυντήρησης, που καταγράφηκε σύμφωνα με τα αποτελέσματα του πειράματος, θα μπορούσε να αποδοθεί είτε στα επίπεδα της συγκέντρωσης όζοντος που εφαρμόστηκε (300 ppb), είτε στην προσβολή από το όζον περισσότερο της φυσιολογικής μικροχλωρίδας στην επιφάνεια των καπών, η οποία θα έπαιζε ρόλο στη βιοαποικοδόμιση των μορίων, παρά στην οξειδωτική του επίδραση επί των ίδιων των φυτοπροστατευτικών μορίων. Διαφαίνεται λοιπόν μια διαφορετική συμπεριφορά του ρυθμού μείωσης των υπολειμμάτων των συγκεκριμένων μυκητοκτόνων στους δύο καρπούς (μήλων και ροδιών) κατά τη συντήρησή τους σε ατμόσφαιρα όζοντος σε σχέση με το ρυθμό μείωσης τους σε κοινή ψυχοσυντήρηση. Μία παράμετρος στην οποία θα μπορούσε να αποδοθεί η παρατηρούμενη

διαφοροποίηση είναι η φύση του εξωτερικού φλοιού των δύο καρπών, με αυτό του μήλου να υπερισχύει ως προς τα κηρώδη χαρακτηριστικά του, ενώ αυτό του ροδιού με το πάχος και την ιδιαίτερη υφή του. Μία ακόμη πιθανή παράμετρος είναι και το διαφορετικής φύσης φορτίο της μικροχλωρίδας, που μπορούν να φέρουν οι καρποί.

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

Τέλος σχετικά με την εμπορική αξία των καρπών του ροδιού, η οποία και καθορίζεται από τα εμφανισιακά χαρακτηριστικά καθώς και την σκληρότητα που παρουσιάζει ο καρπός, πρέπει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση της συντήρησής τους σε ατμόσφαιρα όξοντος παρέμεινε σε παρά πολύ υψηλά επίπεδα, καθώς τα ρόδια στη πλειοψηφία τους είχαν έντονο χρωματισμό, την επιθυμητή σκληρότητα, ενώ απουσίαζαν, πλην ελαχίστων εξαιρέσεων, συμπτώματα σήψεων.

Περαιτέρω μελέτες θα μπορούσαν να επεκταθούν ακόμα περισσότερο στην καταγραφή της τύχης των υπολειμμάτων σε συνθήκες ψυχοσυντήρησης αυξομειώνοντας τη συγκέντρωση όξοντος στην ατμόσφαιρα τους, π.χ. πολλαπλάσια ή υποπολλαπλάσια συγκέντρωση όξοντος, και ενδεχομένως να επεκταθούν στη διερεύνηση του αριθμού των γεωργικών φαρμάκων. Σε κάθε περίπτωση όμως τα πειράματα αυτά θα πρέπει να συνοδεύονται και από παρατηρήσεις σχετικά με την επίδραση της ατμόσφαιρας όξοντος στην ποιότητα των καρπών και στην αντιμετώπιση των σήψεων.

Σχετικά με την υπολειμματικότητα των fludioxonil και cyprodinil στο χυμό του ροδιού οι συγκεντρώσεις στις οποίες αυτά μετρήθηκαν ήταν 0,002–0,005 μg/g για το fludioxonil και 0,007–0,020 μg/g για το cyprodinil. Ο συντελεστής μεταφοράς των δύο μυκητοκτόνων από τον καρπό στο χυμό κυμαίνεται από <1% για το fludioxonil έως <3% για το cyprodinil. Αν και, λόγω των πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν και της επικείμενης αβεβαιότητας που φέρουν, τα αποτελέσματα αυτά δεν εμφανίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές είναι αξιοσημείωτο ότι η χαμηλότερη τιμή του συντελεστή μεταφοράς παρατηρήθηκε και για τα δύο μυκητοκτόνα στα ρόδια που

συντηρήθηκαν σε ατμόσφαιρα όζοντος, αν και αυτά διέθεταν το υψηλότερο φορτίο υπολειμμάτων. Σε κάθε περίπτωση πρέπει να επισημανθεί το γεγονός ότι, ποσοστό μεγαλύτερο του 97% της αρχικής συγκέντρωσης των fludioxonil και cyprodinil που παρατηρήθηκε στο καρπό παρέμεινε στη φλούδα και στον φυτικό ιστό και δεν πέρασε διαμέσου της χυμοποίησης στον χυμό του ροδιού. Οι ελαφρά υψηλότερες τιμές του συντελεστή μεταφοράς του cyprodinil σε σχέση με το fludioxonil μπορούν να αποδοθούν στη διασυστηματικότητα του cyprodinil.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική Βιβλιογραφία

- **Αγγελή, Μ.** (2003). *Επιπτώσεις από τη χρήση φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον και την οικονομία του αγροτικού χώρου στο νομό Αιτωλοακαρνανίας*. Διπλωματική Εργασία, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Σχολή Διαχείρισης Φυσικών Πόρων και Επιχειρήσεων, Αγρίνιο, 25-29.
- **Βαλαβανίδης, Θ., Ευσταθίου, Κ.** (2009). *Όζον η χημική ένωση του μήνα*. www.chem.uoa.gr/chemicals/chemozone.htm
- **Βασιλακάκης, Μ.** (2010). *Μετασυλλεκτική φυσιολογία, μεταχείριση οπωροκηπευτικών και τεχνολογία. Διαιτητική αξία οπωροκηπευτικών*. Εκδόσεις Γαρταγάνη, Θεσσαλονίκη.
- **Βασιλακάκης Μ., Καραογλανίδης Γ., Μηνάς Ι.**, (2010). *Εφαρμογές όζοντος για περιορισμό των απωλειών κατά τη συντήρηση των οπωροκηπευτικών: Μια τεχνολογία φιλική προς το περιβάλλον*, Γεωργία - Κτηνοτροφία, Τεύχος 5.
- **Βελλής, Ε.** (2013). *Οικονομικές επιπτώσεις της Ευρωπαϊκής νομοθεσίας στην αγορά φυτοπροστατευτικών προϊόντων*, Διπλωματική Εργασία, Πανεπιστήμιο Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη.
- **Βέμμος, Σ**, Καθηγητής Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών. *Ποικιλίες ροδιάς – Ποιοτικά χαρακτηριστικά και κριτήρια επιλογής*.
- **Γάτσιος, Κ.** (2010). *Η Ροδιά (Καλλιέργεια – Χρήσεις – Φαρμακευτικές ιδιότητες)*. Εκδόσεις Αγρότυπος, Αθήνα, σελίδες 20-85.
- **Δεληγιαννάκης, Ι., Χελά, Δ., Κωνσταντίνου, Ι.** (2010). *Ενόργανη Περιβαλλοντική Ανάλυση*. Εκδόσεις Τζιόλα.
- **Δρογούδη, Π., Τσιπουρίδης, Κ. και Πανταζής, Σ.** (2007) «*Η καλλιέργεια της ροδιάς.*». Γεωργία – Κτηνοτροφία, 1: 24-29.
- **Δρογούδη, Π., Βασιλακάκης, Μ., Θωμίδης, Θ., Ναβροζίδης Εμ., Παντελίδης Γ.** (2012). *Εγχειρίδιο για την καλλιέργεια της ροδιάς*. Ινστιτούτο Φυλλοβόλων Δένδρων, Ελληνικός Γεωργικός Οργανισμός "ΔΗΜΗΤΡΑ", Μάιος 2012.
- **ΕΣΥΦ.** *Οδηγός για τα υπολείμματα φυτοπροστατευτικών προϊόντων στα προϊόντα φυτικής προέλευσης*.

- **Ζερβάκης, Γ.** (2011). *Μορφολογικά και ποιοτικά χαρακτηριστικά γενοτύπων ροδιάς που επιλέχθηκαν από τον εντόπιο πληθυσμό διάσπαρτων δένδρων στο νομό Ηρακλείου*. Πτυχιακή εργασία, Ηράκλειο.
- **Θαλασσινός, Γ.** (2016). *Επίδραση μετασυλλεκτικών μεταχειρίσεων στην υπολειμματικότητα γεωργικών φαρμάκων σε καρπούς κατά τη συντήρηση μήλων και ροδιών*. Μεταπτυχιακή διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Βόλος, 2016.
- **Καραβανάς, Α, Παυλέα, Α.** (1990). *Επιπτώσεις από τις Γεωργικές Δραστηριότητες στο Περιβάλλον*. Διπλωματική Εργασία, Εθνική Σχολή Δημόσιας Υγείας, Αθήνα, σελ.67-70.
- **Κονδάκης, Ξ.** (1992). *Στοιχεία Υγιεινής και Επιδημιολογίας*. Πάτρα, σελίδες 29-31.
- **Μηνάς, Ι.** (2010). *Επίδραση του όζοντος στη μετασυλλεκτική συμπεριφορά καρπών ακτινιδιάς (*Actinidia deliciosa*, ποικ. 'Hayward') και στην ανάπτυξη της τέφρας σήψης*. Μεταπτυχιακή διατριβή, Γεωπονική Σχολή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη.
- **Μιχαλόπουλος, Γ.** (1993). «Εξηγήσεις για τις παρεξηγήσεις γύρω από τα γεωργικά φάρμακα». *Γεωργική Τεχνολογία*, σελίδες 5,6,8.
- **Ντέμος, Κ.** (2014). *Επίπτωση της χρόνιας χρήσης φυτοφαρμάκων επί της υγείας αγροτικού πληθυσμού στο νομό Αιτωλοακαρνανίας*. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών.
- **Παπαγεωργίου, Σ.** (2006). *Μελέτη της τύχης της ζιζανιοκτόνου ουσίας πεντιμεθαλίνης (*pendimethalin*) σε εδαφικούς και υδάτινους αποδέκτες*. Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, σελ. 49.
- **Πουλημένος, Κ.** (2012). *Αξιολόγηση ελληνικών και ξένων γονοτύπων ροδιάς (*Punica granatum L.*) που καλλιεργούνται στην Ερμιόνη Αργολίδας*. Μεταπτυχιακή Διατριβή, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- **Πύλιου, Ι.** (2015). *Επίδραση μετασυλλεκτικών εφαρμογών όζοντος στην υπολειμματικότητα γεωργικών φαρμάκων*. Μεταπτυχιακή διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Βόλος, 2015
- **Συντακτική ομάδα ΑγροΤύπου.** «Συντήρηση των ροδιών για τη αγορά νωπών φρούτων». *Γεωργία - Κτηνοτροφία*, τεύχος 8/2015.
- **Τζουραμάνη, Ε., Λιοντάκης, Αγ., Σιντόρη, Αλ., Ναβρούζογλου, Π., Παπαευθυμίου, Μ., Καρανικόλας, Π. και Αλεξόπουλος Γ.** (2008). *Ροδιά*.

Ξενόγλωση Βιβλιογραφία

- **Alavanja, MCR, Jane, A, Hoppin, JA and Kamel, F.** (2004). «*Health Effects of Chronic Pesticide Exposure: Cancer and Neurotoxicity*». **Ann. Rev. Public Health**, 25:155-197.
- **Alder, L. Greulich, K., Kempe, G., Vieth, B.** (2006). «*Residue analysis of 500 high priority pesticides: Better by GC-MS or LC-MS/MS?*». **Mass Spectrometry Rev.**, 25(6): 838-865.
- **Ames, BN, Magaw, R., Gold, LS.** (1987). «*Ranking possible carcinogenic hazards*». **Science**, 236:271-280.
- **Artes, F., Gomez, P., Aguayo, E., Escalona, V., Artes-Hernandez, F.** (2009) «*Sustainable sanitation techniques for keeping quality and safety of freshcut plant commodities*». **Postharvest Biol. Technol.**, 51, 287–296.
- **Cabras, P., Angioni, A., Garau V., Melis M., Pirisi F., Karim M., Minelli E.** (1997). «*Persistence of Insecticide Residues in Olives and Olive Oil*». **J. Agric. Food Chem.**, 45, pp 2244-2247.
- **Cabras P., Angioni A.** (2000). «*Pesticide Residues in Grapes, Wine, and Their Processing Products*». **J. Agric. Food Chem.**, 48, pp 123-123.
- **Commission of the European Union.** (2006). *Quality control procedures for pesticide residues analysis*. Document N° SANCO/10232/2006, p.16.
- **Congyun Liu · Suli Wang · Li Li · Huiyu Zhao · Shuren Jiang · Fengmao Liu.** (2011). «*Analysis of cyprodinil in leek and pepper and its decline under field conditions*». **Environ Monit. Assess.**, 179:209–215.
- **Correia M., Delerue-Matos C., Alves A.** (2001). «*Development of a SPME-GECD methodology for selected pesticides in must and wine samples*». **Fresenius J Anal. Chem.**, 369, pp 647-651.
- **D'Aquino, S., Palma, A., Schirra, M., Continella, A., Tribulato, E., La Malfa, S.** (2010). «*Influence of film wrapping and fludioxonil application on quality of pomegranate fruit*». **Postharvest Biol. Technol.**, 55, 121–128

- **Dickson, R.G., Law, S.E., Kays, S.J., Eiteman, M.A.** (1992) «*Abatement of ethylene by ozone treatment in controlled atmosphere storage of fruits and vegetables*». *Proc. Am. Soc. Agric. Engin.*, International Winter Meeting, 1–9.
- **Dreassi, E., Zanzini, A., Zizzari, A.T., Caterina La Rosa, Botta, M., Corbini, G.** (2010). «*LC/ESI/MS/MS determination of postharvest fungicide residues in citrus juices*». *LWT - Food Science and Technology*. 43, 1301-1306.
- **Forney, C.F., Fan, L., Hildebrand, P.D., Song, J.** (2001). «*Do negative air ions reduce decay of fresh fruits and vegetables*». *Proc. 4th International Conference on Postharvest. Acta Hort.*, 553, 421-424.
- **Gabler, F.M., Simarlick, J.L., Mansur, M.F., Karaca, H.** (2010). «*Influence of fumigation with high concentrations of ozone gas on gray mold and fungicide residues on table grapes*». *Postharvest Biol. Technol.*, 55, 85-90.
- **Gonzalez-Barrio, R., Beltran, D., Cantos, E., Gil, M.I., Espin J.C., Tomas-Barberan, F.A.** (2006). «*Comparison of Ozone and UV-C Treatments on the Postharvest tilbenoid Monomer, Dimer, and Trimer Induction in Var. 'Superior' White Table Grapes*». *J. Agric. Food Chem.*, 54, 4222-4228.
- **Gonzalez-Rodriguez, Rosa M., Rial-Otero, Raquel, Cancho-Grande, Beatriz, Simal-Ga'ndaral, Jesus.** (2008). «*Determination of 23 pesticide residues in leafy vegetables using gas chromatography-ion trap mass spectrometry and analyte protectants*». *J. Chromatogr. A.*, 1196–1197, 100–109.
- **Kaufmann, W.** (2003). «*Current status of developmental neurotoxicity: an industry perspective*». *Toxicology letters*, pp 140-141, 161-9.
- **Keikotlhaile, B. M., Spanoghe, P.** (2011). *Pesticide Residues in Fruits and Vegetables*. Ghent University, Belgium, pp 245-247.
- **Mahapatra, A.K., Muthukumarappan, K., Julson, J.L.** (2005). «*Applications of Ozone, Bacteriocins and Irradiation in Food Processing: A Review*». *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 45, 447–461.
- **Margosan, D.A., Smilanick, J.L.** (2000). *Mortality of spores of B. cinerea, Monilinia, Penicillium digitatum and Rizopus stolonifer after exposure to ozone gas, and a survey of the tolerance of produce to sporicidal ozone doses*. *Proc. of Postharvest Integrated Pest Management meeting*, Univ. California, Davis, CA.

- **Mars, M.** (2000). *Pomegranate plant material: Genetic resources and breeding, a review*. Ciheam, Symposium on Production, processing and marketing of pomegranate in the Mediterranean region, pp. 55-62.
- **Martinez-Romero, D., Bailen, G., Serrano, M., Guillen, F., Valverde, J.M., Zapata, P., Castillo, S., Valero, D.** (2007). «*Tools to maintain postharvest fruit and vegetable quality through the inhibition of ethylene action: A review*». **Critical Rev. Food Sci. Nutr.**, 47, 543–560.
- **Metzger C., Barnes J.D., Singleton I., Andrews P.** (2007). *Effect of low level ozone enrichment on the quality and condition of citrus fruit under semi-commercial conditions*. IOA Conference and Exhibition, October 29-31, Valencia, Spain.
- **Miliadis G.E., Tsiropoulos N.G., Aplada-Sarlis P.G.** (1999). «*High performance liquid chromatographic determination of benzoylurea insecticides residues in grapes and wine using liquid and solid-phase extraction*». **J. Chromatogr. A.**, 835, 113-120.
- **Ong K.C., Cash J.N., Zabik M.J. Siddiq M., Jones A.L.** (1996). «*Chlorine and ozone washes for pesticide removal from apples and processed apple sauce*». **Food Chemistry**, 55: 153-160.
- **Palou, L., Crisosto, C.H., Smilanick, J.L., Adaskaveg, J.E., Zoffoli, J.P.** (2002). «*Effects of continuous 0.3ppm ozone exposure on decay development and physiological responses of peaches and table grapes in cold storage*». **Postharvest Biol. Technol.**, 24, 39–48.
- **Palou, L., Smilanick, J.L., Crisosto, C.H., Mansour, M.** (2001). «*Effect of gaseous ozone exposure on the development of green and blue molds on cold stored citrus fruit*». **Plant Dis.**, 85, 632–638.
- **Papadi-Psyllou, A., Tsiouris, D., Mergialis, G., Tsiropoulos, N.** 2014. Fate Of Cyprodinil and Fludioxonil Residues in Stored Apples at Ozone Enriched Atmosphere. 8th European conference on Pesticides and Related Organic Micropollutants in the Environment and 14th Symposium on Chemistry and Fate of Modern Pesticides, Ioannina, Greece, Pp 90.
- **Pose-Juan, Eva, Cancho-Grande, Beatriz, Rial-Otero, Raquel, Simal Ga'ndara, Jesus.** (2006). «*The dissipation rates of cyprodinil, fludioxonil,*

procymidone and vinclozoline during storage of grape juice». **Food Control**, 17, 1012–1017.

- **Sagar C. Utture , Kaushik Banerjee , Sanjay S. Kolekar , Soma Dasgupta , Dasharath P. Oulkar , Sangram H. Patil , Sameer S. Wagh, Pandurang G. Adsule, Mansing A. Anuse.** (2012). «*Food safety evaluation of buprofezin, dimethoate and imidacloprid residues in pomegranate*». **Food Chemistry**, 131, 787–795.
- **Sarig, P., Zahavi, T., Zutkhi, Y., Yannai, S., Lisker, N., Ben-Arie, R.** (1996). «*Ozone for control of postharvest decay of table grapes caused by *Rhizopus stolonifer**». **Physiol. Mol. Plant Pathol.**, 48, 403–415.
- **Skog, L.J., Chu, C.L.** (2001). «*Effect of ozone on qualities of fruits and vegetables in cold storage*». **Can. J. Plant Sci.**, 81, 773–778.
- **Smilanick, J.L.** (2003). «*Postharvest use of ozone on citrus fruit*». **Packinghouse Newsletter**, 199.
- **Spalding, D.H.** (1968). «*Effects of ozone atmospheres on spoilage of fruits and vegetables after harvest*». **Marketing Research Report**. Agricultural Research Service, United States Department of Agriculture, 756, pp. 11.
- **Suthasinee Boonchiangma, Wittaya Ngeontae, Supalax Srijaranai.** (2012). *Determination of six pyrethroid insecticides in fruit juice samples using dispersive liquid–liquid microextraction combined with high performance liquid chromatography*. **Talanta** 88, 209– 215.
- **Tzortzakis, N.G., Singleton, I., Barnes, J.D.,**(2007), «*Deployment of low-level ozone-enrichment for the preservation of chilled fresh produce*», **Postharvest Biol. Technol.**, 43, 261–270.
- **Tzortzakis, N.G., Singleton, I., Barnes, J.D.** (2008). «*Impact of low-level atmospheric ozone-enrichment on black spot and anthracnose rot of tomato fruit*». **Postharvest Biol. Technol.**, 47, 1–9.
- **U.S. Food and Drug Administration.** (1997). «*Substances generally recognized as safe, proposed rule*». **Federal Register.**, 62, 18937-18964.
- **Weisenburger, DD.** (1993). «*Human health effects of agrichemical use*». **Human Pathology**, 24(6):571-576.
- **Wu J., Luan T., Lan C., Lo W.H., Chan G.Y.S.** (2007). «*Removal of residual pesticides on vegetable using ozonated water*». **Food Control.**, 18: 466-472.

- **Wu J., Luan T., Lan C., Lo W.H., Chan G.Y.S.** (2007). «*Efficacy evaluation of low concentration of ozonated water in removal of residual diazinon, parathion, methylparathion and cypermethrin on vegetable*». **J. Food Engin.** 79: 803-809
- **Zhiwei Wang, Tao Cang, Peipei Qi, Xuepin Zhao, Hao Xu, Xiangyun Wang, Hu Zhang, Xinquan Wang.** (2015). «*Dissipation of four fungicides on greenhouse strawberries and an assessment of their risks*». **Food Control**, 55, 215-220.

Χρήσιμες ιστοσελίδες

- <http://www.chemeng.ntua.gr/courses/sbt/files/ΨΥΞΗ.pdf>
- <https://www.eurachem.org/>
- www.fao.org/faolex
- <https://www.gaiapedia.gr/>
- <http://www.iso.org/>
- <http://www.minagric.gr/index.php/el/> Υπουργείο Γεωργικής Ανάπτυξης και Τροφίμων
- <http://www.porfyrodi.gr/>
- <http://www.nagref.gr/journals/ethg/images/38/ethg38p4-6.pdf>