

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

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

«Τύχη υπολειμμάτων επιλεγμένων φυτοπροστατευτικών ουσιών στη οικιακή μεταποίηση
καρπών - Η περίπτωση του δαμάσκηνου»

\\“Fate of selected pesticides during homemade processing of fruits – A plum case study”.

Κοτσαλίδου Νίκη

Επιβλέπων Καθηγητής: Τσιρόπουλος Νικόλαος

Τριμελής συμβουλευτική και εξεταστική επιτροπή:

1. Τσιρόπουλος Νικόλαος, Καθηγητής Τμήματος ΓΦΠΑΠ του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας (Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας και Γεωργικής Φαρμακολογίας)
2. Νάνος Γεώργιος, Καθηγητής Τμήματος ΓΦΠΑΠ του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας (Εργαστήριο Δενδροκομίας)
3. Βέλλιος Ευάγγελος, Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος ΓΦΠΑΠ του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας (Εργαστήριο Φυτοπαθολογίας)

ΒΟΛΟΣ, 2021

ΔΗΛΩΣΗ ΜΗ ΛΟΓΟΚΛΟΠΗΣ

Δηλώνω υπεύθυνα και γνωρίζοντας τις κυρώσεις του Ν. 2121/1993 περί Πνευματικής Ιδιοκτησίας, ότι η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία είναι εξ ολοκλήρου αποτέλεσμα δικής μου ερευνητικής εργασίας, δεν αποτελεί προϊόν αντιγραφής ούτε προέρχεται από ανάθεση σε τρίτους. Όλες οι πηγές που χρησιμοποιήθηκαν (κάθε είδους, μορφής και προέλευσης) για τη συγγραφή της περιλαμβάνονται στη βιβλιογραφία.

ΚΟΤΣΑΛΙΔΟΥ ΝΙΚΗ

Υπογραφή

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή της μεταπτυχιακής διατριβής μου κ. Τσιρόπουλο Νικόλαο (Καθηγητής και Διευθυντής στο εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας και Γεωργικής Φαρμακολογίας, του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας), για τη ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος, για τη αμέριστη βοήθειά του στη υλοποίηση του πειράματος καθώς και για τη πολύτιμη καθοδήγηση και παρακολούθηση της πορείας συγγραφής. Τη ευγνωμοσύνη μου εκφράζω στον κ. Χατζηβαγγέλη για τη παροχή μέρους της ιδιοκτησίας του, με σκοπό τη διεξαγωγή του πειράματος, καθώς και όλους τους καθηγητές του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Φυτιατρική και Περιβάλλον» για τη προσφορά τους στη ανώτερη εκπαίδευσή μου κατά τους εξαιρετικούς ακαδημαϊκούς μήνες ενός απρόβλεπτου και ομολογουμένως προκλητικού έτους.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τον Αύγουστο του 2020 πραγματοποιήθηκε ψεκάσμος μίγματος των μυκητοκτόνων myclobutanil, trifloxystrobin και της εντομοκτόνου δραστικής ουσίας deltamethrin σε δαμασκηνιές ποικιλίας Stanley, για να εκτιμηθεί η επίδραση της μεταποίησης στη υπολειμματικότητα τους. Οι μεταποιήσεις που πραγματοποιήθηκαν ήταν η παρασκευή μαρμελάδας, κομπόστας και αποξηραμένου δαμάσκηνου, με τις επιμέρους μεταποιήσεις που αυτές περιλαμβάνουν (πλύσιμο με νερό, με διάλυμα χλωρίνης, παστερίωση και ζεμάτισμα/blanching). Όλες οι μεταποιήσεις επέδρασαν σημαντικά στη μείωση της μάζας των υπολειμμάτων και συγκεκριμένα η αλυσίδα παραγωγής μαρμελάδας επέφερε για τις δ.ο. myclobutanil, trifloxystrobin και deltamethrin μείωση 50%, 53,1% και 48,8% αντίστοιχα, η παραγωγή κομπόστας επέφερε μείωση 41,1%, 51,6% και 61,2% αντίστοιχα και η αποξήρανση προκάλεσε μείωση στη μάζα των υπολειμμάτων κατά 69%, 69,8% και 5,9% αντίστοιχα, σε σχέση με τη μάζα υπολειμμάτων στο νωπό δαμάσκηνο. Για τις δ.ο. myclobutanil και trifloxystrobin, οι σημαντικότεροι παράγοντες μείωσης ήταν το πλύσιμο των καρπών με νερό σε συνδυασμό με τη θερμική επεξεργασία και για τη δ.ο. deltamethrin η ξήρανση και θερμική επεξεργασία, με τα ποσοστά μείωσης της κάθε δραστικής να αντανακλούν στις φυσικοχημικές ιδιότητες τους. Έγινε υπολογισμός των συντελεστών μεταποίησης (PF) για κάθε συνδυασμό μεταποίησης και δ.ο., όπου σε μαρμελάδα βρέθηκε PF=0,54, 0,51 και 0,57 για myclobutanil, trifloxystrobin και deltamethrin αντίστοιχα, σε κομπόστα PF=0,61, 0,51 και 0,39 αντίστοιχα, και σε αποξηραμένο δαμάσκηνο PF=1,52, 1,49 και 4,48 αντίστοιχα. Τέλος, στις κυριότερες ηλιακές ομάδες, υπολογίστηκε η εκτίμηση κινδύνου (risk assessment) για χρόνια και οξεία τοξικότητα των τριών δ.ο. σε νωπό και αποξηραμένο δαμάσκηνο με βάση τα ευρήματα της παρούσας εργασίας, με τις τοξικολογικές παραμέτρους (ADI, ARfD, IEDI, IESTI) να μην διεγείρουν ανησυχία στο καταναλωτικό κοινό.

ABSTRACT

A mixture of two fungicidal active ingredients, myclobutanil and trifloxystrobin, and one insecticidal active ingredient deltamethrin, was applied to a “Stanley” variety plum orchard, located in Magnesia’s Agria, Greece, on the 2020/8/17. The main purpose of the study, was to determinate the effect of food processing and more specifically plum jam, canned plum and dried plum manufacture (including the stages of washing, pasteurization, washing with chlorinated water and blanching, during each processing) on the residues of these a.i.’s. All stages of the production chain had an impact on the residues of myclobutanil, trifloxystrobin and deltamethrin, where jam-making caused 50%, 53,1% and 48,8% residue reduction, respectively, canned plum manufacture offered 41,1%, 51,6% and 61,2% reduction, respectively, and drying process caused 69%, 69,8% and 5,9% reduction respectively, compared to the initial concentration of the active ingredients on fresh plum. The main cause of myclobutanil and trifloxystrobin loss, was the washing stage and thermal process in all three manufacture chains, while the thermal and drying process was the main cause of deltamethrin loss. The loss percentages reflect the physicochemical properties of each a.i.. The processing factors (PF’s) were calculated for each a.i. and food processing, where myclobutanil, trifloxystrobin and deltamethrin had PF’s of 0,54, 0,51 and 0,57 for jam-making, respectively, 0,61, 0,51 και 0,39 for canned plum, respectively and 1,52, 1,49 και 4,48 for dried plum, respectively. Lastly, a risk assessment study about the combination of the three a.i.’s. and plum as food commodity took place, in which toxicological parameters were calculated using the findings of the current paper. The results raise no public health concerns for chronic or acute human toxicity.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη	4
Abstract	5
Κατάλογος Πινάκων	9
Κατάλογος Διαγραμμάτων	11
Κατάλογος Εικόνων	11
Συντομογραφίες	12
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	
1.1 Γενικά στοιχεία για το δαμάσκηνο	14
1.2 Απαιτήσεις καλλιέργειας	16
1.3 Πολλαπλασιασμός	16
1.4 Κλάδεμα και καρποφορία	18
1.5 Εχθροί και φυτοπροστασία	19
1.6 Χαρακτηριστικά του καρπού δαμάσκηνο	20
1.7 Δραστικές ουσίες πειράματος	22
1.7.1 Deltamethrin	22
1.7.2 Myclobutanil	24
1.7.3 Trifloxystrobin	24
1.8 Μεταποίηση	29
1.8.1 Γενικά στοιχεία μεταποίησης	29
1.8.2 Μηχανισμοί μεταποίησης που επιδρούν στη υπολειμματικότητα των φ.π.	30
1.8.3 Μεταποιημένο δαμάσκηνο	30
1.8.4 Συντελεστές μεταποίησης	32
1.8.4.1 Πλύσιμο	32
1.8.4.2 Κομπόστα	33
1.8.4.3 Μαρμελάδα	34
1.8.4.4 Αποξηραμένο δαμάσκηνο	36
1.9 Τύχη των υπολειμμάτων στη καλλιέργεια	37
1.10 Φυσικοχημικές ιδιότητες των δ.ο. που επηρεάζουν τη τύχη των υπολειμμάτων	38
1.10.1 Υδατοδιαλυτότητα, λιποδιαλυτότητα και συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού (K_{ow})	39
1.10.2 Πτητικοποίηση και συντελεστής Henry (H)	39

1.10.3 Ιονισμός και σταθερά διάστασης οξέος (K_a)	40
1.10.4 Προσρόφηση και συντελεστής προσρόφησης (K_{OC})	40
1.11 Τοξικολογικές παράμετροι	40
1.12 Εκτίμηση κινδύνου καταναλωτών (Risk assessment)	42
1.12.1 Εκτίμηση κινδύνου χρόνιας τοξικότητας (Chronic Risk Assessment)	43
1.12.2 Εκτίμηση κινδύνου οξείας τοξικότητας (Acute Risk Assessment)	44
1.13 Αναλυτικές μέθοδοι για ανάλυση υπολειμμάτων	46
1.13.1 Πολύ-υπολειμματικές μέθοδοι εκχύλισης	46
1.13.2 Σύστημα αέριας χρωματογραφίας	47
1.13.3 Περιορισμοί και υπο-μέθοδοι	49
1.13.4 Μονο-υπολειμματικές μέθοδοι	50
1.13.5 QuEChERS	51
1.13.5.1 Καθαρισμός με εκχύλιση στερεής φάσης διασποράς (Dispersive SPE)	52
1.13.5.2 Βελτιώσεις στη QuEChERS	54
2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	
2.1 Σκοπός του πειράματος	56
2.2 Πείραμα αγρού	56
2.3 Δειγματοληψία	57
2.4 Μεταποίηση	58
2.4.1 Μαρμελάδα	58
2.4.2 Κομπόστα και παστερίωση	59
2.4.3 Αποξήρανση	59
2.5 Αντιδραστήρια, διαλύτες και όργανα	64
2.6 Εκχύλιση	64
2.7 Χρωματογραφία	65
2.8 Πρότυπα διαλύματα	66
2.9 Επίδραση υποστρώματος (Matrix Effect)	66
2.10 Φορτίσεις-Πειράματα ανάκτησης	66
2.11 Στατιστική ανάλυση	67
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	
3.1 Χρωματογραφήματα	68
3.2 Καμπύλες βαθμονόμησης	70
3.3 Αποτελέσματα μεταποίησης	71

3.3.1 Απώλεια λόγω μεταποίησης	75
3.3.2 Κατανομή σε στερεό και σιρόπι κομπόστας	82
3.3.3 Συντελεστής μεταποίησης (PF)	83
3.4 Υπολείμματα στις 0-15 ημέρες	85
3.5 Αποτελέσματα της επίδρασης υποστρώματος (Matrix Effect)	86
3.6 Αποτελέσματα για τη εκτίμηση κινδύνου (Risk assessment)	86
3.6.1 Αποτελέσματα για τη εκτίμηση κινδύνου χρόνιας τοξικότητας (Chronic Risk assessment)	87
3.6.2 Αποτελέσματα για τη εκτίμηση κινδύνου οξείας τοξικότητας (Acute Risk assessment)	88
4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ	
4.1 Επίδραση της μεταποίησης στα υπολείμματα	94
4.1.1 Πλύση με νερό	94
4.1.2 Πλύση με χημικά διαλύματα	96
4.1.3 Blanching ή ζεμάτισμα	97
4.1.4 Θερμική επεξεργασία κατά τη παρασκευή κομπόστας και μαρμελάδας	99
4.1.5 Αποξήρανση	101
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	104
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	106
6.1 Ξενόγλωσση βιβλιογραφία	106
6.2 Ελληνική βιβλιογραφία	113

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1 Πρωιμότητα άνθισης και εποχή ωρίμανσης καρπών διαφόρων ποικιλιών δαμασκηλιάς (Βασιλακάκης, 2016).	17
Πίνακας 1.2 Χημική σύσταση, φαινολικό και αντιοξειδωτικό περιεχόμενο νωπού και αποξηραμένου καρπού δαμάσκηνου (/100g) (Βασιλακάκης, 2016).	21
Πίνακας 1.3 Φυσιολογικές και μορφολογικές ιδιότητες, χαρακτηριστικά οπωρολογίας και ειδικοί ποιοτικοί δείκτες του καρπού δαμάσκηνου ποικιλίας Stanley (Ertekin et al., 2006).	22
Πίνακας 1.4 Κλάσεις τοξικότητας δραστικών ουσιών με βάση τη θανατηφόρο δόση LD50 (World Health Organization, 2006).	23
Πίνακας 1.5 Ταυτότητα, ιδιότητες, τοξικότητα και άλλα στοιχεία για τη δραστική deltamethrin (EFSA-European Food Safety Authority, 2015) (PPDB, 2007).	26
Πίνακας 1.6 Ταυτότητα, ιδιότητες, τοξικότητα και άλλα στοιχεία για τη δραστική myclobutanil (EFSA-European Food Safety Authority, 2010) (PPDB, 2007).	27
Πίνακας 1.7 Ταυτότητα, ιδιότητες, τοξικότητα και άλλα στοιχεία για τη δραστική trifloxystrobin (EFSA-European Food Safety Authority, 2015), (PPDB, 2007).	28
Πίνακας 1.8 Μοντέλα υπολογισμού πρόσληψης για εκτίμηση κινδύνου μακροπρόθεσμα και βραχυπρόθεσμα, όπου bw-σωματικό βάρος(kg), F-στοιχεία κατανάλωσης τροφίμου(g bw/day), RL-επίπεδο υπολειμμάτων στο τρόφιμο(mg/kg), HR-υψηλότερο επίπεδο υπολειμμάτων στο τρόφιμο(mg/kg), PF-processing factor, v-variability factor (ανάλογα με το τρόφιμο) (Jankowska, Łozowicka, & Kaczyński, 2019).	44
Πίνακας 2.1. Δόσεις σκευασμάτων κατά τη εκτέλεση του πειράματος.	57
Πίνακας 2.2. Μέγεθος καρπών τη πρώτη ημέρα δειγματοληψίας στις 17/8.	57
Πίνακας 3.1 Ενδεικτικές καμπύλες βαθμονόμησης προτύπων διαλυμάτων και οι εξισώσεις τους, για κάθε δραστική.	70
Πίνακας 3.2 Μέσες τιμές συγκέντρωσης (mean, μg/g προϊόντος), αριθμός επαναλήψεων (n), τυπική απόκλιση (sd), ελάχιστη και μέγιστη καταγεγραμμένη τιμή συγκέντρωσης (min και max) και τυπικό σφάλμα (se) της κάθε δραστικής για κάθε μεταποίηση, κατά τη 5η ημέρα μετά τον ψεκασμό.	71
Πίνακας 3.3 Ανάλυση διασποράς (ANOVA) και post-hoc τεστ για το παράγοντα «μεταποίηση», για σύγκριση και έλεγχο των διαφορών ανάμεσα στις μεταποιήσεις κατά τη 5η ημέρα από τον ψεκασμό, σε επίπεδο σημαντικότητας p=0.05 (Signif. codes: 0 ‘***’ 0.001 ‘**’ 0.01 ‘*’ 0.05 ‘.’ 0.1 ‘ ’ 1).	72
Πίνακας 3.4 Υπολογισμός της %απώλειας της δραστικής myclobutanil για κάθε μεταποίηση. (W= βάρος δείγματος, C=συγκέντρωση (μg/g), μg=ποσότητα δραστικής στο βάρος δείγματος).	79
Πίνακας 3.5 Υπολογισμός της %απώλειας της δραστικής trifloxystrobin για κάθε μεταποίηση. (W= βάρος δείγματος, C=συγκέντρωση (μg/g), μg=ποσότητα δραστικής στο βάρος δείγματος).	80

Πίνακας 3.6 Υπολογισμός της %απώλειας της δραστικής deltamethrin για κάθε μεταποίηση. (W= βάρος δείγματος, C=συγκέντρωση (μg/g), μg=ποσότητα δραστικής στο βάρος δείγματος).	81
Πίνακας 3.7. Κατανομή των τριών δραστικών σε σιρόπι και στερεό/φρούτο κομπόστας, όπου W=βάρος εκάστοτε δείγματος (κομπόστας ή σιροπιού, g), C=συγκέντρωση δ.ο. (μg/g).	82
Πίνακας 3.8 Συντελεστής μεταποίησης (PF) για κάθε μεταποίηση, κατά τη 5η μέρα από τον ψεκασμό, όπου PF=Cprocessed/Craw.	84
Πίνακας 3.9 Υπολείμματα myclobutanil, trifloxystrobin και deltamethrin σε δαμάσκηνο Stanley τη 2 ^η , 5 ^η , 7 ^η , 10 ^η και 15 ^η ημέρα από τον ψεκασμό (0 ημέρα). (*Μέσες τιμές συγκέντρωσης για τη κάθε δ.ο. στο νωπό από τρεις επαναλήψεις).	85
Πίνακας 3.10 Εκτίμηση κινδύνου για χρόνια τοξικότητα για τη δραστική myclobutanil σε δαμάσκηνο, με βάση τη διατροφή ορισμένων ηλικιακών ομάδων, με μεθοδολογία κατά JMPR (IEDI/TMDI).	89
Πίνακας 3.11 Εκτίμηση κινδύνου για χρόνια τοξικότητα για τη δραστική trifloxystrobin σε δαμάσκηνο, με βάση τη διατροφή ορισμένων ηλικιακών ομάδων, με μεθοδολογία κατά JMPR (IEDI/TMDI).	90
Πίνακας 3.12 Εκτίμηση κινδύνου για χρόνια τοξικότητα για τη δραστική deltamethrin σε δαμάσκηνο, με βάση τη διατροφή ορισμένων ηλικιακών ομάδων, με μεθοδολογία κατά JMPR (IEDI/TMDI).	91
Πίνακας 3.13 Εκτίμηση κινδύνου για οξεία τοξικότητα από τη δραστική myclobutanil, σε νωπό (πάνω πίνακας) και μεταποιημένο (κάτω πίνακας) δαμάσκηνο, στις ηλικιακές ομάδες παιδιών και ενηλίκων, σύμφωνα με τη τιμή ARfD.	92
Πίνακας 3.14 Εκτίμηση κινδύνου για οξεία τοξικότητα από τη δραστική trifloxystrobin, σε νωπό (πάνω πίνακας) και μεταποιημένο (κάτω πίνακας) δαμάσκηνο, στις ηλικιακές ομάδες παιδιών και ενηλίκων, σύμφωνα με τη τιμή ARfD.	92
Πίνακας 3.15 Εκτίμηση κινδύνου για οξεία τοξικότητα από τη δραστική deltamethrin, σε νωπό (πάνω πίνακας) και μεταποιημένο (κάτω πίνακας) δαμάσκηνο, στις ηλικιακές ομάδες παιδιών και ενηλίκων, σύμφωνα με τη τιμή ARfD.	93

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1.1. Μονοπάτι για τη εκτίμηση κινδύνου (Board for the authorisation of plant protection products and biocides, 2018).	45
Διάγραμμα 2.1. Διαδικασία παρασκευής μαρμελάδας. Η διαδικασία αυτή αποτελεί μία επανάληψη της μεταποίησης, από τη οποία προκύπτουν δείγματα πλυμένων (ΔΝW) και μαρμελάδας (ΔJ) και επαναλαμβάνεται 3 φορές για κάθε ημέρα συγκομιδής (Bundesintitut fur Risikobewertung, 2018).	62
Διάγραμμα 2.2. Διαδικασία παρασκευής κομπόστας. Η διαδικασία αυτή αποτελεί μία επανάληψη της μεταποίησης, από τη οποία προκύπτουν δείγματα πλυμένων (ΔΝW), κομπόστας (ΔK) και σιροπιού κομπόστας (ΔKS), ενώ με τη ίδια διαδικασία παστερίωσης προκύπτουν και τα δείγματα νωπών παστεριωμένων φρούτων (ΔN _{Pasteur}) και επαναλαμβάνεται 3 φορές για κάθε ημέρα συγκομιδής (Bundesintitut fur Risikobewertung, 2018).	62
Διάγραμμα 2.3. Διαδικασία αποξήρανσης δαμάσκηνων. Η διαδικασία αυτή αποτελεί μία επανάληψη της μεταποίησης, από τη οποία προκύπτουν δείγματα πλυμένων με χλωρίνη (ΔNWD), ζεματισμένων/blanched (ΔBL) και αποξηραμένων δαμάσκηνων (ΔD). Η παρούσα διαδικασία μεταποίησης επαναλαμβάνεται 3 φορές για κάθε ημέρα συγκομιδής (FAO, 2010).	63
Διάγραμμα 3.1 Απεικόνιση της συγκέντρωσης (σε ppm, άξονας y) των τριών δραστικών (με χρώματα) για τη κάθε μεταποίηση (άξονας x).	74

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1. Στάδια ανάπτυξης καρποφόρων βλαστών: (1) Λήθαργος, (2) Διόγκωση οφθαλμών, (3) Έκπτυξη οφθαλμών, (4) Πράσινη κορυφή, (5) Ανοιχτό λευκό μπουμπούκι, (6) Άνθηση, (7) Πτώση πετάλων, (8) Καρπόδεση.	18
Εικόνα 1.2 Πορεία της δραστικής ουσίας μετά τη εφαρμογή της στον αγρό (González-Rodríguez et al., 2011).	38
Εικόνα 1.3 Αξιολόγηση της διαδικασίας καθορισμού νομικών ορίων MRL's (González-Rodríguez et al., 2011).	42
Εικόνα 3.1 Ενδεικτικό χρωματογράφημα δείγματος blank σε ακετονιτρίλιο. Οι τιμές των χρόνων κατακράτησης είναι ενδεικτικές για τις δραστικές myclobutanil ($t_R=18,120$ min), trifloxystrobin ($t_R=20,256$ min) και deltamethrin ($t_R=28,567$ min).	68
Εικόνα 3.2 Διαδοχικά χρωματογραφήματα μικτών πρότυπων διαλυμάτων σε ισοκτάνιο/τολουόλιο, συγκέντρωσης 0,01, 0,05, 0,1ppm και οι χρόνοι κατακράτησης των δραστικών ουσιών myclobutanil ($t_R=18,114$ min), trifloxystrobin ($t_R=20,234$ min) και deltamethrin ($t_R=28,555$ min).	69

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

ADI	Acceptable Daily Intake
a.i.	active ingredient
AOEL	Acceptable Operator Exposure Level
ARfD	Acute Reference Dose
ASE	Accelerated Solvent Extraction
bw/σ.β.	Body weight/σωματικό βάρος
CXS	Codex Stan
D-SPE	Dispersive Solid Phase Extraction
DT ₅₀	Time for 50% Degradation
ECD	Electron Capture Detection
EFSA	European Food Safety Authority
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations
FRAC	Fungicide Resistance Action Committee
GAP	Good Agricultural Practices
GC	Gas Chromatography
GCB	Graphited Carbon Black
HQ	Hazard Quartz
HR	Highest Residue
IEDI	International Estimated Daily Intake
IESTI	International Estimated Short-term Intake
IRAC	Insecticide Resistance Action Committee
ISO	International Organization for Standardization
JMPR	Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues
LD ₅₀	Lethal Dose, median (lethal for 50% of the population-on-study)
LLE	Liquid-liquid Extraction
LOD	Limit of Detection
LOQ	Limit of Quantification
MAE	Microwave Assisted Extraction
MRL	Maximum Residue Level
MSPD	Matrix Solid-Phase Dispersion
NEDI	National Estimated Daily Intake
NESTI	National Estimated Short-term Intake

NPD	Nitrogen Phosphorus Detector
NTMDI	National Theoretical Maximum Daily Intake
NYSAES	New York State Agricultural Experiment Station
OPs	Organophosphorus pesticides
ORAC	Oxygen Radical Absorbance Capacity
PF	Processing Factor
PHI	Pre Harvest Interval
PRIMo	Pesticide Residue Intake Model
PSA	Primary Secondary Amines
QuEChERS	Quick Easy Cheap Effective Rugged Safe (extraction method)
QuPPE	Quick Polar Pesticide Method
S/N	Sound to Noise ratio
SFE	Supercritical Fluid Extraction
SLE	Solid-Liquid Extraction
SPE	Solid-Phase Extraction
STMR	Supervised Trials Median Residue
TMDI	Theoretical Maximum Daily Intake
TE	Trolox Equivalent
WHO	World Health Organization
δ.ο.	δραστική ουσία
φ.π.	φυτοπροστατευτικό προϊόν

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά στοιχεία για το δαμάσκηνο

Η δαμασκηνιά ανήκει στο γένος *Prunus* L. της υποοικογένειας *Amygdaloideae* (*Prunoideae*) της οικογένειας *Rosaceae*. Τα δημοφιλέστερα καλλιεργούμενα είδη δαμασκηνιάς από τα 430 είδη του γένους *Prunus*, αποτελούν η ευρωπαϊκή (*Prunus domestica*), η ιαπωνική (*Prunus salicina*), η *Prunus insititia* δυτικής Ασίας (Damson plum), η *Prunus cerasifera* κεντρικής Ασίας (cherry plum) και η αμερικανική *Prunus americana* (American plum) (Milošević & Milošević, 2018). Στη Ελλάδα αυτοφύουν τα είδη *Prunus cerasifera* (κοινώς κορομηλιά) και *Prunus spinosa* (κοινώς τσαπουρνιά) (Βασιλακάκης, 2016). Η εξαπλοειδής ($2n=6x=48$) ευρωπαϊκή δαμασκηνιά προέρχεται από τη περιοχή του Καυκάσου (Γεωργία) και της Κασπίας θάλασσας ενώ για το είδος, που θεωρείται σχετικά νέο και προέκυψε από υβριδισμό, είναι δύσκολο προσδιοριστούν οι άγριοι τύποι αλλά και τα είδη από τα οποία προέκυψε, που ως σήμερα πιθανολογούνται η *P. cerasifera* και *P. spinosa* ή από αμφιδιπλοειδισμό ή αλλοπολυπλοειδισμό του είδος *P. divaricata* ή *P. spinosa* (Milošević & Milošević, 2018). Σήμερα υπάρχουν πάνω από 2000 καταγεγραμμένες ποικιλίες ευρωπαϊκής δαμασκηνιάς, με αρκετές από αυτές να είναι εμπορικά σημαίνουσες και να καλλιεργούνται κατά κόρον σε βαλκανικές και κεντροευρωπαϊκές χώρες (Botu et al., 2012). Στη Ελλάδα ιδιαίτερα δημοφιλής είναι οι ποικιλίες Stanley, D'Ente 707, President, August Delight, Blue moon, Μαύρα Σκοπέλου, Ξυνά Αγίου Όρους, Czar, Top, French prune και πολλές άλλες (Βασιλακάκης, 2016). Η διπλοειδής ($2n=2x=16$) ιαπωνική απλώνεται σε θερμότερες περιοχές της Κεντρικής και Ανατολικής Ασίας, με τον άγριο βιότυπο αυτής *P. salicina* να χρονολογείται στα 500 π.Χ. (Milošević & Milošević, 2018). Δημοφιλής ποικιλίες ιαπωνικής δαμασκηνιάς είναι η Friar, TC Sun, Angeleno, Black Diamond, Santa Rosa, Black Star και άλλες. (Βασιλακάκης, 2016) Σήμερα η ευρωπαϊκή και ιαπωνική δαμασκηνιά αντιπροσωπεύουν τη μεγαλύτερη μερίδα της παγκόσμιας παραγωγής, με τη Κίνα να παράγει πάνω από 6 εκατομμύρια τόνους, ενώ ακολουθούν Ρουμανία, Σερβία, Ιράν Χιλή, Τουρκία, Ισπανία, Η.Π.Α., Ινδία και Ιταλία (Milošević & Milošević, 2018). Στη ελληνική ύπαιθρο αποτελεί μικρής κλίμακας καλλιέργεια, με συνολικά καλλιεργούμενα περίπου 10.000 στρέμματα σε όλη τη επικράτεια (Βασιλακάκης, 2016).

Από τις σημαντικότερες πρωτοβουλίες για τη βελτίωση των ποικιλιών δαμάσκηνου, υπήρξε η αμερικανική, στον σταθμό NYSAES (New York State Agricultural Experiment Station, σήμερα Cornell AgriTech) της Νέας Υόρκης, ο οποίος, από το 1920 ως και το 1970,

παρήγαγε κάποιες από τις γνωστότερες ποικιλίες ευρωπαϊκής δαμασκηνιάς όπως η Stanley, Hall, American Mirabelle, Albion, Iroquois, Mohawk, Oneida και αργότερα Castleton, Longjohn και Polly (Milošević & Milošević, 2018). Μεταξύ αυτών και υβρίδια δαμάσκηνου και βερίκοκου, ονομαζόμενα plumcots και pluots, με γνωστότερες ποικιλίες στις ΗΠΑ τις Dapple Dandy, Flavor King, Black Velvet και άλλες (Βασιλακάκης, 2016). Μεταξύ άλλων σταθμών βελτίωσης και το Fruit Research Institute της Σερβίας, παρήγαγαν της σημαντικές ποικιλίες Mildora, Timocanka, Boranka, Krina, Pozna, Zlatka, Nada, το Research Institute of Pomology and Floriculture στη Πολωνία, παρήγαγε τις Kalipso, Emper και Polinka και αρκετά ακόμα ινστιτούτα, σε Ρουμανία, Μολδαβία, Ρωσία, Γαλλία και λιγότερο σε λοιπές χώρες της βαλτικής, παρήγαγαν ποικιλίες και κλώνους που καλλιεργούνται τοπικά και διεθνώς μέχρι και σήμερα (Milošević & Milošević, 2018). Από τη δεκαετία του '80, ξεκίνησε στη Γερμανία και συγκεκριμένα από τον Πανεπιστήμιο του Χόχενχάιμ, η πρωτοβουλία εκτεταμένης αναπαραγωγής και βελτίωσης ποικιλιών δαμάσκηνου, με σκοπό τη επέκταση του χρόνου ωρίμανσης, τη υψηλότερη ποιότητα καρπού και φυσικά αντοχή ή/και ανθεκτικότητα στο ιό PPV, για τον οποίο χαρακτηριστικό, κατάλληλος δότης γονιδίων/γονέας έχει αναδειχθεί η ποικιλία Stanley από τη οποία προέκυψε η πλήρως ανθεκτική στο ιό ποικιλία Jojo και το υβρίδιο αυτής, Jofela (Milošević & Milošević, 2018). Στη αμερικανική USDA Appalachian Fruit Research στη Δυτική Βιρτζίνια δημιουργήθηκε η πρώτη διαγονιδιακή ποικιλία Honey Sweet, στη οποία εισήχθη γονίδιο από πρωτεΐνη του ιού, ενώ παρόμοια προγράμματα βελτίωσης πραγματοποιήθηκαν και στη ιαπωνική δαμασκηνιά από αμερικανικά ιδιωτικά ινστιτούτα, με γνωστότερες ποικιλίες αυτής, τη Beauty, Burbank, Duarte, El Dorado (1900-1910), Black Diamond®, Red Giant™, Red Diamond™, Angeleno™, TC Sun™ (2000-2010) και άλλες (Milošević & Milošević, 2018). Από τις τελευταίες προσπάθειες παραγωγής, προέκυψαν υβρίδια pluot με μεγάλο εύρος περιόδου ωρίμανσης και ποιοτικών χαρακτηριστικών, όπως η Red velvet, Royal velvet, Flavor rich που δοκιμάζονται τα τελευταία χρόνια και στη Ελλάδα (Βασιλακάκης, 2016).

Η ποικιλία Stanley αποτελεί μέσης ζωηρότητας, υψηλής παραγωγικότητας, αυτογόνιμη ποικιλία, για τη οποία ωστόσο συνίσταται η φύτευση επικονιάστριων ποικιλιών (President κατά κύριο λόγο), που ωριμάζει στις αρχές Σεπτεμβρίου (Βασιλακάκης, 2016). Ο καρπός είναι δρύπη, εκπύρηνος με λείο πυρήνα, μικρός (μέσο βάρος ώριμου καρπού 34 g) με στενόμακρο ασύμμετρο σχήμα, χρώμα φλοιού σε μπλε αποχρώσεις, ενώ η σάρκα είναι κιτρινοπράσινη και συνεκτική, με μέση ογκομετρούμενη οξύτητα 0,8% (Βασιλακάκης, 2016). Συγκομίζεται στα τέλη Αυγούστου και χαρακτηριστικό της είναι η ανθεκτικότητα στη ίωση

Σάρκα (Plum Pox Virus, PPV) και η σχετική ανθεκτικότητα σε μονίλια και κορύνεο (Βασιλακάκης, 2016).

1.2 Απαιτήσεις καλλιέργειας

Σύμφωνα με τη Διεύθυνση Παραγωγής, Αξιοποίησης Προϊόντων Δενδροκηπευτικής του Υπουργείου Αγροτικής Ανάπτυξης, η δαμασκηλιά ευνοείται από μέσης σύστασης, ασβεστώδη, καλά αποστραγγιζόμενα και ελαφρά εδάφη, είναι αρκετά ανεκτική σε βαριά εδάφη αλλά όχι σε περιοχές με υψηλή ατμοσφαιρική υγρασία, καθότι επιρρεπής σε προσβολές μονίλιας στο στάδιο της άνθισης και του καρπού. Ιδιαίτερα η ιαπωνική δαμασκηλιά είναι ευπαθής στη αυξημένη ατμοσφαιρική υγρασία, της πολύ χαμηλές θερμοκρασίες και τους παγετούς, εξαιτίας της πιο πρώιμης άνθισης της, ενώ η ευρωπαϊκή ανέχεται θερμοκρασίες ως και -20°C (Βασιλακάκης, 2016). Η ευρωπαϊκή δαμασκηλιά απαιτεί συνήθως 700 ως 1700 ώρες ψύχους (κάτω από 7°C) για τη παύση ληθάργου των οφθαλμών ενώ η ιαπωνική 600 με 1500 ώρες (Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, 2013). Χαμηλή ανεκτικότητα παρουσιάζει στους δυνατούς ανέμους και τις χαλαζοπτώσεις, ενώ προστασία από τους παγετούς συνιστά ο περιορισμός των αζωτούχων λιπασμάτων το φθινόπωρο, ασβέστωμα του κορμού, χρήση κολάρων από φελιζόλ ή πλαστικά μονωτικά, χρήση ανεμοφρακτών, ανεμομικτών και τουρμπινών επιλεκτικής μεταφοράς θερμότητας (Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, 2013). Μια κανονική λίπανση της τάξης των 10-15 μονάδων αζώτου, 5-10 μονάδες φωσφόρου και 15-20 μονάδες καλίου ανά στρέμμα ανά δυο χρόνια θεωρείται αρκετή για τη φυσιολογική αντίδραση ενός αρκετά παραγωγικού είδους σε ένα φτωχό έδαφος, σε συνδυασμό με μέση άρδευση πυρηνόκαρπου, δηλαδή 200-300 μ^3 /στρέμμα/έτος (Κουντούρης, 2010).

1.3 Πολλαπλασιασμός

Ο πολλαπλασιασμός της δαμασκηλιάς γίνεται με ενοφθαλμισμό σε «Τ» (ασπιδωτός) της ποικιλίας στα μέσα Ιουλίου ή στις αρχές Σεπτεμβρίου, σε κατάλληλο για τη ποικιλία, περιοχή και με τα κατάλληλα χαρακτηριστικά υποκείμενο, με προτίμηση στα σπορόφυτα δαμασκηλιάς, κορομηλιάς, ροδακινιάς και τα κλωνικά Myrobalan B, Myrobalan 29C, Myrobalan 2624, Ishtara, Ferciana, Adesoto 101, Puebla, GF 677, Montclar, GF 1869, St. Julien A, Chantugue, Pixy (Κουντούρης, 2010, Βασιλακάκης, 2016). Τα δενδρύλλια διατίθενται στη αγορά ως μονοετής ή διετή, φυτεύονται από τον Νοέμβρη, μέχρι και πριν τη άνοιξη, με αποστάσεις φύτευσης ανάλογα με το σχήμα διαμόρφωσης της κόμης, ήτοι 5,5-5 x

3-4 για κύπελλο, 5 x 1,5 για διαμόρφωση σε ύψιλον 4-4,5 x 1,5 για ατρακτοειδές σχήμα, ενώ σχολιάζεται πως η πυκνή φύτευση που προσφέρεται από τα δυο τελευταία σχήματα κόμης, προτιμάται τα τελευταία χρόνια (Κουντούρης, 2010, Βασιλακάκης, 2016). Για τη επιλογή της ποικιλίας, αναλογίζονται ως παράμετροι το είδος δαμασκηλιάς (οι ιαπωνικές είναι μερικώς αυτογόνιμες, τα αμερικανικά υβρίδια είναι αυτόστειρα και επομένως επιλέγονται δυο ποικιλίες που να ανθίζουν τη ίδια εποχή ώστε να σταυρεπικονιάζονται, ενώ οι ευρωπαϊκές είναι αυτογόνιμες), το ασυμβίβαστο μεταξύ ποικιλίας και επικονιαστριών, η έναρξη και η πλήρης ανθοφορία καθώς και η ημερομηνία ωρίμανσης, όπως αυτοί δίνονται στο Πίνακα 1.1.

Πίνακας 2.1. Πρωιμότητα άνθισης και εποχή ωρίμανσης καρπών διαφόρων ποικιλιών δαμασκηλιάς (Βασιλακάκης, 2016).

ΠΟΙΚΙΛΙΑ	Έναρξη άνθισης	Πλήρης άνθιση	Ωρίμανση
Methley	1-MAP	8-MAP	20-IOYN
Ozark premiere	5-MAP	19-MAP	7-IOYΛ
Frontier	10-MAP	15-MAP	5-IOYΛ
Late santa rosa	11-MAP	19-MAP	29-IOYN
Laroda	14-MAP	20-MAP	30-IOYΛ
Friar	15-MAP	19-MAP	29-IOYΛ
Santa rosa	15-MAP	21-MAP	2-IOYΛ
Angeleno	18-MAP	23-MAP	28-AYΓ
Black star	20-MAP	23-MAP	3-IOYΛ
Agen σκοπελου	25-MAP	29-MAP	9-AYΓ
President	26-MAP	31-MAP	25-AYΓ
Stanley p-1068xpixg	29-MAP	1-ΑΠΡ	18-AYΓ
Stanley	30-MAP	2-ΑΠΡ	11-AYΓ
Mirabelle de nancy	2-ΑΠΡ	5-ΑΠΡ	24-IOYΛ
Γουλινα	3-ΑΠΡ	7-ΑΠΡ	3-AYΓ
Prune d'ente 303	4-ΑΠΡ	8-ΑΠΡ	26-AYΓ
Shiro	6-ΑΠΡ	8-ΑΠΡ	28-IOYN



Εικόνα 1.1. Στάδια ανάπτυξης καρποφόρων βλαστών: (1) Λήθαργος, (2) Διόγκωση οφθαλμών, (3) Εκπτυξη οφθαλμών, (4) Πράσινη κορυφή, (5) Ανοιχτό λευκό μπουμπούκι, (6) Ανθιση, (7) Πτώση πετάλων, (8) Καρπόδεση (Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, 2013).

1.4 Κλάδεμα και καρποφορία

Όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα, τα πιο κοινώς χρησιμοποιούμενα σχήματα διαμόρφωσης είναι το κύπελλο, η λεπτή άτρακτος αλλά και η αμφίπλευρη παλμέτα, με το κλάδεμα καρποφορίας να στοχεύει σε αφαίρεση λαίμαργων και αραίωμα καρπών (αυστηρό σε μεγάλοκαρπες ποικιλίες και λιγότερο σε μικρόκαρπες), με έναν ή δυο βλαστούς να αφήνονται κατά κλάδο στη κορυφή της κόμης, ενώ ακόμη βραχύνονται όλα τα αδύνατα βλαστικά σημεία (Κουντούρης, 2010, Βασιλακάκης, 2016). Το δένδρο καρποφορεί σε ροζέτες και μεικτούς βλαστούς του προηγούμενου έτους, ενώ το έτος από το οποίο το δένδρο θα εισέλθει σε καρποφορία (3^ο ως 5^ο έτος) εξαρτάται κύρια από τη ζωηρότητα του υποκειμένου, με τα νάνα υποκείμενα να δίνουν τη μικρότερη περίοδο ακαρπίας (Βασιλακάκης, 2016). Με τις κατάλληλες επικονιάστριες ποικιλίες ή δυο ποικιλιών που συνανθίζουν και ύπαρξη πληθυσμού μελισσών ικανοποιητικού μεγέθους (1 κυψέλη ανά 4 στρέμματα), μια καρπόδεση της τάξης του 15-20% θεωρείται ότι θα προσδώσει επαρκή παραγωγή φρούτων, ήτοι μέση απόδοση (πέραν του 3^{ου} έτους) 2,5-3 τόνους/στρέμμα (Κουντούρης, 2010, Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, 2013).

1.5 Εχθροί και φυτοπροστασία

Η Ολοκληρωμένη Δενδροκαλλιέργεια αφορά τόσο τον παραγωγό όσο και τον καταναλωτή, καθώς η αγορά επιτάσσει κυρίως ασφαλή και ποιοτικά προϊόντα, με εισροές που καταλήγουν σε χαμηλό ή και μηδενικό αποτύπωμα νερού και άνθρακα, προστασία του περιβάλλοντος και διασφάλιση της αειφορίας της γης. Έτσι και η φυτοπροστασία οφείλει να συμμορφώνεται στις επιταγές της Ολοκληρωμένης Διαχείρισης καθ'όλη τη διάρκεια της καλλιεργητικής περιόδου με τις ανάλογες ενέργειες. Ωστόσο, όταν η καλλιέργεια δεν επιδέχεται τη πλήρως ολοκληρωμένη διαχείριση των εχθρών της, αυτή παραμένει συμβατική και πάντοτε με υπακοή στους κανόνες της Ορθής Γεωργικής Πρακτικής. Κύριοι εντομολογικοί εχθροί που απειλούν τη δαμασκηλιά είναι η καρπόκαφα δαμασκηλιάς (*Grapholitha funebrana*, Lepidoptera, Tortricidae), η σημαίνουσα αφίδα δαμασκηλιάς (*Hyalopterus pruni*, Hemiptera, Aphididae), η οπλοκάμπη δαμασκηλιάς (*Hoplocampa flava* και *H. minuta*, Hymenoptera, Tenthredinidae), οι ρυγχίτες (*Rhynchites aequatus*, Coleoptera, Attelabidae), κοκκοειδή, ακάρεα και είδη αφίδων δευτεροεύσης σημασίας (Βασιλακάκης, 2016). Οι μυκητιακές προσβολές που απασχολούν τη καλλιέργεια της δαμασκηλιάς είναι η μονίλια (*Monilia fructicola*, *M. laxa*), ο εξώασκος (*Taphrina pruni*), κορύνεο (*Stigmia carpophylla* συν. *Coryneum beijerinckii* ή *Clasterosporium carpophilum*, τέλεια μορφή *Wilsonomyces carpophilus*), η Σάρκα ή ιός της ευλογιάς των πυρηνόκαρπων (Plum Pox Virus, PPV), ωίδιο (*Podosphaera tridactyla*, ατελής μορφή *Oidium passerinii*) κ.α. (Bayer Ελλάς Α.Β.Ε.Ε, n.d.). Για τη αποφυγή επιμολύνσεων και διάδοσης παθογόνων μικροοργανισμών, απαραίτητη κρίνεται η προμήθεια υγιούς πιστοποιημένου πολλαπλασιαστικού υλικού, ώστε να εξασφαλίζεται η υγεία και αειφορία του οπωρώνα και ταυτοχρόνως η τήρηση της εθνικής και ευρωπαϊκής νομοθεσίας περί αγοράς και διακίνησης πολ/κού υλικού (Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, 2013).

Κατά τη ολοκληρωμένη διαχείριση στο στάδιο του ληθάργου, συνιστώνται οι δειγματοληπτικοί έλεγχοι βλαστών για εντομολογικούς εχθρούς όπως οι τετράνυχοι και τα κοκκοειδή, ενώ η συμβατική συνιστά προαιρετικούς ψεκασμούς με χαλκό για παθογόνα, ή και ορυκτέλαια μαζί με ένα κατάλληλο εντομοκτόνο μόνο όταν πρόκειται για σημαίνοντες εχθρούς όπως η καρπόκαφα με όριο ανεκτής πυκνότητας το 8% και τα κοκκοειδή σε ποσοστό άνω του 20% σε 100 βλαστούς και όταν επικρατούν μη απαγορευτικές καιρικές συνθήκες (Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, 2013). Στο στάδιο της άνθισης συνιστάται η κοπή ζιζανίων, απομάκρυνση οποιούδηποτε ζημιωμένου στελέχους δένδρου,

δειγματοληψίες μέσω εγκατάστασης παγίδων για τη παρακολούθηση, καταγραφή αλλά και καταπολέμηση του πληθυσμού των σημαίνοντων εχθρών, στο στάδιο της εμφάνισης του λευκού άνθους τοποθετείται ταινία διπλής όψεως για τα έρποντα κολεόπτερα όπως ο κλεωνός, ενώ συνήθως εφαρμόζεται κάποια συμβατή με το μέγεθος παραγωγής βιοτεχνική μέθοδος διαχείρισης της καρπόκαψας κυρίως, όπως είναι η παρεμπόδιση σύζευξης (Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, 2013). Στη συμβατική φυτοπροστασία πραγματοποιούνται επιπλέον από το στάδιο της διόγκωσης των οφθαλμών ψεκασμοί για τον έλεγχο εξώασκου και κορύνεου, στο στάδιο της έκπτυξης των οφθαλμών ψεκασμοί για τον έλεγχο της μονίλιας, ενώ μέχρι και πριν το στάδιο της άνθισης, πραγματοποιούνται ψεκασμοί με εντομοκτόνα για θρίπα όταν η παρουσία τους ξεπερνά τα 2 άνθη ανά 50 δένδρα, αφιδοκτόνα και ακαρεοκτόνα αν και εφόσον ο δειγματοληπτικός έλεγχος τα επιτρέπει, καθώς και επαναληπτικοί ψεκασμοί για μονίλια και ωίδιο (Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, 2013). Μετά τη πτώση των άνθεων και με βάση τη δειγματοληψία φύλλων και τα αποτελέσματα των εντομοπαγίδων, κατά τη συμβατική φυτοπροστασία επιτρέπεται η εφαρμογή βρέξιμου θείου ή άλλου ωιδιοκτόνου και σε περιοχές με υψηλή σχετική υγρασία επαναληπτικοί ψεκασμοί για τη μονίλια και με κατάλληλο ακαρεοκτόνο όταν ο πλυθυσμός των τετράνυχων ξεπερνά τα 5 ακάρεα ανά φύλλο σε δείγμα 50 φύλλων ανά οπωρώνα (Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, 2013). Μετασυλλεκτικές επεμβάσεις επιτρέπονται μόνο στη συμβατική καταπολέμηση για τον έλεγχο των βακτηρίων και μυκήτων με χαλκούχα σκευάσματα.

1.6 Χαρακτηριστικά του καρπού δαμάσκηνου

Ο καρπός του δαμάσκηνου είναι κλιμακτηρικός δηλαδή πριν τη ωρίμανση παρουσιάζει αύξηση στη ένταση της αναπνοής μέχρι ενός σημείου του λεγόμενου κλιμακτηρικού μέγιστου μετά και το οποίο η αναπνοή ακολουθεί πτωτική τάση, ενώ ακόμη παρατηρείται αύξηση παραγωγής αιθυλενίου το οποίου συμβάλει στο μαλάκωμα του καρπού, στις διάφορες μεταβολές στη σύσταση των οργανικών οξέων και υδατανθράκων, διάσπαση χλωροφύλλης και σχηματισμό της ανθοκυανίνης κυανιδίνη-3-γλυκοζίδιο, σχηματισμό της ζώνης αποκοπής και άλλων βιοχημικών μεταβολών (Βασιλακάκης, 2016). Η χημική σύσταση ενός νωπού και ξηρού δαμάσκηνου, το φαινολικό και αντιοξειδωτικό περιεχόμενο, φαίνονται στον Πίνακα 1.2 και οι ειδικοί ποιοτικοί δείκτες του καρπού της ποικιλίας Stanley στον Πίνακα 1.3.

Πίνακας 1.2 Χημική σύσταση, φαινολικό και αντιοξειδωτικό περιεχόμενο νωπού και αποξηραμένου καρπού δαμάσκηνου (/100g) (Βασιλακάκης, 2016).

ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	Νωπό Δαμάσκηνο (/100g)	Αποξηραμένο Δαμάσκηνο (/100g)
Νερό%	78,7	28
Υδατάνθρακες%	19,7	67
Πρωτεΐνες%	0,8	2,1
Λιπίδια%	0,2	0,6
Θερμίδες (kcal)	75	255
Βιταμίνη Α (Δ.Μ.)	300	1600
Βιταμίνη Β-Νιασίνη (mg)	0,5	1,6
Βιταμίνη Β1-Θειαμίνη (mg)	0,03	0,1
Βιταμίνη Β2-Ριβοφλαβίνη (mg)	0,03	0,2
Βιταμίνη C (mg)	4	3
Κάλιο (mg)	170	694
Φώσφορος (mg)	12	79
Ασβέστιο (mg)	18	51
Μαγνήσιο (mg)	13	26
Νάτριο (mg)	2	20
Σίδηρος (mg)	0,5	3,9
Αντιοξειδ. ικανότητα (μmolTE)	6100	8059
Συνολικές Φαινόλες (mgGAE)	332	938

Η συγκομιδή του δαμάσκηνου γίνεται λίγες μέρες νωρίτερα από τη φυσιολογική πλήρη ωρίμανση, προμηθεύεται στη αγορά και καταναλώνεται στο στάδιο της ωριμότητας κατά το οποίο η αντίσταση στη πίεση (ΑΣΠ) είναι 3kg και 1,5kg αντίστοιχα (Βασιλακάκης, 2016). Ωστόσο η περίοδος συγκομιδής εξαρτάται από τη μεταποίηση ή όχι που πρόκειται να υποστεί το φρούτο, καθ' ότι για αποξηραμένο προϊόν είναι απαραίτητη η συγκομιδή του όταν έχει φτάσει στο στάδιο της πλήρους ωρίμανσης δηλαδή στο στάδιο καρπού με μέγιστο περιεχόμενο σε σάκχαρα. Ιδανικό για κατανάλωση θεωρείται το νωπό δαμάσκηνο με $\Delta\Sigma \geq 10-12\%$ (εξαρτάται από τη εκάστοτε ευρωπαϊκή ή ιαπωνική ποικιλία) και με οξύτητα $\leq 0,8\%$, ενώ η συντήρησή τους σε θερμοκρασία -1°C και Σ.Υ. 90-95% εξασφαλίζουν μακροσκελή περίοδο συντήρησης ειδικά όταν αυτή συνοδεύεται με ελεγχόμενη ατμόσφαιρα (1-2% O_2 και 3-5% CO_2 , για ως και 8 εβδομάδες από τη συγκομιδή) (Βασιλακάκης, 2016).

Πίνακας 1.3 Φυσιολογικές και μορφολογικές ιδιότητες, χαρακτηριστικά οπωρολογίας και ειδικοί ποιοτικοί δείκτες του καρπού δαμάσκηνου ποικιλίας Stanley (Ertekin et al., 2006).

Stanley	Μέση τιμή
Μήκος καρπού (mm)	48.25
Πλάτος (mm)	33.24
Πάχος (mm)	31.32
Γεωμετρική διάμετρος (mm)	36.48
Δείκτης σφαιρικότητας (%)	76.30
Μάζα καρπού (g)	27.97
Όγκος (cm ³)	29.05
«Χύδη» πυκνότητα (kg/m ³)	642
Πυκνότητα καρπού (kg/m ³)	1050
Πορώδες (%)	38.99
Υδατικό περιεχόμενο (%)	89.00
Οξύτητα ολική (%)	0.38
Σφριγηλότητα επιδερμίδας (kg)	1.75
Συνεκτικότητα σάρκας (kg)	0.67
Οργανικά συστατικά (%)	96

1.7 Δραστικές ουσίες πειράματος

1.7.1 Deltamethrin

Η εντομοκτόνος δραστική ουσία deltamethrin ανήκει στη ομάδα των πυρεθρινοειδών, είναι μη-διασυστηματική ένωση με ταχεία δράση επαφής και στομάχου (Tomlin, 2000). Όπως όλες οι δραστικές στη ομάδα των πυρεθρινοειδών, έχει ως μηχανισμό δράσης τη παρεμπόδιση της μετάδοσης των νευρικών σημάτων προσυναπτικά, προκαλώντας παρατεταμένο άνοιγμα διαύλων ιόντων νατρίου, με αποτέλεσμα τη υπερδιέγερση και εν τέλει το θάνατο (Ζιώγας & Μαρκόγλου, 2010). Στη ελληνική αγορά προμηθεύεται με το εμπορικό όνομα DECIS (Aventis), με δόσεις για τη καλλιέργεια της δαμασκηνιάς 30-70 κ.εκ./στρ.+100-140 L ψ.υ./στρ., για τους διάφορους εντομολογικούς εχθρούς όπως ανάρσια, αφίδες, θρίπες, καρποκαψα, μύγα μεσογείου, ραγολέτιδα, φυλλοδέτες και ψώρα Σαν-Ζοζέ. Το πλήρες προφίλ της δραστικής ουσίας καταγράφεται στον Πίνακα 1.5.

Η δραστική deltamethrin είναι μη-διασυστηματική , επομένως δεν παρατηρείται πρόσληψη από τις ρίζες και τα φύλλα της καλλιέργειας, με σχηματισμό του κύριου μεταβολίτη trans-deltamethrin να σχηματίζεται σε ελαιώδεις καλλιέργειες (Tomlin, 2000). Στο έδαφος υπόκειται σε μικροβιακή αποικοδόμηση εντός 1-2 εβδομάδων, με ισχυρή προσρόφηση στα κolloειδή του εδάφους και με χρόνο ημιζωής στο έδαφος $DT_{50} < 23$ ημέρες, ενώ απομακρύνεται και μέσω φωτόλυσης (DT_{50} 9ημέρες) (Tomlin, 2000).

Ο κυριότερος από τις τοξικολογικές παραμέτρους που αφορούν σε έκθεση μέσω κατανάλωσης του γεωργικού προϊόντος είναι τα μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα του γεωργικού φαρμάκου που επιτρέπονται να βρίσκονται εντός του προϊόντος ή MRL's (Maximum Residue Levels), τα οποία για τη ουσία deltamethrin στη καλλιέργεια του δαμάσκηνου είναι 0,07 mg/kg προϊόντος. Για τη εκτίμηση της χρόνιας τοξικότητας χρησιμοποιείται η νομοθετικά θεσμοθετημένη παράμετρος NOEL ή αλλιώς η μεγαλύτερη ημερήσια δόση στη οποία εκτίθεται ένας προς-εξέταση-οργανισμός, η οποία δεν προκαλεί καμία μη αναστρέψιμη ανεπιθύμητη επίδραση (Non Observable Adverse Effect Level) και για το deltamethrin σε πειράματα 2 ετών στα ποντίκια είναι 12 mg/kg σωματικού βάρους, για τους αρουραίους και τα σκυλιά είναι 1 mg/kg σωματικού βάρους (Tomlin, 2000). Λοιποί δείκτες και τοξικολογικές παράμετροι, όπως το αποδεκτό επίπεδο έκθεσης χειριστή AOEL (Acceptable Operator Exposure Level), η ημερήσια αποδεκτή πρόσληψη ADI (Acceptable Daily Intake) και το διάστημα που μεσολαβεί από τον τελευταίο ψεκάσμο μέχρι τη συγκομιδή ή PHI (Pre Harvest Interval), παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.5. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (W.H.O.) κατατάσσει τη δραστική στη κλάση II τοξικότητας (Class II, Moderately hazardous), με βάση τη οξεία τοξικότητα και τη θανατηφόρο δόση, ικανή να θανατώσει το 50% ενός τυχαία επιλεγμένου πληθυσμού αρουραίων (LD_{50}) (Πίνακας 1.4).

Πίνακας 1.4 Κλάσεις τοξικότητας δραστικών ουσιών με βάση τη θανατηφόρο δόση LD_{50} (World Health Organization, 2006).

Κλάση δ.ο.		LD_{50} αρουραίου (mg/kg σωματικού βάρους)			
		Από του στόματος		Δερματική επαφή	
		Στερεή μορφή	Υγρή μορφή	Στερεή μορφή	Υγρή μορφή
I	Εξαιρετικά επικίνδυνα	≤5	≤20	≤10	≤40
II	Πολύ επικίνδυνα	5-50	20-200	10-100	40-400
III	Μέτρια επικίνδυνα	50-500	200-2000	100-1000	400-4000
IV	Ελαφρώς επικίνδυνα	≥500	≥2000	≥1000	≥4000

1.7.2 Myclobutanil

Η μυκητοκτόνος δραστική ουσία myclobutanil ανήκει στη ομάδα μυκητοκτόνων γνωστή ως τριαζόλες, έχει διασυστηματική προληπτική και θεραπευτική δράση και ανήκει στους παρεμποδιστές βιοσύνθεσης στερολών, μέσω της παρεμπόδισης ορισμένων ενζυμικών σταδίων της βιοσυνθετικής οδού των στερολών και συγκεκριμένα της οδού της απομεθυλίωσης του C-14 (Ζιώγας & Μαρκόγλου, 2010). Στη ελληνική αγορά εισήχθει το 1989 με το εμπορικό όνομα SYSTHANE (Rohm & Haas Co.), και οι συνιστώμενες δόσεις για τη καλλιέργεια της δαμασκηνιάς είναι 15-20 κ.εκ.+150-250 L ψ.υ./στρ. (EFSA (European Food Safety Authority), 2010). Η δραστική έχει ένα ευρύ φάσμα δράσης ενάντια σε πολλές κλάσεις ανώτερων και κατώτερων μυκήτων σε γιγαρτόκαρπα, πυρηνόκαρπα, οπωροκηπευτικά, φυτά μεγάλης καλλιέργειας, αμπέλι αλλά και στη σποροπαραγωγή για προστασία από εδαφογενή παθογόνα, ενώ στη δαμασκηνιά χρησιμοποιείται για τη αντιμετώπιση μονίλιας και ωιδίου κατά κύριο λόγο (Tomlin, 2000). Σύμφωνα με τη FRAC (Fungicide Resistance Action Committee), η δραστική myclobutanil όπως και οι λοιποί παρεμποδιστές σύνθεσης εργοστερόλης (SBI's) της κλάσης I (παρεμποδιστές του ενζύμου C14-demethylase), εμφανίζουν διασταυρούμενη ανθεκτικότητα με τις δραστικές της κλάσης I, αλλά όχι μεταξύ των υπόλοιπων κλάσεων SBI's, ενώ χαρακτηρίζονται ως 'Medium Risk' ως προς τη ανάπτυξη ανθεκτικότητας (FRAC Code 3) (FRAC, 2019). Το πλήρες προφίλ της δραστικής ουσίας καταγράφεται στον Πίνακα 1.6.

Τα MRL's για τη ουσία myclobutanil στο νωπό δαμάσκηνο είναι 2 mg/kg νωπού προϊόντος. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας κατατάσσει τη δραστική στη κλάση III τοξικότητας (Class III, Slightly hazardous), με LD₅₀ 1600 και 2290 mg/kg σ.β. αρσενικού και θηλυκού αρουραίου αντίστοιχα, ενώ οι τιμές του NOEL κυμαίνονται στα 100 mg/kg σ.β. για τους αρουραίους, με αξιοσημείωτες επιδράσεις στο αναπαραγωγικό σύστημα των αρσενικών αρουραίων σε δόση 1000 mg/kg σ.β (Tomlin, 2000). Η πρόσληψη από τα φυτά συνιστά μεταβολισμό του myclobutanil μέσω οξείδωσης της βουτυλο-ομάδας σε κετόνη και αλκοόλη, ενώ ο χρόνος ημιζωής στο έδαφος είναι DT₅₀ 66 ημέρες (Tomlin, 2000).

1.7.3 Trifloxystrobin

Η μυκητοκτόνος δραστική ένωση trifloxystrobin ανήκει στη ομάδα των στρομπιλουρινών και συγκεκριμένα των μεθοξιμινοοξικών, είναι ένα διελασματικό μυκητοκτόνο ευρέως φάσματος με προληπτικές και θεραπευτικές ιδιότητες έναντι κατώτερων και ανώτερων μυκήτων αλλά όχι βακτηρίων (Ζιώγας & Μαρκόγλου, 2010). Οι

στρομπιλουρίνες ανήκουν στους παρεμποδιστές του Συμπλόκου III της αναπνευστικής αλυσίδας και συγκεκριμένα δρουν στο κέντρο οξειδωσης τους ουμπεκινόνης (Qo), με υψηλό ρίσκο ανάπτυξης ανθεκτικότητας ('High Risk', FRAC Code 11), αφού παρατηρείται συχνή διασταυρούμενη ανθεκτικότητα μεταξύ των Qo παρεμποδιστών (FRAC, 2019). Εισήχθη με το εμπορικό όνομα FLINT (Novartis) στα τέλη του '90, είναι διασυστηματικό ευρέως φάσματος μυκητοκτόνο με προληπτική και εξειδικευμένη θεραπευτική δράση, ευρέως χρησιμοποιούμενο σε μείγματα με άλλες ομάδες μυκητοκτόνων με διαφορετικό μηχανισμό δράσης για τον έλεγχο πολλών ασθενειών σε μεγάλες καλλιέργειες και οπωρώνες, κυρίως ενάντια σε μύκητες που προκαλούν κηλιδώσεις, οΐδια, σκωριάσεις και μετασυλλεκτικές ζημιές σε καρπούς (Tomlin, 2000). Το πλήρες προφίλ της δραστικής ουσίας καταγράφεται στον Πίνακα 1.7.

Το trifloxystrobin δεν παρουσιάζει συμπεριφορά και ιδιότητες οξέος ή βάσης σε pH 2 ως pH 12, είναι σταθερό σε pH 5, υδρολύεται (pH 7) με χρόνο ημιζωής DT₅₀ 11,4 εβδομάδες, κατατάσσεται στη κλάση III τοξικότητας (Class III, Slightly hazardous), είναι μη μεταλλαξογόνος ουσία, μεταβολίζεται και απεκκρίνεται άμεσα σε μη τοξικά παράγωγα, με LD₅₀ >5000 mg/kg σ.β σε πληθυσμούς αρουραίου (Tomlin, 2000). Στα φυτά αποικοδομείται τάχιστα και σε μελέτες υπολειμμάτων ανιχνεύεται κατά κύριο ρόλο το μητρικό μόριο και ο όξινος μεταβολίτης του, ενώ παρόμοια τάση εύκολης απομάκρυνσης παρουσιάζει στο έδαφος και στα επιφανειακά ύδατα, με DT₅₀ 4,2-9,5 και 0,3-1 ημέρες, αντίστοιχα (Tomlin, 2000).

Πίνακας 1.5 Ταυτότητα, ιδιότητες, τοξικότητα και άλλα στοιχεία για τη δραστική deltamethrin (EFSA-European Food Safety Authority, 2015) (PPDB, 2007).

IUPAC name	[(s)-cyano-(3-phenoxyphenyl)methyl](1r,3r)-3-(2,2-dibromoethyl)-2,2-dimethylcyclopropane-1-carboxylate	
Category	INSECTICIDE	
Molecular formula	C22H19Br2NO3	
Molecular mass	505.2	
Boiling point (°C)	(decomp)	
Melting point (°C)	98-102	
Density (g/cm³, at 20°C)	0.5	
Solubility in water (mg/L at 20°C)	<0.0002	
Solubility in organic solvents (g/L at 20°C)	Acetone	450000
	Methanole	8150
	n-Heptane	2470
Vapor pressure (mPa at 20°C)	0.0000124	
Henry's law constant (Pa m³/mol, 25°C)	3.10 x 10 ⁻²	
Octanol-water partition coefficient at pH 7, 20 °C	P	3.98 X 1004
	logP	4.6
MRL's (mg/kg)	peach	0.15
	apricot	0.15
	other stone fruit	0.01
	plum	0.07
	fig	0.01
	pear	0.1
	apple	0.2
PHI (days)	plum	15 (ή 7 για Decis 25EC)
ADI (mg/kg bw/day)	0.01	
ARfD (mg/kg bw)	0.01	
AOEL (mg/kg bw/day)	0.0075	
Metabolites in plant medium (maximum occurrence fraction)	3-(4-hydroxyphenoxy)benzoic acid	0.001
	4-hydroxydeltamethrin	0.003

Πίνακας 1.6 Ταυτότητα, ιδιότητες, τοξικότητα και άλλα στοιχεία για τη δραστική myclobutanil (EFSA-European Food Safety Authority), 2010) (PPDB, 2007).

IUPAC name	2-(4-chlorophenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-ylmethyl)hexanenitrile	
Category	Fungicide	-
Molecular formula	C15H17ClN4	
Molecular mass	288.78	
Boiling point (°C)	398°C	
Melting point (°C)	70.9°C	
Solubility in water (mg/l at 20°C)	132	
Solubility in organic solvents (g/l at 20°C)	Acetone	250000
	Methanol	250000
	n-Heptane	1020
Vapor pressure (mPa at 20°C)	0.198	
Henry's law constant (Pa m³/mol, 25°C)	4.33 x 10 ⁻⁴	
Octanol-water partition coefficient at pH 7, 20 °C	P	7.76 X 10 ⁰²
	logP	2.89
MRL's (mg/kg)	peach	0.5
	apricot	0.3
	other stone fruit	0.02
	plum	2.0
	fig	0.02
	pear	0.6
	apple	0.6
PHI (days)	plum	15 (ή 21 για SYSTHANE 24EC)
ADI (mg/kg bw/day)	0.025	
ARfD (mg/kg bw)	0.31	
AOEL (mg/kg bw/day)	0.03	
Metabolites in plant medium (maximum fraction) occurrence	(2RS,5RS) 2-(4-chlorophenyl)-5-hydroxy-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)hexanenitrile (Ref: RH-9090)	-
	(2RS) 2-(4-chlorophenyl)-5-oxo-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)hexanenitrile (Ref: RH-9089)	-

Πίνακας 1.7 Ταυτότητα, ιδιότητες, τοξικότητα και άλλα στοιχεία για τη δραστική trifloxystrobin (EFSA-European Food Safety Authority), 2015), (PPDB, 2007).

IUPAC name	methyl(2e)-2-methoxyimino-2-[2-[[[e)-1-[3 (trifluoromethyl)phenyl]ethylideneamino]oxymethyl]phenyl]a cetate	
Category	Fungicide	-
Molecular formula	C20H19F3N2O4	
Molecular mass	408.37	
Boiling point (°C)	(decomp)	
Melting point (°C)	72.9°C	
Solubility in water (mg/L at 20°C)	0.610	
Solubility in organic solvents (g/L at 20°C)	Acetone	500000
	Methanol	76000
	Toluene	500000
Vapor pressure (mPa at 20°C)	3.4 X 10 ⁻³	
Henry's law constant (Pa m³/mol, 25°C)	2.3 X 10 ⁻³	
Octanol-water partition coefficient at pH 7, 20 °C	P	3.16 X 10 ⁰⁴
	logP	4.5
MRL's (mg/kg)	peach	3.0
	apricot	3.0
	other stone fruit	3.0
	plum	3.0
	fig	0.01
	pear	0.7
	apple	0.7
PHI (days)	plum	21* (η 7 για FLINT MAX 75WG)
ADI (mg/kg bw/day)	0.1	
ARfD (mg/kg bw)	0.5	
AOEL (mg/kg bw/day)	0.06	
Metabolites in plant medium (maximum occurrence fraction)	Ref: NOA 413161	-
	Ref: NOA 413163	-
	Ref: CGA 357261	-

1.8 Μεταποίηση

1.8.1 Γενικά στοιχεία μεταποίησης

Η μεταποίηση τροφίμων και ποτών σήμερα υπηρετεί τις κυριότερες ανάγκες του καταναλωτή που αφορούν σε μακροχρόνια συντηρήσιμες πρώτες ύλες, υψηλότερο θρεπτικό και θερμιδικό προφίλ στο τρόφιμο, αξιοποίηση πρώτης ύλης στο έπακρο με ελαχιστοποίηση της σπατάλης και ποικιλία στις επιλογές των γευμάτων (Romeiko et al., 2020). Όλοι οι κλάδοι της μεταποίησης αποτελούν εκτός των άλλων σημαντικό πυλώνα στη οικονομική ευημερία μιας περιοχής, αν πρόκειται για τοπικές επιχειρήσεις, ή ακόμη και μιας ολόκληρης χώρας αν η μεταποίηση επεκτείνεται εκτός των συνόρων αυτής. Ιδιαίτερα για τη ελληνική πραγματικότητα, η μεταποίηση συνιστά το 31% του ΑΕΠ της Ελλάδος (50% του ΑΕΠ Στερεάς Ελλάδος), ήτοι €55 δισεκατομμύρια το 2016 και περίπου 8% στη Ακαθάριστη Προστιθέμενη Αξία για λογαριασμό της ΕΕ, με αυτήν να ακολουθεί πτώση κατά τη χρηματοπιστωτική κρίση το 2009 και μετά (Τσακανίκας et al., 2017). Συγκεκριμένα, η μεταποίηση τροφίμων και ποτών αποτελεί τον κυριότερο κλάδο μεταποίησης, με τη αξία παραγωγής να ανέρχεται στις 20% της συνολικής Ελληνικής Μεταποίησης (€10,2 εκατομμύρια το 2015), με τη ακαθάριστη προστιθέμενη αξία να ανέρχεται €2,6 εκατομμύρια (2014) στη οποία ξεχωρίζει πρώτη η Αρτοποιία (με ποσοστό σχετικής κατανομής 26%), τα Ποτά (14%) και τα Γαλακτοκομικά και Φρούτα (13%) (Θωμαΐδου & Σταυράκη, 2017). Ιδιαίτερα για φέτος, τα μεταποιημένα φρούτα και λαχανικά καταλαμβάνουν το δεύτερο μεγαλύτερο ποσοστό εξαγωγών (19%) μετά τα χημικά προϊόντα (21%) για φέτος αυξάνοντας τη εξαγωγική τους επίδοση και μειώνοντας το έλλειμμα κατά 4% περίπου σε σχέση με το 2019 (Ελληνική Στατιστική Αρχή, 2020).

Μεταποίηση νωπών φρούτων και λαχανικών συνιστά τη επεξεργασία ενός γεωργικού οπωροκηπευτικού προϊόντος από τη στιγμή που θα συγκομιστεί μέχρι και τη στιγμή που θα διατεθεί στη αγορά είτε αυτούσιο είτε σε άλλης φύσης τυποποιημένο τρόφιμο, έτοιμο για κατανάλωση ή οικιακή επεξεργασία. Η μετατροπή αυτή συνήθως συνιστά προσθήκη αξίας στο τελικό προϊόν, είτε με τη εξασφάλιση της μακροζωίας του, τη αύξηση της διατροφικής του αξίας και θερμιδικού περιεχομένου, της άμεσης κατανάλωσης του (ready-to-eat φρούτα και λαχανικά) κ.α. Τα διάφορα στάδια επεξεργασίας είναι ένα μέσο διαχείρισης των υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων που τυχόν βρίσκονται στο νωπό υπόστρωμα, το κάθε ένα από αυτά συμβάλλοντας στη μείωση των ολικών ουσιών που θα μπορούσαν να θέσουν σε κίνδυνο τον καταναλωτή (σπάνιες περιπτώσεις). Ειδικά για τα φρούτα οι κύριες μεταποιήσεις περιλαμβάνουν το πλύσιμο με νερό, χλωρίνη, όζον, απομάκρυνση φλούδας/αποφλοιώση

(peeling), θερμική επεξεργασία με προσθήκη ζάχαρης και άλλων συστατικών για δημιουργία μαρμελάδας, θερμική επεξεργασία με παστερίωση και προσθήκη συντηρητικών ουσιών (πχ όξινα συντηρητικά για καταστροφή pH ευαίσθητων συστατικών) για τη δημιουργία κομπόστας (canned fruits) και κονσερβοποίησης, θερμική επεξεργασία με ζεμάτισμα (blanching), χυμοποίηση (juicing), οσμωτική επεξεργασία (osmotic treatment), αποξηήρανση με διάφορες μεθόδους, κατάψυξη (freezing) και οινοποίηση, οι οποίες είτε ανήκουν στη αλυσίδα παραγωγής μαζί με άλλες, είτε αποτελούν τη μοναδική μεταποίηση πριν τη διάθεση στη αγορά (González-Rodríguez et al., 2011; Kaushik et al., 2009).

1.8.2 Μηχανισμοί μεταποίησης που επιδρούν στη υπολειμματικότητα των φ.π.

Από τους κύριους μηχανισμούς που επηρεάζουν τη τύχη των υπολειμμάτων και μεταβάλλουν τη συμπεριφορά και τη συγκέντρωσή τους στο μεταποιημένο προϊόν είναι η διάλυση (dissolution) που εξαρτάται από τη υδατοδιαλυτότητα της δ.ο., τη θερμοκρασία, τον συντελεστή κατανομής οκτανόλης-νερού και το pH υποστρώματος και λαμβάνει χώρα κατά το πλύσιμο και το βράσιμο, η θερμική αποικοδόμηση (heat degradation) για τις θερμοευαίσθητες και ασταθείς δ.ο. κατά τη θερμική επεξεργασία, η υδρόλυση (hydrolysis) και η ευκολία με τη οποία υδρολύονται οι δ.ο. που εξαρτάται από τη υδατοδιαλυτότητα, το pH και τη θερμοκρασία, ο μεταβολισμός (metabolism) μέσα από βιοτικούς παράγοντες (μικροβιακή αποικοδόμηση) και αβιοτικούς παράγοντες (συνθήκες αποθήκευσης και μεταποίησης) και ένζυμα, η οξείδωση (oxidation) από τον αέρα, τη ακτινοβολία και με τη βοήθεια χημικών οξειδωτικών μηχανισμών, η εισχώρηση (penetration) στα κατώτερα στρώματα του υποστρώματος (φυτικού ιστού), η φωτοαποικοδόμηση (photodegradation) και η πτητικοποίηση (volatilization) (Amvrasi, 2011).

1.8.3 Μεταποιημένο δαμάσκηνο

Τη πρώτη δεκαετία του 2000 πραγματοποιήθηκε ισχυρή διαφήμιση για τον νωπό και αποξηραμένο καρπό δαμάσκηνο, το οποίο θεωρήθηκε superfruit εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητάς του σε φυτικές ίνες, αντιοξειδωτικά, κάλιο, βόριο και ιδανικό ως σνακ από τις κυριότερες χώρες παραγωγής του, όπως η Γαλλία και οι Η.Π.Α. Η καμπάνια της California Dried Plum στη Ελλάδα και η προώθησή του στα μεγαλύτερα ελληνικά γυναικεία περιοδικά και περιοδικά υγείας, οδήγησαν μέχρι και το 2008, σε έντονη ζήτηση, κατανάλωση και εισαγωγή δαμάσκηνο, με το μερίδιο των εισαγωγέων να διακρίνεται σε 29% για τη Γαλλία, 12% για τις Η.Π.Α και 7% για τη Χιλή (California Prunes, 2010).

Τα αποξηραμένα δαμάσκηνα, όπως και πολλά άλλα αποξηραμένα φρούτα παρέχουν μεγάλη ποικιλία φυτοχημικών συστατικών, με κύρια τα φαινολικά οξέα (Ascorbic Acid Equivalents/ 100g ξηρού βάρους ή ΑΑΕ/100g), τα φλαβονοειδή (mg/100g βρώσιμου προϊόντος), φυτοιστρογόνα (μg/100g βρώσιμου προϊόντος) και καροτενοειδή (mg/100g νωπού προϊόντος) και προνθοκυανιδίνες (Chang et al., 2016). Η ολική περιεκτικότητα φαινολικών στο δαμάσκηνο αγγίζει τα 1032 ΑΑΕ/100g ξ.β., φλαβονοειδή 2,58 mg/100g β.π., φυτοιστρογόνα 184 μg/100g β.π., ισοφλαβόνες 4,2 μg/100g β.π. και καροτενοειδή 0,69 mg/100g ν.π. (Chang et al., 2016). Συγκεκριμένα συστατικά των φαινολικών φαίνονται στο Πίνακα 1.7. Η ρούτινη και το χλωρογενικό οξύ είναι σημαίνουσες φαινολικές ενώσεις αποξηραμένου δαμάσκηνο με αντικαρκινικό προφίλ σε in vitro δοκιμές, το ίδιο χαρακτηρίζεται από μεγάλη ικανότητα απορρόφησης ελεύθερων ριζών οξυγόνου ORAC 8578 μmol TE/100 g, (όπου TE Trolox Equivalennts) και ολική αντιοξειδωτική ικανότητα 85.78 μmol TE/g (Jang et al., 2013). Μελέτες αποδεικνύουν ότι το αποξηραμένο δαμάσκηνο μειώνει το λιπιδικό προφίλ στο πλάσμα βελτιώνοντας τη κατάσταση των ασθενών με αρτηριακή αθηροσκλήρωση, συμβάλει στη καλή εντερική λειτουργία και ανακουφίζει από τη δυσκοιλιότητα, αλλά κυρίως εμφανίζει ισχυρούς βιοχημικούς δείκτες για ενδυνάμωση, επανόρθωση κακώσεων και διατήρηση της υγείας των οστών και μυών ιδιαίτερα σε ευπαθείς ομάδες και μετα-εμμηνόπαυσιακές γυναίκες (Chai et al., 2012; Rendina et al., 2013). Χαρακτηριστική είναι η βελτίωση της οστικής πυκνότητας σε πειράματα με ποντίκια μετά από διατροφή με αποξηραμένα δαμάσκηνα, ενώ τονίζεται πως μόνο το αποξηραμένο προϊόν έχει αυτές τις αναβολικές ιδιότητες και τη ικανότητα να ρυθμίζει τη οστεοκλαστική διαφοροποίηση και τη δραστηριότητα των οστεοβλαστών και της γλουταθειόνης (Chang et al., 2016; Rendina et al., 2013).

Δημοφιλής επεξεργασία νωπού δαμάσκηνο είναι η μαρμελάδα, το προϊόν κατάλληλης περιεκτικότητας σε φρούτο/α ή/και συμπυκνωμένο ή μη πολτό ή πουρέ φρούτου/ων με προσθήκη εδώδιμων υλών και συντηρητικών, ζάχαρης, άλλων γλυκαντικών και νερού (Codex Alimentarius Commission & Joint FAO/WHO, 2017). Άλλες κοινές μεταποιήσεις του δαμάσκηνο αποτελούν η διαδικασία παραγωγής κομπόστας νωπού ή και αποξηραμένου δαμάσκηνο που περιλαμβάνει τις επιμέρους διαδικασίες πλυσίματος, μαγειρέματος ή βρασίματος ή άλλης θερμικής επεξεργασίας και παστερίωσης, με τη προσθήκη νερού και ζάχαρης κατά το μαγείρεμα, ή απλά προσθήκη έτοιμου σιροπιού στο δοχείο με το προϊόν (Siddiq & Sultan, 2012a). Στη αγορά διατίθενται ακόμη, έτοιμα προς κατανάλωση κομμένα σε φέτες δαμάσκηνα και αποξηραμένα συσκευασμένα σε μείγμα με ξηρούς καρπούς.

1.8.4 Συντελεστές μεταποίησης

Η μεταποίηση γεωργικών προϊόντων αποτελούνται από πρωτόκολλα επεξεργασίας του νωπού προϊόντος, τα οποία μεταβάλλουν τη συγκέντρωση των υπολειμμάτων αγροχημικών στο τελικό προϊόν και δύναται να μειώσουν ή και να αυξήσουν τον κίνδυνο έκθεσης του καταναλωτή σε αυτά (Keikotlhaile et al., 2010). Η επίδραση που έχει η επεξεργασία αυτή εκφράζεται με τον συντελεστή μεταποίησης ή processing factor (PF), ο οποίος αποτελεί δείκτη της μεταβολής της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων κατά τη επεξεργασία και είναι μοναδικός για κάθε συνδυασμό δραστικής ουσίας, προϊόντος και πρωτόκολλο επεξεργασίας προϊόντος (Jankowska et al., 2019). Αυτός δίνεται από τη σχέση:

$$PF = \frac{C_{processed\ commodity}}{C_{raw\ commodity}}$$

Στη παραπάνω σχέση, ο αριθμητής εκφράζει τη συγκέντρωση υπολειμμάτων στο μεταποιημένο προϊόν και ο παρονομαστής τη συγκέντρωση υπολειμμάτων στο νωπό. Όταν $PF < 1$ υποδεικνύεται μείωση της συγκέντρωσης υπολειμμάτων εξαιτίας της μεταποίησης (reduction factor), ενώ όταν $PF > 1$ υποδεικνύεται αύξηση της συγκέντρωσής τους μετά τη μεταποίηση (concentration factor) (Jankowska et al., 2019).

1.8.4.1 Πλύσιμο

Από τις πρώτες και πιο κοινές μεταποιητικές διαδικασίες των φρούτων αποτελεί το πλύσιμο βιομηχανικής κλίμακας, είτε για τη προετοιμασία για το επόμενο στάδιο μεταποίησης, είτε για άμεση απόθεση στη λιανική αγορά ως φρέσκο προϊόν, με απομάκρυνση σκόνης ή άλλων υλικών που παραμένουν εξωτερικά του καρπού (Kaushik et al., 2009). Εκτεταμένη βιβλιογραφία συναντάται σχετικά με τη αποτελεσματικότητα της πλύσης των τροφίμων με νερό στη απομάκρυνση υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών ουσιών, όπως η 45% μείωση των υπολειμμάτων διθειοκαρβαμιδικών και ως 100% απομάκρυνση τους με πλύση με διάλυμα υποχλωριώδους νατρίου, απομάκρυνση ως και 60% και 66-68% των οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων chlorpyrifos και dimethoate με πλύση ή βύθισμα σε νερό φρούτων μάνγκο, ενώ μικρότερη μείωση καταγράφηκε στα συνθετικά πυρεθρινοειδή fenvalerate και cypermenthrin (21-27%) (Kaushik et al., 2009). Πλύσεις με όξινα διαλύματα απομακρύνουν οργανοφωσφορικές ουσίες σε πολύ ικανοποιητικό βαθμό επίσης, ενώ το ποσοστό μείωσης, όπως θα εξηγηθεί και παρακάτω, αφορά σε μεγάλο βαθμό τις χημικές ιδιότητες της εκάστοτε

δραστικής ουσίας όπως είναι η διαλυτότητα στο νερό, τη φύση της, τη διασυστηματική ή μη δράση, το pH του διαλύματος στο οποίο εκτίθεται αυτή, κ.α. Πλύση με χλωριωμένο νερό προκάλεσε μείωση της συγκέντρωσης σε 24 δραστικές ουσίες σε ποσοστό 6-71% (6% μείωση της δραστικής lambda-cyhalothrin σε μπρόκολο και 71% μείωση thiofanate-methyl σε blackcurrants), με αντίστοιχους συντελεστές μεταποίησης PF=0,94-0,29 (Jankowska et al., 2019). Για τις δραστικές pyraclostrobin και azoxystrobin οι συντελεστές μεταποίησης από το πλύσιμο των καρπών τζιτζιφών είναι αντίστοιχα 0,45 και 0,63 (Peng et al., 2014). Οι περισσότερες, ωστόσο μελέτες, καταλήγουν ότι η ικανότητα αποτελεσματικής πλύσης δεν σχετίζεται πάντα με τη υδατοδιαλυτότητα, ενώ ανάλογα με τη μέθοδο πλύσης που ακολουθείται, η απομάκρυνση υπολειμμάτων διαφέρει (Amnrazi, 2011). Ο μηχανισμός που λαμβάνει χώρα συχνότερα κατά το πλύσιμο είναι η εισχώρηση με τα συστηματικά φ.π. dimethoate και quinafos με υδατοδιαλυτότητα 23300mg/L και 18mg/L αντίστοιχα, να υπόκεινται σε ελάχιστη απομάκρυνση κατά το πλύσιμο των καρπών ελιάς, ενώ η καταλληλότητα των απορρυπαντικών κρίνεται από τη ικανότητά τους να διαλύουν τα λιπαρά συστατικά και τους κηρούς από τη εφυμενίδα των καρπών (Amnrazi, 2011).

1.8.4.2 Κομπόστα

Η διαδικασία παραγωγής κομπόστας που περιλαμβάνει πλύσιμο, ξεφλούδισμα (προαιρετικά), προσθήκη ή μη συντηρητικών, νερού και ζάχαρης, άλλων υγρών γλυκαντικών και τελικά παστερίωση. Η βιομηχανική παραγωγή κομπόστας περιλαμβάνει το βράσιμο του προϊόντος, τη προσθήκη σιροπιού απευθείας στη κονσέρβα, εξαέρωση της κονσέρβας για 12-15 λεπτά στους 80°C πριν το σφράγισμα και θερμική επεξεργασία για 12 λεπτά στους 100°C (Siddiq & Sultan, 2012a). Η οικιακή παραγωγή κομπόστας ακολουθεί τις ίδιες αρχές με επιπλέον χρήση της μεθόδου της παστερίωσης, ενώ το τελικό αποτέλεσμα συνιστά σε πλήρες ή ήμισυ φρούτα με μικρή απώλεια αντιοξειδωτικών και φαινολικών λόγω θερμικής επεξεργασίας, με υδατικό περιεχόμενο κατά τι αυξημένο σε σχέση με το νωπό προϊόν (85-90%) λόγω της προσθήκης σιροπιού ή άλλων υγρών γλυκαντικών στοιχείων. Μέρος των παραπάνω μεταποιήσεων αποτελεί και το ζεμάτισμα ή blanching των φρούτων, που προσδίδει έντονο χρώμα και ανάλογα με τη διάρκεια του, μεταβάλλει τη σκληρότητα του καρπού (μαλάκωμα καρπού) και συνεισφέρει στη μείωση των υπολειμμάτων που έχουν διατηρηθεί στο προϊόν μετά το πλύσιμο.

Σε κομποστοποιημένη τομάτα έχουν ανιχνευτεί υπολείμματα vinclozolin, μιας σταθερής δραστικής που βρέθηκε σε υψηλή συγκέντρωση (0,73mg/kg), παρά τη θερμική

επεξεργασία της κομπόστας, ενώ τα οργανοφωσφορικά αγροχημικά είναι ασταθή σε κονσερβοποιημένα προϊόντα και εξαφανίζονται σχεδόν ολοκληρωτικά μετά από 1 χρόνο από τη παραγωγή (Yigit & Velioglu, 2019). Η μεταποίηση σε κομπόστα αποτελεί ανοικτό (με ολιγόλεπτο μαγείρεμα) και κλειστό σύστημα θερμικής επεξεργασίας (με τη παστερίωση) με ελάχιστη απώλεια υδατικού περιεχομένου, επομένως η μείωση των υπολειμμάτων μετά τη μεταποίηση, οφείλεται στη θερμική διάσπαση και λιγότερο στη υδρόλυση και πτητικοποίηση λόγω προσθήκης νερού και βρασμού, αντίστοιχα (Amvrasi, 2011). Ωστόσο, οι Yigit & Velioglu (2019), αναφέρουν ότι προσθήκη σιροπιού στη κονσέρβα της κομπόστας ροδάκινου, αραιώνει τη συγκέντρωση των υπολειμμάτων iprodione περί το 50%, αν και το πλύσιμο που είχε προηγηθεί της κομπόστας, μείωσε σημαντικά τα υπολείμματα της δραστικής από 1,23ppm στα 0,61ppm. Παρόμοια και πιο ισχυρή επίδραση στη μείωση των υπολειμμάτων των φ.π. , εμφανίζει η κονσερβοποίηση και των λαχανικών (τομάτα, σπαράγγι και σπανάκι), που προκαλεί απώλεια πληθώρας εντομοκτόνων και μυκητοκτόνων ουσιών (mancozeb, maneb, propineb, thiram, acephate, chlorpyrifos και cypermethrin) κατά 90-100%, συνολικά με τις επιμέρους διαδικασίες της κονσερβοποίησης (Yigit & Velioglu, 2019). Εντούτοις, μελέτη σε κονσερβοποιημένα κεράσια έδειξε ότι τα παραμένοντα υπολείμματα πυρεθροειδών δραστικών ενώσεων αγγίζουν το 51-150% μετά το τέλος της μεταποίησης, αν και η τάση για τα περισσότερα κομποστοποιημένα φρούτα (μετά από πλύσιμο, θερμική επεξεργασία και παστερίωση), είναι η μείωση (άλλοτε μικρή και άλλοτε μεγάλη) των υπολειμμάτων σε σχέση με το νωπό προϊόν με τα παραμένοντα υπολείμματα να μην διεγείρουν ανησυχία για τη ασφάλεια του καταναλωτικού κοινού (Bajwa & Sandhu, 2014). Η παστερίωση ως μέρος της παραγωγής κομπόστας εμφανίζει ενδιαφέρον όσον αφορά τη επίδραση στη απομάκρυνση των υπολειμμάτων των φ.π. Σε γάλα που φορτίστηκε με τις δραστικές p,p'-DDT, p,p'-DDE, carbaryl και fenvalerate, η παστερίωση, επέφερε αύξηση στη συγκέντρωση του DDD, εξαιτίας της αποσύνθεσης του DDT και DDE σε DDD, ενώ σε άλλη έρευνα η παστερίωση στους 62,8°C για μισή ώρα, επέφερε σημαντική μείωση των δραστικών diazinon, malathion και chlorpyrifos κατά 70,5%, 51,9% και 44,7% αντίστοιχα (Bajwa & Sandhu, 2014). Ο συντελεστής μεταποίησης σύμφωνα με τον φάκελο αξιολόγησης της δραστικής trifloxystrobin σε κομπόστα φράουλα υπολογίστηκε σε 0,29, ενώ για τη δραστική myclobutanil σε κομπόστα φράουλα ο συντελεστής υπολογίστηκε σε 0,81 (JMPR, 2002b, 2014).

1.8.4.3 Μαρμελάδα

Η μαρμελάδα είναι κοινή μεταποίηση για πολλά είδη φρούτων και δεν θα μπορούσε να διαφέρει για το δαμάσκηνο. Πρόκειται για το προϊόν με κατάλληλη υφή και συνεκτικότητα,

παρασκευασμένο από φρούτα ολόκληρα ή σε κομμάτια ή από συμπυκνωμένο ή/και μη πολτό ή πουρέ φρούτων, με προσθήκη συντηρητικών και γλυκαντικών, τα οποία μπορεί να είναι σάκχαρα καθορισμένα από το πρακτικό Standard for Sugars (CXS 212-1999), φυσικά σάκχαρα φρούτων, σιρόπι φρουκτόζης, καστανή ζάχαρη και μέλι όπως αυτό ορίζεται από το πρακτικό Standard for Honey (CXS 12-1981) (Codex Alimentarius Commission & Joint FAO/WHO, 2017). Λίστα από επιτρεπόμενα πρόσθετα όπως ρυθμιστές οξύτητας, αντιφριστικοί παράγοντες, χρώματα και συντηρητικά, παρατίθενται αναλυτικά στο πρακτικό CXS 296-2009. Από το μείγμα των παραπάνω συστατικών και σε συνδυασμό με μαγείρεμα ή θερμική επεξεργασία προκύπτει μαρμελάδα με ποσοστιαία % περιεκτικότητα στερεού (στη βιομηχανική μαρμελάδα δαμάσκηνο) περίπου 33-58%, υδατικό περιεχόμενο 40-66% και περιεκτικότητα σε οξέα 3-8% και 7-8% σε νωπό και ξηρό υπόστρωμα αντίστοιχα (Kántor et al., 2018).

Η μεταποίηση της μαρμελάδας αποτελεσματικό μέσω στη απομάκρυνση των υπολειμμάτων θερμοευαίσθητων και πτητικών δραστικών ενώσεων που δεν έχουν απομακρύνονται εύκολα με το πλύσιμο, ωστόσο ουκ ολίγες φορές έχουν προσδιοριστεί ίχνη φυτοπροστατευτικών ενώσεων, όπως σε μαρμελάδα φράουλα με ίχνη εντομοκτόνων ενώσεων spinosad, cyprodinil και indoxacarb και σε πουρέ αχλαδιού ίχνη της μυκητοκτόνου δραστικής imazamil μετασυλλεκτικής εφαρμογής (Valera-Tarifa et al., 2020). Ωστόσο, η μείωση των υπολειμμάτων που προσφέρει η θερμική επεξεργασία κατά τη παρασκευή μαρμελάδας, είναι σημαντική, με ποσοστά μείωσης υπολειμμάτων μυκητοκτόνων tolylfluanide, fenhexamid και pyrimethanil σε μαρμελάδα φράουλα, 91%, 25% και 33% αντίστοιχα (Yigit & Velioglu, 2019). Η μείωση των υπολειμμάτων κατά τη διαδικασία της βράσης, οφείλεται στη αποικοδόμηση των αναλυτών από τη υψηλή θερμοκρασία, αλλά και από τη τάση των αναλυτών για προσρόφηση στον φυτικό ιστό ή/και τη διαλυτότητά τους στο νερό, αφού η προσθήκη νερού αραιώνει τις συγκεντρώσεις τους και ο πολτός που υπόκειται σε βρασμό, αναγκάζουν τους αναλύτες (ανάλογα με τις ιδιότητές του) να πτητικοποιηθούν, να υδρολυθούν ή να αποικοδομηθούν με άλλο τρόπο (Peng et al., 2014). Ωστόσο, μετά το τέλος της μεταποίησης μαρμελάδας, οι συγκεντρώσεις ορισμένων αναλυτών δύνανται να ανιχνεύονται σε αυξημένα ποσοστά εξαιτίας απώλειας υδατικού περιεχομένου. Για παράδειγμα, ο βρασμός πολτού από καρπό τζιτζιφιάς, προκάλεσε μείωση στα υπολείμματα των imidacloprid, pyraclostrobin, azoxystrobin και fipronil κατά 23%, 4%, 26% και 44% αντίστοιχα, ενώ μετά το τέλος της παρασκευής μαρμελάδας οι δραστικές imidacloprid και azoxystrobin εμφάνισαν αυξημένες συγκεντρώσεις σε σχέση με αυτές που ανιχνεύθηκαν μετά τη διαδικασία πλύσης (Peng et al.,

2014). Ο συντελεστής μεταποίησης για τη δραστική fluopyram σε μαρμελάδα φράουλα προέκυψε 0,61 από τέσσερις μελέτες, ενώ για τη δραστική trifloxystrobin σε μαρμελάδα φράουλα ο συντελεστής μεταποίησης ήταν 0,67 και 0,58 από γερμανική και γαλλική μελέτη αντίστοιχα (JMPR, 2002b). Ο συντελεστής μεταποίησης του myclobutanil σε μαρμελάδα φράουλα είναι 0,5, σύμφωνα με το φάκελο αξιολόγησης της δραστικής που δημοσιεύθηκε στη ιστοσελίδα του FAO (JMPR, 2014).

1.8.4.4 Αποξηραμένο δαμάσκηνο

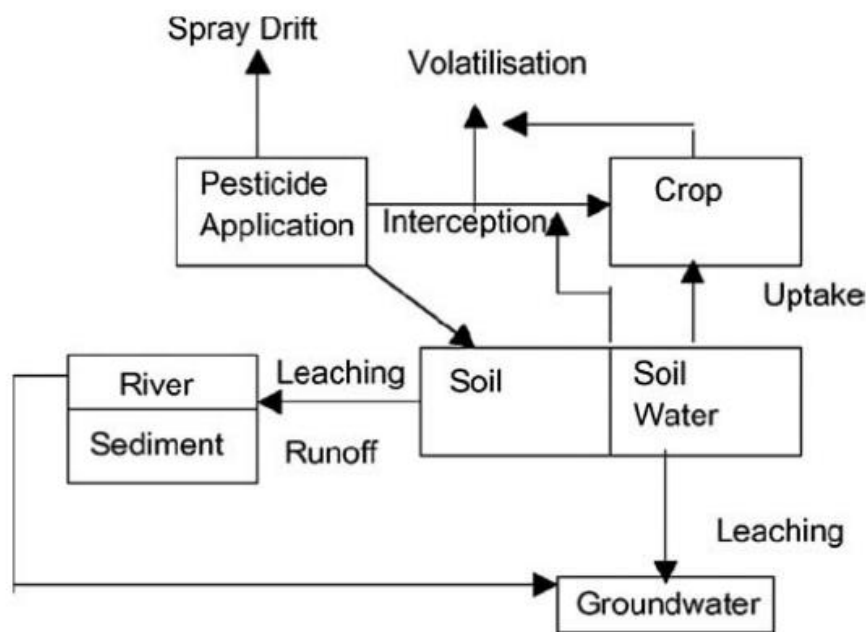
Τα δαμάσκηνα προς βιομηχανική αποξήρανση, συλλέγονται ώριμα, με περιεκτικότητα στερεού τουλάχιστον 22% (22°Brix), διαλογίζονται με πίεση αέρα για απομάκρυνση ακατάλληλων, φερτών υλών, φύλλων και άλλων φυτικών τμημάτων και πλένονται με διάλυμα χλωρίνης 20ppm (Siddiq & Sultan, 2012b). Τα πλυμένα δαμάσκηνα τοποθετούνται σε κατάλληλους δίσκους και οδηγούνται σε ξηραντήρια, όπου η αποξήρανση πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες 60-75°C για 24-36 ώρες, μέχρις ότου η τελική υγρασία τους να αγγίζει το $16\pm 3\%$ (από αρχική υγρασία περίπου 80%), ενώ έπειτα αποθηκεύονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 1-2 εβδομάδες για τη εξισορρόπηση του υδατικού τους περιεχόμενου (Siddiq & Sultan, 2012b). Προαιρετικά βήματα στη παραπάνω παραγωγική αλυσίδα είναι η βύθιση των φρούτων σε διάλυμα 1% NaOH, επανενυδάτωση των φρούτων (24-30% υδατικό περιεχόμενο) και προσθήκη γλυκαντικών επιστρώσεων και σορβικού καλίου ως συντηρητικό και παστερίωση (Siddiq & Sultan, 2012b). Το τελικό στάδιο της παραγωγής είναι η συσκευασία σε κουτιά από υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο και συντήρηση στους 4-10°C.

Τα υπολείμματα αγροχημικών σε αποξηραμένα δαμάσκηνα, έχουν μελετηθεί περισσότερο από τις υπόλοιπες μεταποιήσεις. Από τη διαδικασία της αποξήρανσης προκύπτει υψηλός συντελεστής μεταποίησης (concentration factor συγκεκριμένα, καθώς $PF > 1$), εξαιτίας της απώλειας σε υδατικό περιεχόμενο και ενώ θεωρητικά αυξάνει τον συντελεστή μεταποίησης, στη πραγματικότητα οι συγκεντρώσεις των δραστικών είναι σχετικά μειωμένες (Amnrazi, 2011). Οι υπολογισμοί με διόρθωση υδατικού περιεχομένου συνιστούν ότι όλες οι διαδικασίες που περιλαμβάνει η αλυσίδα παραγωγής αποξηραμένων δαμάσκηνων, προκαλούν μείωση των υπολείμματων στο τελικό προϊόν και συγκεκριμένα προκαλούν μείωση της τάξης του 22% με το ποσοστό να αυξάνεται με τη αύξηση της θερμοκρασίας και του χρόνου αποξήρανσης (Yigit & Velioglu, 2019). Η πλύση με διάλυμα οξέων, όπως όξινου ανθρακικού νατρίου, φαίνεται να προσδίδει εξαιρετικά σημαντική μείωση των οργανοχλωριωμένων φ.π., ενώ σε λαχανικά (τομάτα, μπάμια, νεροκολοκυθιά και κολοκύθι λούφα), το

blanching/ζεμάτισμα επιφέρει μείωση 6-26% σε υπολείμματα cypermethrin, με γενική τάση μείωσης της τάξης του 10-25% για τα περισσότερα λαχανικά (Bajwa & Sandhu, 2014). Αποξηραμένα βερίκοκα έχουν θεωρητικό συντελεστή μεταποίησης 5-6 για τις δραστικές bitertanol, diazinon, procymidone, iprodione, omethoate, ziram, με συγκεντρώσεις χαμηλότερες από ότι στο νωπό φρούτο, ενώ η δραστική fenitrothion απομακρύνθηκε εξ' ολοκλήρου και η συγκέντρωση της δραστικής dimethoate δεν άλλαξε μετά τη μεταποίηση (Amnrazi, 2011). Ο συντελεστής μεταποίησης για τη τριαζόλη tebuconazole σε αποξηραμένο δαμάσκηνο βρέθηκε 2,9, ενώ στη στρομπιλουρίνη pyraclostrobin ο συντελεστής είναι 4,59 και στο πυρεθροειδές fenpropathrin 2,1 (Im & Ji, 2016). Από τον φάκελο αξιολόγησης της δραστικής trifloxystrobin, σε αποξηραμένο δαμάσκηνο ο συντελεστής μεταποίησης είναι 1,5 και για deltamethrin σε αποξηραμένο δαμάσκηνο είναι 3,6 (JMPR, 2002a, 2002b). Σε σταφίδα, ενώ ο θεωρητικός συντελεστής μεταποίησης είναι περίπου 4, από μελέτη με δραστικές benalaxyl, dimethoate, iprodione, metalaxyl, phosalone, procymidone, vinclozoline και cypermethrin, προέκυψε συντελεστής 0,08 ως 1,7, ενώ η δραστική myclobutanil σε σταφίδα παρουσίαζε συντελεστή μεταποίησης 6,29, υποδεικνύοντας ότι η ποικιλία των παραγόντων της μεταποίησης, το υπόστρωμα και η φύση του αναλύτη παίζουν κυρίαρχο ρόλο στη τύχη των υπολειμμάτων κατά τη αποξήρανση, ενώ τέλος, σημειώνεται ότι η υψηλότερη η αναλογία επιφάνειας προς βάρος, σημαίνει πιο αποτελεσματική απώλεια δραστικής (Im & Ji, 2016; Lentza-Rizos & Kokkinaki, 2003)

1.9 Τύχη των υπολειμμάτων στη καλλιέργεια

Υπολείμματα από τη εφαρμογή αγροχημικών μεταφέρονται εκτός της περιοχής στη οποία στοχεύεται, στον αέρα με πτητικοποίηση, spray drift, μεταφορά μορίων στη ομίχλη και στη σκόνη, στο νερό μέσω διάλυσης ή με μεταφορά μέσω προσρόφησης στη οργανική ύλη του εδάφους, στα κολλοειδή του εδάφους και μέσω έκπλυσης και επιφανειακής απορροής στα υπόγεια και υπέργεια ύδατα (Holland & Sinclair, 2004), όπως φαίνεται και στη Εικόνα 1.2.



Εικόνα 1.2 Πορεία της δραστικής ουσίας μετά τη εφαρμογή της στον αγρό (González-Rodríguez et al., 2011).

Η περιοχή εφαρμογής των αγροχημικών είναι το σύνθετο, βιοτικό και αβιοτικό περιβάλλον της καλλιέργειας, μέσα στο οποίο τα αγροχημικά υπόκεινται σε μεγάλο εύρος βιολογικών, χημικών και φυσικών αντιδράσεων που μεταβάλλουν τη ποιοτική και ποσοτική φύση τους. Οι κύριες διαδικασίες στις οποίες οι δραστικές ουσίες λαμβάνουν μέρος είναι η απορρόφηση (absorption) δηλαδή η κίνηση των ουσιών διαμέσου των ιστών των φυτών, η κατανομή (distribution) δηλαδή η μεταγωγή των ουσιών στα βιολογικά συστήματα φυτών, με επιμέρους ενέργειες προσρόφησης (adsorption) και εκρόφησης (desorption), ο μεταβολισμός (metabolism) δηλαδή η βιολογική ή χημική τροποποίησή τους και η εξάλειψη/αποβολή τους (elimination) μέσω διάσπασης ή αποικοδόμησης (βιοαποικοδόμηση, οξειδωαναγωγική αποικοδόμηση, φωτοαποικοδόμηση, υδρόλυση), δηλαδή η απομάκρυνσή των ουσιών και των παραγώγων τους από οποιαδήποτε βιολογική μονάδα (π.χ. κύτταρο και τα συστατικά του) και σύστημα του φυτού (Skidmore & Ambrus, 2004).

1.10 Φυσικοχημικές ιδιότητες δ.ο. που επηρεάζουν τη τύχη των υπολειμμάτων

Οι κύριες φυσικοχημικές παράμετροι που χαρακτηρίζουν τη κίνηση, παραμονή και τύχη των υπολειμμάτων σε ένα βιοτικό σύστημα είναι η υδατοδιαλυτότητα και λιποδιαλυτότητα (συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού K_{ow}), η εξάτμιση (τάση ατμών),

η πτητικοποίηση (συντελεστή Henry H), η προσρόφηση (συντελεστής προσρόφησης K_{oc}), ιονισμός (σταθερά διάστασης οξέος K_a), κ.α.

1.10.1 Υδατοδιαλυτότητα, λιποδιαλυτότητα και συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού (K_{ow})

Η διαλυτότητα μιας ουσίας εξαρτάται τη ιονική ισχύ του διαλύτη, τη αλατότητα και θερμοκρασία στο υπόστρωμα. Φυτοπροστατευτικές ενώσεις με υψηλή διαλυτότητα στο νερό και μεγάλη πολικότητα είναι επιρρεπείς στη υδρόλυση και οξείδωση. ενώ ενώσεις άπολες με λιποφιλικό προφίλ κατανέμονται σε οργανικά και άπολα υποστρώματα και διαλύτες (Yigit & Velioglu, 2019). Για τις οργανικές ενώσεις γενικά, ισχύει ότι πολικές ενώσεις διαλύονται σε πολικά υποστρώματα και άπολες σε άπολα υποστρώματα. Δείκτης λιποφιλικότητας/υδροφοβικότητας είναι ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού (K_{ow}) και ορίζεται ως η διαλυτότητα μιας ουσίας σε οκτανόλη προς τη διαλυτότητα της ουσίας στο νερό, εκφράζει τη αναλογία της συγκέντρωσης μιας ουσίας-αναλύτη σε μια υδατικά κορεσμένη φάση οκτανόλης ή τη αντίστοιχη συγκέντρωση σε οργανικά κορεσμένης υδατικής φάσης σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και συνήθως συναντάται ως ο λογάριθμος του συντελεστή ή $\log K_{ow}$ (Yigit & Velioglu, 2019). Δραστικές ενώσεις με τιμές $K_{ow} > 7$, προσροφώνται ισχυρά στα οργανικά ιζήματα και δεν κυκλοφορούν διαμέσου του νερού ενώ τιμές $K_{ow} < 4$ κινούνται με απόλυτη ευκολία στο νερό, δεν συγκρατούνται από λιπόφιλα υποστρώματα και καταλήγουν σε υδάτινους αποδέκτες. Ο λογάριθμος $\log K_{ow}$ είναι αντιστρόφως ανάλογος με τη υδατοδιαλυτότητα και ανάλογος με το μοριακό βάρος της ένωσης, για παράδειγμα, ενώσεις με υψηλές τιμές $\log K_{ow}$, τείνουν να απορροφώνται ευκολότερα στη οργανική ύλη του εδάφους λόγω της χαμηλής συγγένειας με το νερό. Ο συντελεστής K_{ow} αποτελεί επίσης δείκτη ικανότητας διάχυσης μιας ουσίας στα φυτά από τη εφυμενίδα και λοιπά επιδερμικά στρώματα (Yigit & Velioglu, 2019).

1.10.2 Πτητικότητα και συντελεστής Henry (H)

Μια ιδιότητα των δραστικών ουσιών είναι η μεταφορά τους από τη υδατική φάση σε αέρια φάση και εκφράζεται με τον συντελεστή Henry H, ο οποίος υπολογίζεται από τη εξίσωση $C_g = H * C_w$, όπου C_g η συγκέντρωση της ουσίας-ρύπου στη αέρια φάση και C_w η συγκέντρωση της στο νερό. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη πτητικοποίηση είναι η θερμοκρασία, η υγρασία, η ταχύτητα του αέρα, τα χαρακτηριστικά του υποστρώματος στο οποίο βρίσκεται αρχικά η ουσία αλλά και τα οχημικός χαρακτήρας και τρόπος εφαρμογής της ουσίας (Yigit & Velioglu, 2019). Για παράδειγμα, η ηλιακή ενέργεια στη οποία εκτίθενται τα

φύλλα, αυξάνει τη θερμοκρασία στη επιφάνεια τους σε σχέση με τον αέρα που τα περιβάλλει, με αποτέλεσμα τη διευκόλυνση της εξάτμισής τους, ενώ η πίεση ατμών παίζει εξίσου σημαντικό ρόλο, η οποία με τιμές χαμηλότερες των 10^{-7} mPa για μια ουσία, διευκολύνει τη μεταφορά της στη αέρια φάση ως μικροσωματίδια (Yigit & Velioglu, 2019).

1.10.3 Ιονισμός και σταθερά διάστασης οξέος (K_a)

Η σταθερά διάστασης οξέων (K_a), που εκφράζεται ως pK_a ($-\log_{10}(K_a)$), καθορίζει τη ισχύ ενός οξέος και επηρεάζει σε πολύ μεγάλο βαθμό τη υπολειμματικότητα, αφού καθορίζει τη υδατοδιαλυτότητα της ένωσης και τη διάσπαση της μέσω υδρόλυσης, χημικής και μικροβιακής αποικοδόμησης κ.α. (Grey & McCullough, 2012). Πρακτικά ο συντελεστής pK_a δηλώνει το pH στο οποίο το 50% μιας ένωσης βρίσκεται σε μορφή κατιόντων, διαφέρει για κάθε ομάδα δραστικών ουσιών, ενώ ανάλογα με το pH στο οποίο βρίσκονται, ιονίζονται και συμπεριφέρονται ως ασθενή ή ισχυρά, οξέα ή βάσεις και επομένως καθορίζεται και το ποσοστό προσρόφησης και έκπλυσης (Grey & McCullough, 2012).

1.10.4 Προσρόφηση και συντελεστής προσρόφησης (K_{oc})

Η προσρόφηση χαρακτηρίζεται ως η κατανομή των μορίων από τη υδατική στη στερεά φάση, και κυρίως αφορά τη ιοντοανταλλαγή για τις ανόργανες ενώσεις και διαμοριακές επιδράσεις για τις οργανικές ενώσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ νερού και εδαφικού υποστρώματος. Αφορά ακόμη σε ενώσεις ρυπαντές που απαντώνται στο έδαφος και εκφράζονται με τον συντελεστή προσρόφησης εδάφους K_{oc} , με τιμές του λογάριθμου $\log K_{oc} > 4,5$, να σημαίνουν ισχυρή προσρόφηση στα κolloειδή του εδάφους και χαμηλή κινητικότητα στο έδαφος (Yigit & Velioglu, 2019).

1.11 Τοξικολογικές παράμετροι

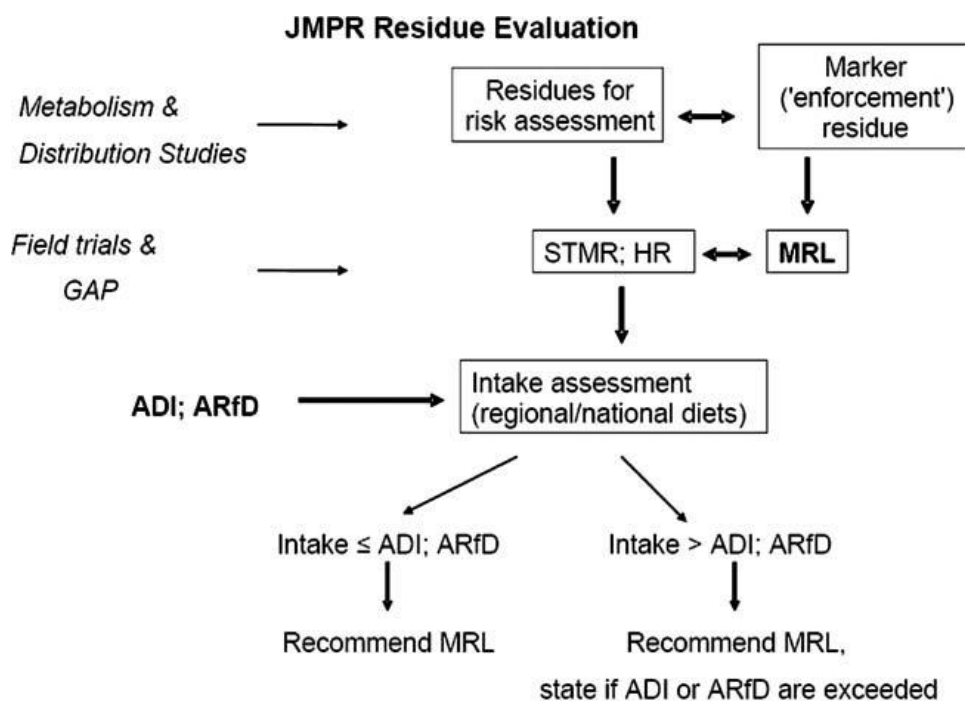
Τα ίχνη των υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε φυτικά και ζωικά παραγώγα που καταναλώνονται ως τρόφιμα καθορίζονται βάσει συστήματος θεσπισμένων ορίων υπολειμμάτων ανά τρόφιμο γνωστών ως MRL's (Maximum Residue Levels), τα οποία αποτελούν τις μέγιστες τιμές συγκέντρωσης υπολειμμάτων παρασιτοκτόνων και λοιπών αγροχημικών που επιτρέπονται νομικά να παρευρίσκονται στη πρώτη ύλη (οπωροκηπευτικά κ.α.) ή μεταποιημένα τρόφιμα (παιδικές τροφές και παράγωγα πρωτογενούς ύλης, επεξεργασμένα τρόφιμα, κ.α.) (Hrouzkova, 2016). Οι αρμόδιοι στα ζητήματα αυτά είναι οργανισμοί φορείς και διεθνείς επιτροπές όπως η Codex Alimentarius Commission, ο

Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO), η Διεθνής Οργάνωση Τροφίμων και Γεωργίας (FAO) η Ευρωπαϊκή Αρχή για τη Ασφάλεια των Τροφίμων (EFSA) καθώς και κυβερνητικές οργανώσεις κρατών μελών του ΟΗΕ, οι οποίες διασφαλίζουν τη χαμηλότερη δυνατή έκθεση των καταναλωτών σε φυτοπροστατευτικά και άλλα αγροχημικά σκευάσματα κατά τη πρωτογενή παραγωγή, επιβάλλουν στους παραγωγούς τη εφαρμογή της Ορθής Γεωργικής Πρακτικής και στους εμπλεκόμενους στη βιομηχανία τροφίμων σε επιμόρφωση με τα όρια αυτά, με τη διενέργεια συνεχών αυστηρών ελέγχων (Hrouzkova, 2016). Εκτός των MRL's, άλλες τοξικολογικές παράμετροι που κατέχουν πρωταρχική θέση στον φάκελο αξιολόγησης της κάθε δραστικής είναι η Ημερήσια Αποδεκτή Πρόσληψη ADI (Acceptable Daily Intake) που μετριέται σε mg/kg σωματικού βάρους/ημέρα και η Οξεία Δόση Αναφοράς ARfD (Acute Reference Dose) που μετριέται σε mg/kg σωματικού βάρους.

Ο καθορισμός των ορίων αυτών γίνεται με βάση τα αποτελέσματα πειραματικών μελετών και εκθέσεων που αφορούν κάθε φορά σε μια δραστική ουσία, η έγκριση της οποίας περιέχει ήδη ένα μεγάλο αριθμό από πειραματικά δεδομένα και αξιολογήσεις αυτής στο κομμάτι της αποτελεσματικότητας, τοξικότητας στη καλλιέργεια, αρνητικές επιδράσεις σε άλλες καλλιέργειες, οικοτοξικολογίας και επικινδυνότητας σε οργανισμούς-μη στόχους (πτηνά, θηλαστικά, ωφέλιμα αρθρόποδα και μη-στόχους, υδρόβιους οργανισμούς), τύχης και συμπεριφοράς στο έδαφος, στους υδάτινους αποδέκτες, στη ατμόσφαιρα ως παράγοντες συσσώρευσης, βιοσυσσώρευσης καθώς και τοξικολογικές και υπολειμματικές μελέτες σε οικόσιτα ζώα και άνθρωπο μέσω της έκθεσης ή κατανάλωσης του ίδιου του μορίου ή μέσω μεταβολισμού αυτού (μεταβολίτες) (EFSA, 2009). Με βάση το μεταβολικό προφίλ, τις μελέτες υδρόλυσης, τη τοξικολογική σημασία των μεταβολιτών ή και των προϊόντων αποικοδόμησης μιας δραστικής ένωσης σε πειράματα αγρού και εργαστηρίου, γίνεται εξέταση των υπολειμμάτων και καθορισμός των μέγιστων επιτρεπτών ορίων σε νωπά και μεταποιημένα τρόφιμα, ενώ επίσης γίνονται μελέτες αξιολόγησης κινδύνου (ρίσκου) από τη ημερήσια ή χρόνια κατανάλωση (Brancato et al., 2018). Οι αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται είναι η χρωματογραφία, ενώ λαμβάνονται υπόψη τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης (LOD, LOQ). Συνοπτικά η διαδικασία και οι μελέτες που απαιτούνται για τον καθορισμό των MRL's απεικονίζεται στη Εικόνα 1.3.

Μελέτες υπολειμμάτων σε μεταποιημένα προϊόντα βιομηχανικής κλίμακας, πραγματοποιούνται όποτε υπάρχει η οποιαδήποτε ένδειξη περί συγκέντρωσης φυτοπροστατευτικού προϊόντος στο γεωργικό προϊόν, ακόμη και αν αυτή είναι μικρότερη του 0,1 mg/kg. Στις πολύ-πολειμματικές μελέτες, εφαρμόζονται υψηλές δόσεις των προκείμενων

αγροχημικών, με μικρό διάστημα μεταξύ ψεκασμού και συγκομιδής, ώστε να προσδιορίζονται ποσοτικά με ευκολία στο γεωργικό προϊόν που πρόκειται να μεταποιηθεί, ενώ όταν τα υπολείμματα αυτών, δεν προσδιορίζονται ποσοτικά, οι παραπάνω μελέτες κρίνονται μη αναγκαίες (European Commission, 2013). Οι πολύ-υπολειμματικές μελέτες μεταποίησης θα πρέπει να αντιπροσωπεύουν τη πραγματική διαδικασία μεταποίησης, με τις ίδιες τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για τα δημοφιλέστερα γεωργικά προϊόντα από κάθε καλλιέργεια, ενώ οι αναλυτικές τεχνικές θα πρέπει να λαμβάνουν υπόψη τις χειρότερες δυνατές συνθήκες που οδηγούν στα ανώτερα δυνατά υπολείμματα (European Commission, 2013).



Εικόνα 1.3 Αξιολόγηση της διαδικασίας καθορισμού νομικών ορίων MRL's (González-Rodríguez et al., 2011).

1.12 Εκτίμηση κινδύνου καταναλωτών (Risk assessment)

Στη κορυφή των προϊόντων που περιέχουν υπολείμματα φυτοπροστατευτικών ουσιών είναι τα φρούτα και τα λαχανικά, καθώς η εμπλοκή των πρώτων είναι άμεση στη παραγωγή των σποροκηπευτικών. Η Βιολογική Γεωργία, η Ολοκληρωμένη διαχείριση, η Ορθή Γεωργική Πρακτική αλλά και η γνώση της χρήσης, των ιδιοτήτων και της συμπεριφοράς των σκευασμάτων που χρησιμοποιούνται κατά τη καλλιεργητική περίοδο είναι κρίσιμη στη

ελαχιστοποίηση της έκθεσης των καταναλωτών σε αυτά (Yang et al., 2016). Τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα όπως είναι τα παρασιτοκτόνα, χρησιμοποιούνται κατά κόρον στη συμβατική οπωροκαλλιέργεια για τη διατήρηση της αποδοτικότητας του οπωρώνα και τη εξασφάλιση ποιοτικών και με τις βέλτιστες προδιαγραφές εδώδιμων προϊόντων. Τα διάφορα παρασιτοκτόνα (εντομοκτόνα, μυκητοκτόνα, ζιζανιοκτόνα) ανήκουν σε διαφορετικές χημικές ομάδες κάποιες από τις οποίες είναι ευρέως μελετημένες ως προς το υπολειμματικό τους προφίλ και οι οποίες κατέχουν διαφορετικούς μηχανισμούς δράσης, διαφορετικές χημικές ιδιότητες και διαφορετικό προφίλ τοξικότητας (πιθανά ή μη καρκινογόνα, μεταλλαξογόνα, νευροτοξικά, υπεύθυνα τερατογενέσεων) (Jankowska et al., 2019). Η παραμονή των υπολειμμάτων στα γεωργικά προϊόντα εξαρτάται από τη χημική δομή της δραστικής, τη διασυστηματική ή μη φύση της, τις φυσικοχημικές ιδιότητές της όπως είναι η διαλυτότητα σε νερό, το σημείο βρασμού κ.α. και καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τη συμπεριφορά της ουσίας κατά τη μεταποίηση (Jankowska et al., 2019). Η ίδια μεταποίηση συμβάλει στη επιπλέον μεταβολή των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων στο τελικό προϊόν, το μέγεθος της οποίας καθορίζεται από επιμέρους παράγοντες όπως είναι η φύση του προϊόντος (μέγεθος, μορφολογία, χημική σύσταση κ.α.) και το είδος της επεξεργασίας (πλύσιμο, ξεφλούδισμα, θερμική επεξεργασία κ.α), με τα ίδια να επηρεάζουν τη ευρύτερη κατανομή και μετακίνηση των δραστικών ουσιών εντός και εκτός του προϊόντος (Jankowska et al., 2019).

Για τη αξιολόγηση του κινδύνου από χρόνια και οξεία διατροφική έκθεση των καταναλωτών σε νωπά και μεταποιημένα προϊόντα, αναπτύχθηκε από τη EFSA το υπολογιστικό μοντέλο «PRIMo» (Pesticide Residue Intake Model), με τελευταία έκδοση (3.1) το 2018, (EFSA, 2013).

1.12.1 Εκτίμηση κινδύνου χρόνιας τοξικότητας (Chronic Risk Assessment)

Για τη εκτίμηση του κινδύνου από τη έκθεση σε μια συγκέντρωση, είναι απαραίτητο να εκτιμηθεί το πραγματικό ρίσκο στις πιο κρίσιμες ομάδες καταναλωτών. Η εκτίμηση κινδύνου για μακροχρόνια έκθεση απαιτεί σύγκριση μεταξύ της έκθεσης που υπολογίζεται με τη μέση συγκέντρωση υπολειμμάτων που καταναλώνονται και τις τιμές ADI (Ημερήσια Αποδεκτή Πρόσληψη). Η μακροχρόνια έκθεση των καταναλωτών μέσα από τη κατανάλωση νωπών και επεξεργασμένων φρούτων και λαχανικών είναι σχετικά χαμηλή. Οι δείκτες μακροχρόνιας κατανάλωσης των τριών δραστικών του πειράματος, διαφέρουν ανάλογα με το προϊόν κατανάλωσης, τη ηλικιακή τάξη (ενήλικες και παιδιά) και τη διατροφή αυτών ή τι ποσοστό του προϊόντος καταναλώνεται σε διάστημα ενός χρόνου. Το μοντέλο «PRIMo» (EFSA, 2013), για τη εκτίμηση κινδύνου από χρόνια κατανάλωση, βασίζεται σε τιμές

κατανάλωσης όλων των διαθέσιμων εδώδιμων γεωργικών προϊόντων, σε τιμές βάρους για όλες τις ηλικιακές ομάδες σε εθνικό επίπεδο που παρέχονται από τα Κράτη-Μέλη, στις τιμές MRL και ADI για κάθε δραστική ουσία, υπολογίζει και λαμβάνει υπόψη τη παράμετρο IEDI (International Estimated Daily Intake (mg/kg σωματικού βάρους/ημέρα)), TMDI (Theoretical Maximum Daily Intake), NEDI (National Estimated Daily Intake) και παρέχει διεθνώς αποδεκτές μεθόδους εκτίμησης της έκθεσης (exposure, $\mu\text{g}/\text{kg b.w./day}$) για κάθε ηλικιακή ομάδα (EFSA, 2013). Η μεθοδολογία κατά JMPR (Joint Meeting on Pesticide Residues) απαντά σε διεθνή στάνταρντ και αποτελεί τη πλέον ασφαλή μέθοδο υπολογισμού κινδύνου.

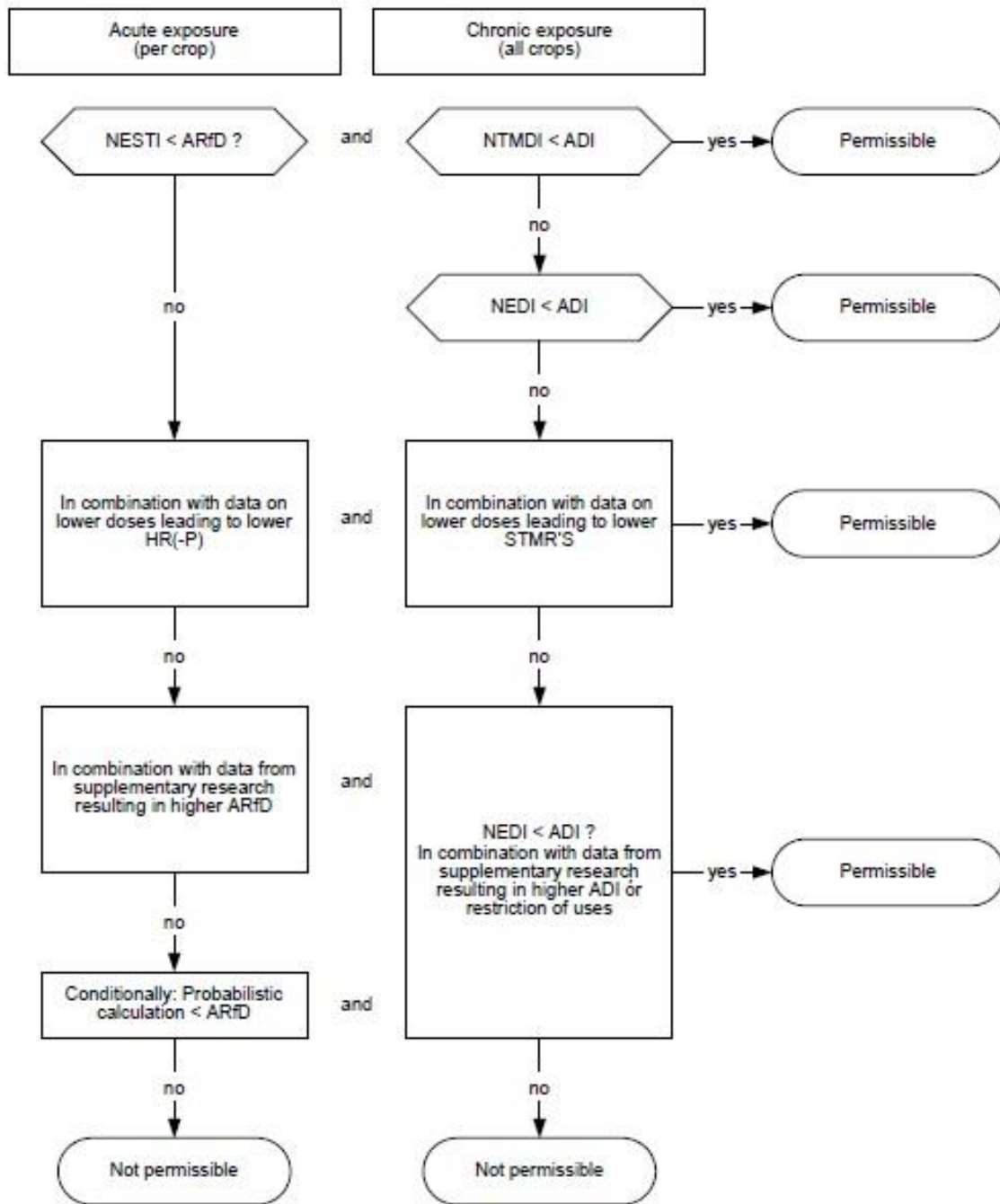
1.12.2 Εκτίμηση κινδύνου οξείας τοξικότητας (Acute Risk Assessment)

Η εκτίμηση της οξείας (βραχυχρόνιας) έκθεσης των καταναλωτών, βασίζεται στη χειρότερη δυνατή περίπτωση κατανάλωσης μιας δραστικής ουσίας, όπως για παράδειγμα άτομο συγκεκριμένης ηλικιακής ομάδας με ακραίες διατροφικές συνήθειες που καταναλώνει σε μικρό χρονικό διάστημα μεγάλες ποσότητες τροφής, στη οποία βρίσκεται μεγάλη ποσότητα υπολειμμάτων ενός γεωργικού φαρμάκου (ανώτερη του θεσπισμένου) MRL. Για τη βραχυχρόνια (οξεία) κατανάλωση, η εκτίμηση κινδύνου βασίζεται στις τιμές ARfD και ADI για τον υπολογισμό της παραμέτρου IESTI (International Estimated Short-Term Intake, mg/kg b.w.), και του βαθμού έκθεσης, μέσω κατανάλωσης του προϊόντος, σε βραχεία χρονική περίοδο. Στο Πίνακα 1.8 παρουσιάζεται μια συμβατική μέθοδος υπολογισμού των παραμέτρων για τη εκτίμησης κινδύνου με υπολογισμό των IEDI και IESTI και στο Διάγραμμα 1.1, η πορεία αξιολόγησης (ανεκτή η μη) της εκτίμησης κινδύνου σε σύγκριση με τις παραμέτρους ADI και ARfD.

Πίνακας 1.8 Μοντέλα υπολογισμού πρόσληψης για εκτίμηση κινδύνου μακροπρόθεσμα και βραχυπρόθεσμα, όπου bw-σωματικό βάρος(kg), F-στοιχεία κατανάλωσης τρόφιμου(g bw/day), RL-επίπεδο υπολειμμάτων στο τρόφιμο(mg/kg), HR-υψηλότερο επίπεδο υπολειμμάτων στο τρόφιμο(mg/kg), PF-processing factor, v-variability factor (ανάλογα με το τρόφιμο) (Jankowska et al., 2019).

Πρόσληψη	MONTEΛΟ 1	MONTEΛΟ 2
Χρόνια	$IEDI = \sum [F_i \times RL_i] / bw$	$IEDI = \sum [F_i \times (RL_i \times PF)] / bw$
Οξεία	$IESTI = [F \times HR] \times v / bw$	$IESTI = [F \times (HR \times PF)] \times v / bw$

Διάγραμμα 1.1. Μονοπάτι για τη εκτίμηση κινδύνου (Board for the authorisation of plant protection products and biocides, 2018).



1.13 Αναλυτικές μέθοδοι για ανάλυση υπολειμμάτων

Η πολύ-υπολειμματική ανάλυση σε τρόφιμα, αποτελεί σύνθετη διαδικασία και ακολουθεί ειδικά πρωτόκολλα επιλογής αντιπροσωπευτικού δείγματος, προετοιμασίας δείγματος, απομόνωσης των υπολειμμάτων από το μητρικό υπόστρωμα με εκχυλιστικές μεθόδους, διαχωρισμού των αναλυτών από τα λοιπά συστατικά του εκχυλίσματος, ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση των αναλυτών-στόχων με χρωματογραφικές τεχνικές, επεξεργασία και αξιολόγηση αποτελέσματος και μεθόδων (Hrouzkova, 2016). Η διαθέσιμη βιβλιογραφία συνιστά τη εκχύλιση υγρού-υγρού (LLE) με τις παραδοσιακές μεθόδους της κατανομής σε ακετόνη, εκχύλιση Soxhlet κ.α. ανάλογα με τη φύση του υποστρώματος και των αναλυτών και τη εκχύλιση στερεού-υγρού (SLE) με τις μεθόδους QuEChERS, ASE (Accelerated solvent extraction), SPE (Solid-Phase Extraction), MSPD (Matrix Solid-Phase Dispersion), SFE (Supercritical Fluid Extraction), MAE (Microwave-Assisted Extraction), να είναι οι πιο σύγχρονες και λιγότερο απαιτητικές (Hrouzkova, 2016), (Working Group "Ontwikkeling en Verbetering van Residuanalysemethoden", 1996). Για τη πρώτη κατηγορία μεθόδων εκχύλισης που βασίζονται στους υγρούς διαλύτες (LLE), η βασική αρχή ορίζει τη κατανομή των αναλυτών μετά από ανακίνηση σε μία από τις δυο φάσεις (μεταξύ στερεού υποστρώματος και υγρού διαλύτη ή μεταξύ δυο υγρών φάσεων που δεν αναμιγνύονται) και ενώ η μέθοδος θεωρείται πια δαπανηρή λόγω των μεγάλων όγκων διαλυτών που αναλώνονται, εντούτοις παραμένει από τις πιο αξιόπιστες από άποψη ανακτήσεων και συνολικής έκβασης αποτελεσμάτων. Το σύστημα αέριας χρωματογραφίας (GC) είναι η καταλληλότερη αναλυτική τεχνική για εξέταση υπολειμμάτων πτητικών, ημι-πτητικών και σταθερών σε υψηλές θερμοκρασίες δραστικών ουσιών που έχουν ήδη υποβληθεί σε διαδικασίες προετοιμασίας δείγματος, εκχύλισης και καθαρισμού (Παπαδοπούλου-Μουρκίδου & Πάτσιας, 2009).

1.13.1 Πολύ-Υπολειμματικές Μέθοδοι Εκχύλισης

Οι MRM's (Multi-Residue Methods, πολύ-υπολειμματικές μέθοδοι) καλύπτουν όσο περισσότερες δραστικές ενώσεις φυτοπροστατευτικών προϊόντων γίνεται από ένα μόνο δείγμα και με χρήση μίας μόνο διαδικασίας για προετοιμασία δείγματος. Ωστόσο απαιτούνται περισσότερες της μίας εκτελέσεις ανάλυσης, για να καλυφθούν όλοι οι αναλύτες με επαρκή εκλεκτικότητα και ευαισθησία (Anastassiades, 2006). Λόγοι που ώθησαν σε ανάπτυξη νέας προσέγγισης της μεθόδου ανάλυσης, υπήρξαν η ανάγκη για παρακολούθηση του ρίσκου για το περιβάλλον και τον άνθρωπο, ανάγκη αύξησης της παραγωγικότητας, της ταχύτητας επεξεργασίας δειγμάτων και μείωση της χρήσης διαλυτών και ολικού κόστους ανάλυσης.

Επιπλέον, οι πολύ-υπολειμματικές μέθοδοι απαιτούν μεγάλο όγκο δείγματος ως μακρο-προσέγγιση, έχουν περιορισμένο πεδίο εφαρμογής (σε πολικούς διαλύτες), οι αναλύτες εκτίθενται στα αντιδραστήρια, υπάρχει περιορισμένη εμπιστοσύνη στο LC σύστημα και πολύπλοκα βήματα. Συνεπώς τα προβλήματα που προκύπτουν αφορούν κυρίως σε κατανάλωση μεγάλου όγκου αντιδραστηρίων, ρίσκο για το περιβάλλον και το άνθρωπο, δύσκολα διαχειρίσιμες και χρονοβόρες διαδικασίες, αυξημένο κόστος, επιρρέπεια σε λάθη και ανάπτυξη επιπρόσθετων μεθόδων (submethods) για τη κάλυψη όλου του φάσματος αναλυτών και υποστρωμάτων. Η πρόοδος στον τομέα των ηλεκτρονικών, ρομποτικών και IT τεχνολογιών σε συνδυασμό με το χειρισμό επιλεκτικών ανιχνευτών (ECD, NPD, FPD) συνέβαλε στη ανάπτυξη και ευρεία χρήση πλέον της νέας μεθόδου χρωματογραφικής ανάλυσης, τη λεγόμενη QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) (Anastassiades, 2005).

1.13.2 Σύστημα Αέριας Χρωματογραφίας

Η χρωματογραφία αποτελεί διαχωριστική τεχνική κατά τη οποία πραγματοποιείται ποιοτική και ποσοτική ανάλυση συστατικών ενός μίγματος. Η αέρια και υγρή χρωματογραφία (GC και LC αντίστοιχα) αποτελούν αναλυτικό εργαλείο για τον διαχωρισμό των συστατικών σε ένα μίγμα. Ο διαχωρισμός αυτός επιτυγχάνεται μέσω των φαινομένων της προσρόφησης, ανταλλαγής ιόντων, κατανομής, μοριακής διήθησης και συγγένειας των προς ανάλυση συστατικών σε δυο ξεχωριστές και μη αναμιγνυόμενες φάσεις, τη στατική και κινητή φάση. Η αέρια χρωματογραφία, που χρησιμοποιήθηκε και στο παρόν ερευνητικό έργο, αξιοποιεί το φαινόμενο της κατανομής χαρακτηρίζεται κύρια από μια αέρια κινητή φάση ή το φέρον αέριο (άζωτο, ήλιο ή υδρογόνο) σε φιάλες υπό πίεση και μία στερεή ή υγρή στατική φάση ή χρωματογραφική στήλη, ενώ ακόμη περιλαμβάνει εγχυτή δείγματος, ανιχνευτές και σύστημα καταγραφής και επεξεργασίας σήματος (συνήθως υπολογιστές ή ολοκληρωτές). Επιπλέον η αέρια χρωματογραφία λειτουργεί απαραίτητα με θερμοκρασιακό πρόγραμμα ή διατήρηση μιας σταθερής θερμοκρασίας της στήλης, οπότε και διαθέτει εσωτερικό φούρνο (Παπαδοπούλου-Μουρκίδου & Πάτσιας, 2009).

Η εκκίνηση ενός κύκλου ξεκινά με τη τροφοδοσία του φέροντος αερίου υψηλής καθαρότητας (κινητή φάση) και αερίων των ανιχνευτών από τις φιάλες στο σύστημα με μανόμετρα να υποβοηθούν τη διατήρηση της ροής αυτών. Οι αναλυτικές στήλες είναι είτε στήλες πληρώσεως, είτε τριχοειδείς στήλες, ανάλογα με τις εφαρμογές για τη οποία προορίζονται, αν και οι τελευταίες χρησιμοποιούνται πλέον σχεδόν αποκλειστικά. Η στατική

φάση βάλλεται σε φούρνο με προγραμματισμένη παροχή θερμοκρασίας ανάλογα με τις οδηγίες του πρωτόκολλου ανάλυσης (σταθερή ή μεταβλητή θερμοκρασιακή παροχή). Η σταδιακά μεταβαλλόμενη θερμοκρασία της αναλυτικής στήλης είναι αρχικά χαμηλή και στη συνέχεια αυξάνεται σε επίπεδα για τη επιτυχή έκλυση τόσο των πτητικών όσο και των λιγότερο πτητικών ουσιών (Παπαδοπούλου-Μουρκίδου & Πάτσιας, 2009). Η έγχυση δείγματος, πραγματοποιείται με σύριγγα χειροκίνητα ή με αυτόματο δειγματολήπτη ή εισαγωγή δείγματος με άμεση ή έμμεση έγχυση (split και splitless injection), ενώ η ποσότητα των 1-5 μL και ο τρόπος εισαγωγής του δείγματος είναι καθοριστικής σημασίας για τη μετέπειτα αναλυτική πορεία (Παπαδοπούλου-Μουρκίδου & Πάτσιας, 2009).

Ο ανιχνευτής που χρησιμοποιείται ανήκει σε μία από τις παρακάτω κατηγορίες και διακρίνεται με βάση τη φύση των αναλυτών: ανιχνευτής δέσμευσης ηλεκτρονίων (ECD) για ανίχνευση ενώσεων με άζωτο, οξυγόνο και αλογόνα στο μόριό τους, ανιχνευτής αζώτου-φωσφόρου (NPD) για ενώσεις με άζωτο ή/και φώσφορο στο μόριό τους, φλογοφωτομετρικός ανιχνευτής (FPD) για ενώσεις με θείο και φώσφορο, ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID) για ανίχνευση υδρογονανθράκων, ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και φασματομετρικός ανιχνευτής (MSD), οι τρεις πρώτοι εκ των οποίων είναι εκλεκτικοί ενώ οι λοιποί γενικής χρήσης. Άλλοι διαθέσιμοι είναι οι ανιχνευτές υπέρυθρου, φωτοϊονισμού κ.α. (Παπαδοπούλου-Μουρκίδου & Πάτσιας, 2009).

Ο ανιχνευτής δέσμευσης ηλεκτρονίων (ECD) επιτυγχάνει δημιουργία σταθερής πυκνότητας ηλεκτρονίων λόγω μετακίνησης του φέροντος αερίου μεταξύ ηλεκτροδίων, με αποτέλεσμα ο οποιοσδήποτε αναλύτης που εξέρχεται από τη στήλη και δεσμεύει ηλεκτρόνια, να καταγράφεται ως 'σήμα' δηλαδή ως μειωμένη πυκνότητα ηλεκτρονίων σε συνάρτηση με το χρόνο (Παπαδοπούλου-Μουρκίδου & Πάτσιας, 2009). Η στατική φάση της τριχοειδούς στήλης στη αέρια χρωματογραφία είναι υγρή δηλαδή αποτελείται από πολυμερές με υψηλό ιξώδες και χαρακτηριστικά στερεού, ενώ η πολικότητα της φάσης θα πρέπει να ομοιάζει με τη πολικότητα του δείγματος. Στο παρόν πείραμα το είδος της φάσης χαρακτηρίζεται ως HP-5 ((5%-Phenyl)-methylpolysiloxane), δηλαδή μη-πολική και ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται χάρη στη διαφορετική πτητική ικανότητα των συστατικών (Παπαδοπούλου-Μουρκίδου & Πάτσιας, 2009). Η συγκέντρωση των μορίων ενός συστατικού μέσα στη ζώνη έκλυσης ακολουθεί κανονική κατανομή (κατανομή Gauss) (Παπαδοπούλου-Μουρκίδου & Πάτσιας, 2009).

Καθοριστικής σημασίας είναι η περιγραφή του χρόνου κατακράτησης ή ανάσχεσης t_R ενός συστατικού, ο οποίος ορίζονται ως ο χρόνος που απαιτείται από τη στιγμή της έγχυσης

ως τη στιγμή ανίχνευσής του, ενώ άλλες έννοιες απαραίτητες για τη ποσοτική περιγραφή ενός χρωματογραφήματος είναι το ύψος κορυφής h δηλαδή η απόσταση του υψηλότερου σημείου της καμπύλης από τη γραμμή βάσης (base line) και η επιφάνεια s ή αλλιώς το εμβαδόν της καμπύλης-κορυφής. Χρωματογράφημα επομένως ορίζεται ως η καταγραφή των συστατικών ενός δείγματος από τον κατάλληλο ανιχνευτή σε συνάρτηση με τον χρόνο που διένυσαν από τη στιγμή της εισαγωγής τους ως τη έξοδό τους από τη στήλη.

Το όριο ανίχνευσης (LOD) και το όριο ποσοτικοποίησης (LOQ), ορίζονται ως το ελάχιστο επίπεδο συγκέντρωσης του αναλύτη στο οποίο αυτός μπορεί να ανιχνευθεί και προσδιοριστεί ποσοτικά αντίστοιχα, με αξιοπιστία, δηλαδή ικανοποιητική ακρίβεια και ορθότητα. Οι παράμετροι αυτοί παίζουν σημαντικό ρόλο στη αξιολόγηση της απόδοσης της αναλυτικής μεθόδου, εξαρτώνται από τον αναλύτη, το υπόστρωμα και τον ανιχνευτή, ενώ έχουν καταγραφεί πολλαπλοί τρόποι προσέγγισης του υπολογισμού τους, μέσω δειγμάτων blank, pseudo-blank, βαθμονόμησης με φορτισμένα blank/pseudo-blank δείγματα, αλλά και μέσω του πηλίκου S/N (signal to noise, ή λόγος σήματος προς θόρυβο) (Wenzi et al., 2016). Οι κανονισμοί No 589/2014 and No 152/2009 (EU Commission), συνιστούν τον λόγο σήματος προς θόρυβο (S/N) 3:1, για τον οποίο η συγκέντρωση του αναλύτη αποτελεί το LOD και τα εργαστήρια που εκτελούν ελέγχους υπολειμμάτων σε τρόφιμα και ζωικά παράγωγα, διαμορφώνουν τη αναλογία αυτή με βάση το ύψος θορύβου N ίσο με 2σ , όπου σ η τυπική απόκλιση στις μετρήσεις θορύβου, όπου το LOQ υπολογίζεται με τη σχέση: $LOQ_{\frac{S}{N}=3} = 3N = 6\sigma_{noise}$ (Wenzi et al., 2016). Ομοίως το LOQ υπολογίζεται ως $3,3 * LOD$ (Reg. (EU) 333/2007) ή ως η συγκέντρωση του αναλύτη για τη οποία ο λόγος S/N είναι 10:1 (Wenzi et al., 2016). Ένας άλλος τρόπος υπολογισμού του LOQ που ακολουθείται στα εργαστήρια ελέγχου υπολειμμάτων, είναι να ορίζεται αυτό στο χαμηλότερο επίπεδο με αποδεκτή αξιοπιστία (που παράγεται από τα πειράματα ανάκτησης) η αλλιώς αποδεκτή ορθότητα και ακρίβεια.

1.13.3 Περιορισμοί και Υπο-μέθοδοι

Οι πολύ-υπολειμματικές μέθοδοι που προορίζονται για ανάλυση με ανιχνευτή ECD, χρησιμοποιούνταν για μεγάλο φάσμα δραστικών ουσιών και περιλαμβάνουν επιπλέον υποκατηγορίες μεθόδων για τη ανίχνευση αναλυτών (εκτός των dicloran και pentachloroaniline) από μη λιπαρά λαχανικά (εκτός λάχανου, σέλινο, πράσο, μαϊντανό, κρεμμύδι και συναφή), μέθοδο για τη ανίχνευση των dicloran και pentachloroaniline, μέθοδο για ανίχνευση αναλυτών στο λάχανο, σέλινο, πράσο, μαϊντανό, κρεμμύδι και συναφή

προϊόντα, μεθόδους για ανίχνευση αναλυτών σε ζωικά προϊόντα, λιπαρά φυτικά υποστρώματα και δημητριακά, καθώς επίσης και μέθοδο για υποστρώματα στα οποία παρεμβαίνουν πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCB's) (Working Group "Ontwikkeling en Verbetering van Residuanalysemethoden", 1996). Οι πολύ-υπολειμματικές μέθοδοι που βασίζονται στους NPD ανιχνευτές, χρησιμοποιούνταν κατά κόρον τη δεκαετία του 1960-80, για τη ανίχνευση δραστικών ουσιών με μηχανισμό δράσης τη παρεμπόδιση της χολινεστεράσης, για ανίχνευση παραγώγων αρωματικών αμινών χρησιμοποιούν ECD και FID ανιχνευτές και για ανίχνευση οργανοφωσφορικών ενώσεων AFID (P)/FDP (P) ανιχνευτές (Phosphorus-specific Detectors) σε GC σύστημα (Working Group "Ontwikkeling en Verbetering van Residuanalysemethoden", 1996). Οι παραπάνω περιορισμοί, που αφορούν τόσο στη φύση των αναλυτών, όσο και του υποστρώματος, σε συνδυασμό με τα προβλήματα κόστους, σπατάλης αναλώσιμων κλπ., οδήγησαν σύντομα στη ανάπτυξη μιας βελτιωμένης και αποτελεσματικής προσέγγισης στη εκχυλιστικές μεθόδους και διαδικασίες καθαρισμού, με μεγάλο φάσμα εφαρμογής, τη μέθοδο QuEChERS (Anastassiades, 2006).

1.13.4 Μόνο-Υπολειμματικές μέθοδοι

Στα περισσότερα εργαστήρια αναφοράς της Ευρωπαϊκής Ένωσης, είναι συχνή η διενέργεια αναλύσεων υπολειμμάτων μίας δραστικής ουσίας ή μίας ομάδας δραστικών, συνοδευόμενη από τη αντίστοιχη αξιοπιστία και κύρος που μπορεί να παρέχει η αποκλειστικότητα των εκάστοτε μεθόδων. Οι αναλύσεις με SRM's (Single-Residue Methods), πραγματοποιούνται για μεμονωμένες δραστικές όπως captan, tetrahydrophthalimid, folpet & phthalimid, carbofuran, benfuracarb, furathiocarb, carbosulfan, 3-oh-carbofuran, dithianon, dodine, ethoxyquin, prochloraz, propamocarb, pymetrozine, pyridate και άλλες συχνά αξιολογούμενες ή ελάχιστα αξιολογούμενες ουσίες, για μεταβολίτες δραστικών ενώσεων που συναντώνται συχνά όπως boscalid metab. M510F01, fenpropidin metab. CGA289267, isoxaflutole metab. RPA202248, isoxaflutole metab. RPA203328, spiroxaminecarboxylic acid, fenpropimorph carboxylic acid (BF-421-2), trifloxystrobin metab. CGA 321113, dimoxystrobin metab. 505M09, για ομάδες δραστικών όπως τα όξινα παρασιτοκτόνα και άλλα (EURL-SRM, 2020). Η κυρίαρχη εκχυλιστική μέθοδος είναι η QuEChERS (original, AOAC 2007.01, ή EN 15662), η QuPPE (Quick Polar Pesticides method) και οι εκάστοτε παραλλαγές τους (acidified-QuEChERS (A-QuEChERS), products of plant origin-QuPPE (QuPPE-PO) ,κ.α. (EURL-SRM, 2020).

1.13.5 QuEChERS

Η διαδικασία για τη προετοιμασία των υποδειγμάτων πραγματοποιείται με γνώμονα τις ήδη υπάρχουσες προδιαγραφές του εργαστηρίου ή του εκάστοτε ακολουθούμενου πρωτοκόλλου. Στη περίπτωση των φρούτων και λαχανικών προτείνεται το κρυογενικό άλεσμα (με ξηρό πάγο), αλλά η γενική οδηγία ορίζει τη διατήρηση σε ψυχρό περιβάλλον για τη μείωση της ποσότητας του ξηρού πάγου που χρησιμοποιείται και τη μείωση των απωλειών που προέρχονται από τη διατήρησή τους σε θερμοκρασία δωματίου (αφορά ευαίσθητες δραστικές). Στη περίπτωση των αποξηραμένων φρούτων, ή φρούτων και λαχανικών με υδατικό περιεχόμενο μικρότερο του 25%, απαιτείται η εκλογή μικρότερου δείγματος και προσθήκη νερού (σε θερμοκρασία <math><4^{\circ}\text{C}</math>). Αυτά τα ανομοιογενή δείγματα απαιτούν προσθήκη νερού για επιτυχημένη κονιορτοποίηση/κονιοποίηση (πχ αναλογίας: 5g αποξηραμένων φρούτων με 7,5 g νερό, οπότε το ομογενοποιημένο δείγμα θα είναι 12,5 g). Τα ομοιογενή δείγματα όπως φρούτα και λαχανικά με >80% περιεκτικότητα σε νερό δεν απαιτούν τη προσθήκη νερού, παρά μόνο τη λήψη 10 g δείγματος (Anastassiades, 2005, 2006).

Η διαδικασία περιλαμβάνει ανακίνηση σε Vortex 10 g δείγματος από το νωπό ή μεταποιημένο προϊόν με 10 mL ακετονιτρίλιο για 1 min σε 40 mL σωλήνα φυγοκέντρησης Teflon, προσθήκη 5 g άνυδρου MgSO_4 και 1 g NaCl και επαναληπτική ανακίνηση σε Vortex για 1 min, όπου τα άλατα ωθούν τα μόρια των δραστικών ουσιών να διαχωριστούν προς τη υπερκείμενη φάση (του ακετονιτρίλιου). Η ακριβής ποσότητα των προστιθέμενων αλάτων καθορίζεται από το υδατικό περιεχόμενο της υπερκείμενης φάσης και συνεπώς σχετίζεται με τις ανακτήσεις από τα υπολείμματα των δραστικών ουσιών. Σε αυτό το σημείο γίνεται προσθήκη τριφαινυλοφωσφορικού (TPP) εσωτερικού προτύπου για τη παροχή αποτελεσμάτων μεγαλύτερης ακρίβειας, ακολουθεί εξαγωγή 1 mL δείγματος από τη υπερκείμενη φάση και τοποθέτησή του σε μίνι σωλήνα φυγοκέντρησης των 2 mL όπου πραγματοποιείται ταυτόχρονη απομάκρυνση νερού και καθαρισμός (cleanup) μέσω της «dispersive SPE» διαδικασίας (Εκχύλιση Στερεής Φάσης Διασποράς) σε φυσιγγία (cartridges) με ογκώδη προσροφητικά όπως PSA (Primary-secondary amine) και GCB (Graphitized Carbon Black), καθώς επίσης και MgSO_4 για διαχωρισμό των επιθυμητών από τα λοιπά συστατικά του μητρικού διαλύματος (Anastassiades, 2005). Όσα εκχύλισμα μεταχειρίστηκαν με PSA, υποβάλλονται σε οξίνιση με μικρή ποσότητα φορμικού οξέος, που βελτιώνει τη σταθερότητα στη αποθήκευση ορισμένων ευαίσθητων σε αλκαλικά περιβάλλοντα δραστικών (Anastassiades, 2005). Το τελικό εκχύλισμα δύναται να εισέλθει απευθείας σε σύστημα αέριας ή υγρής χρωματογραφίας, με τη ποσοτικοποίηση να γίνεται με χρήση εσωτερικού προτύπου που προστίθεται στο εκχύλισμα μετά τη προσθήκη

ακετονιτριλίου. Αυτή η διαδικασία απαιτεί τη ανακίνηση σε Vortex 25 mg των PSA διαλυτών (Primary Secondary Amines) (ή και επιπλέον προσθήκη GCB (Graphitized Carbon Black)) και 150 mg άνυδρο $MgSO_4$, με 1 mL εκχυλίσματος για 30 s. Τα PSA προσροφητικά υλικά δεν συγκρατούν δραστικά συστατικά, αλλά απομακρύνουν πολικές εμπλεκόμενες ενώσεις από το αρχικό δείγμα, όπως οργανικά οξέα και σάκχαρα. Τα προϊόν εκχύλισης φυγοκεντρείται ξανά σε υψηλή ταχύτητα για 1 min και το τελικό εκχύλισμα τοποθετείται σε φιάλη που προορίζεται για τον αυτόματο δειγματολήπτη του GC συστήματος (Anastassiades, 2005).

Δείγματα με χαμηλό υδατικό περιεχόμενο (<80%) απαιτούν τη προσθήκη νερού πριν τη αρχική εκχύλιση για τη συλλογή συνολικού όγκου 10mL νερού (όταν μάλιστα το δείγμα έχει λιγότερο από 25% περιεχόμενο νερό, όπως τα αποξηραμένα φρούτα, δημητριακά και άλλα, το μέγεθος του αναλυτικού δείγματος μειώνεται στα 1-5 g ανάλογα με τη αναμενόμενη ποσότητα των συστατικών που αναμένεται να εκχυλιστούν από το μητρικό υπόστρωμα. Η χρήση αλάτων αποσκοπεί στη διατήρηση του pH 5-5,5. Αυτό το εύρος είναι συμβιβαστικό και επιτυγχάνει επαρκή ποσοτικοποίηση για ασταθή σε αλκαλικά (capta, folpet, κ.α.) και όξινα περιβάλλοντα (dioxycarb, pymetrozine, κ.α.). Για πολύ όξινες δραστικές (pH <3), το pH μετά τη προσθήκη ρυθμιστικών αλάτων βρίσκεται κάτω του 5, οπότε για τη προστασία των ασταθών ουσιών προτείνεται προσθήκη 600 μ L 5N NaOH για λεμόνι, λάιμ και 200 μ L για μαλακά μικρά φρούτα (φρούτα του δάσους κ.α.). Επίσης παρουσία νερού, το magnesium sulphate τείνει να δημιουργεί θρομβώσεις οι οποίες σκληραίνουν ταχέως, οπότε απαιτείται άμεση ανακίνηση από τη στιγμή της προσθήκης των αλάτων στο φυγοκεντρικό σωλήνα. Δραστικές ουσίες που ανήκουν σε όξινες ομάδες (πχ φαινοξυαλκανοϊκά οξέα) αντιδρούν με προσροφητικά υποστρώματα όπως τα PSA. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η ανάλυσή τους θα πρέπει να προέλθει απευθείας από το ωμό εκχύλισμα, μετά από φυγοκέντρωση και πριν από τον καθαρισμό (Anastassiades, 2005, 2006).

1.13.5.1 Καθαρισμός με εκχύλιση στερεής φάσης διασποράς (Dispersive SPE)

Ποσότητα από το εκχύλισμα μεταφέρεται σε σωλήνα φυγοκέντρωσης που περιέχει 25 mg PSA και 150 mg magnesium sulphate ανά mL εκχυλίσματος (πχ 8 mL εκχυλίσματος, 200 mg PSA και 1.2 g magnesium sulphate) και ανακινείται έντονα για 30 s και φυγοκεντρείται. Μετά τη φυγοκέντρωση το καθαρό εκχύλισμα μεταφέρεται σε φιαλίδιο με καπάκι και το pH προσαρμόζεται ταχύτατα σε ca.5 με προσθήκη 5% v/v διαλύματος φορμικού οξέος σε ακετονιτριλίου (ca.10 μ L). Τέλος το φιαλίδιο προωθείται στο χρωματογράφο για τη ανάλυση (CVUA Stuttgart, 2011). Για διαχωρισμό λιπών και κηρών προτείνεται ψύξη, είτε του ωμού

εκχυλίσματος είτε του τελικού εκχυλίσματος μετά από καθαρισμό και οξίνιση. Αυτή η διαδικασία είναι εφαρμόσιμη για δημητριακά και εσπεριδοειδή με κηρούς και έχει αποδειχθεί ότι τα εσωτερικά και QC πρότυπα δεν επηρεάζονται από αυτή. Τα λίπη μπορούν επιπλέον να αφαιρεθούν και με χρήση C18 ή C8 αντίστροφης φάσης σιλικονούχα προσροφητικά (25 και 50 mg/mL αντίστοιχα) μαζί με PSA και magnesium sulfate στη εκχύλιση SPE. Για δείγματα με υψηλή περιεκτικότητα σε καροτενοειδή ή χλωροφύλλη, η SPE διαδικασία πραγματοποιείται με χρήση συνδυασμού PSA και GCB, όπου η ανακίνηση γίνεται για 2 min έναντι 30s, στη φάση του καθαρισμού και η ποσότητα του magnesium sulphate προς GCB και PSA εξαρτάται από τον όγκο του ωμού εκχυλίσματος (CVUA Stuttgart, 2011).

Για υποστρώματα που περιέχουν λιπίδια, κηρούς, σάκχαρα και άλλα συστατικά μητρικού υλικού με χαμηλή διαλυτότητα στο ακετονιτρίλιο ακολουθείται η εξής διαδικασία: Ποσότητα από τη φάση του ακετονιτρίλιου μεταφέρεται σε σωλήνα φυγοκέντρησης και αποθηκεύεται για πάνω από 6 h στη κατάψυξη, όπου κύριος όγκος των συστατικών αυτών καθιζάνει, και μετά από φυγοκέντρηση, το εκχύλισμα συνεχίζει τη διαδικασία του καθαρισμού κατά Dispersive Solid Phase Extraction (D-SPE), χρήσει PSA/MgSO₄ ή PSA/MgSO₄/GCB μίγματα. Αποκλειστικά για μητρικό υπόστρωμα με λιπίδια, ακολουθείται D-SPE με PSA/MgSO₄/ODS-μίγμα: Ποσότητα από τη φάση του ακετονιτρίλιου μεταφέρεται σε μιας-χρήσης σωλήνα φυγοκέντρησης, ο οποίος ήδη περιέχει 25 mg PSA και 150 mg magnesium sulfate ανά mL εκχυλίσματος. Ο σωλήνας πουμώνεται, ανακινείται έντονα για 30 s και φυγοκεντρείται (5 min, 4000 rcf). Επιπλέον γίνεται χρήση 25 mg ODS προσροφητικό υπόστρωμα ανά mL εκχυλίσματος. Αυτός ο τύπος καθαρισμού προτείνεται για μητρικό υλικό με ποσότητα λιπιδίων πάνω από 50 mg. Για απομάκρυνση χλωροφυλλών και καροτεοειδών πραγματοποιείται D-SPE με PSA/MgSO₄/GCB μίγμα με 25 mL PSA και 150 mg GCB μίγμα1 ή 2 (το GCB μίγμα 1, χρησιμοποιείται για καρότα και ποικιλίες *Lactuca*, εκτός του μαρουλιού iceberg, και καρδιά μαρουλιού, ενώ το GCB μίγμα2 έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε GCB, οπότε και χρησιμοποιείται για έντονα χρωματισμένα δείγματα γλυκιάς πιπεριάς, σπανακιού, αμπελόφυλλα κ.α) (CVUA Stuttgart, 2011).

Το cleanup/καθαρισμός με τη D-SPE λαμβάνει υπόψη τον τύπο και τη ποσότητα του προσροφητικού υλικού και του MgSO₄, βοηθώντας στη εκλεκτικότητα της μεθόδου, ενώ η χρήση των 'Analyte Protectants' (συστατικά που προστατεύουν τον αναλύτη) επηρεάζει τη μετέπειτα ανάλυση στον χρωματογράφο. Επίσης η χρήση του ακετονιτρίλιου έναντι άλλων διαλυτών προέκυψε από τη ανάγκη για εκλεκτικό, συμβατό με LC και SPE εφαρμογές, μη

χλωριωμένο, αναμειζίμο με νερό και ευκολότερα διαχωριζόμενο από τη υδατική φάση με τη προσθήκη αλάτων, διαλύτη. Όσον αφορά τη χρήση και αναλογία των αλάτων $MgSO_4/NaCl$ 4:1 για τη διαχωριστική διαδικασία, το magnesium sulfate έδωσε τις καλύτερες ανακτήσεις (ειδικά στους πολικούς αναλύτες), ενώ το sodium chloride ελέγχει και αυξάνει τη εκλεκτικότητα στη ACN-Phase. Ενίσχυση του σήματος μπορεί να επιτευχθεί και με τη βοήθεια του μητρικού υποστρώματος, ορισμένα μη-πτητικά συστατικά του οποίου βρίσκονται σε περίσσεια και μπλοκάρουν ανεπιθύμητα ενεργά συστατικά (σιλοξάνες) που αντιδρούν με τους αναλύτες. Έτσι προστατεύονται τα μόρια του αναλύτη, αποφεύγεται η αποικοδόμησή τους ή/και η ανεπιθύμητη κατακράτησή τους αλλά και μειώνεται η πιθανότητα να διαπεράσουν και να κατακρατηθούν τα active site που ως επί το πλείστον βρίσκονται στη επιφάνεια και στα τοιχώματα των στηλών. Τα προστατευτικά του αναλύτη (Analyte Protectant's, AP's) μειώνουν τις αντιδράσεις του αναλύτη με τα ενεργά στοιχεία του υποστρώματος και επομένως τα περιορίζουν τα λάθη που σχετίζονται με τη ενίσχυση του σήματος λόγω υποστρώματος. Τέτοιες προστατευτικές ενώσεις είναι οι πολυύδροξυ- ενώσεις, σάκχαρα και τα παράγωγά τους όπως, σορβιτόλη, αιθυλ-γλυκερόλη, δ-γλυκονολακτόνη, οι επιθυμητές ιδιότητες των οποίων περιλαμβάνουν ισχυρή αντίδραση με δεσμούς υδρογόνου με τα ενεργά συστατικά, όμοια πτητική ικανότητα με τους αναλύτες, διαλυτές στο εκχυλισμένο δείγμα, μηδενική αντίδραση με τους αναλύτες, ελάχιστη εμπλοκή στη ανίχνευση του αναλύτη (χαμηλό m/z), ενώ παράλληλα είναι φθηνοί και ακίνδυνοι (Anastassiades, 2005, 2006; CVUA Stuttgart, 2011).

1.13.5.2 Βελτιώσεις στη QuEChERS

Βελτιώσεις στη αρχική μέθοδο αφορούν σε θέματα pH, δηλαδή στη σταθερότητα των ευαίσθητων σε ορισμένα pH ενώσεων και στις ανακτήσεις ενώσεων που ιονίζονται. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι το pH είναι καθοριστικός παράγοντας στα πειράματα ανάκτησης. Σε ορισμένες τιμές pH ορισμένες ουσίες ιονίζονται και παραμένουν στη υδατική φάση γεγονός ανεπιθύμητο για τη ανάλυση. Σε ιονίζουσα μορφή μεταβαίνουν οι όξινες δραστικές όταν βρίσκονται σε pH υποστρώματος μικρότερο του pK_a τους (όχι συχνή κατάσταση) ενώ οι βασικές ουσίες όταν βρίσκονται σε pH υποστρώματος μικρότερο του pK_a τους, που παρατηρείται συχνά και έχει ως αποτέλεσμα τα χαμηλά ποσοστά ανακτήσεων. Μετά τη ρύθμιση του pH υποστρώματος με H_2SO_4 , η QuEChERS δίνουν πάντα μεγαλύτερες ανακτήσεις, επειδή οι αλκαλικές ενώσεις διαχωρίζονται κατά τη φάση του ακετονιτριλίου (MeCN), πιθανόν εξαιτίας του νερού που περιέχεται στη ACN φάση μετά το διαχωρισμό. Όσον αφορά τις ευαίσθητες σε υψηλές/χαμηλές τιμές pH δραστικές, η QuEChERS προσφέρει

λύση, κρατώντας χαμηλή τη θερμοκρασία αποθήκευσης και επεξεργασίας δείγματος, γρήγορους ρυθμούς προετοιμασίας τους δείγματος και συνεχή ρύθμιση του pH. Αυτή γίνεται κατά τη διαδικασία της εκχύλισης με τη χρήση κιτρικού ρυθμιστή (trisodium citrate dihydrate, disodium hydrogencitrate sesquihydrate) και στο τελικό εκχύλισμα (του οποίου το pH είναι αρκετά υψηλό εξαιτίας των PSA προσροφητικών, που απειλούν με διάσπαση τις ευαίσθητες σε αλκαλικά περιβάλλοντα ουσίες) με προσθήκη φορμικού οξέος (10 mL ανά mL εκχυλίσματος κατεβάζει το pH σε τιμές pH ~5). Όταν αναλύονται σουλφονουλορίες, carbosulfan και ευαίσθητες σε όξινα περιβάλλοντα ουσίες, χρησιμοποιείται μικρή ποσότητα του τελικού εκχυλίσματος πριν τη οξίνιση. Στόχος πάντοτε είναι η καλές ανακτήσεις για τις ισχυρά όξινες ενώσεις και η προστασία για τις ευαίσθητες σε αλκαλικά και όξινα περιβάλλοντα ενώσεις (Anastassiades, 2006).

Βελτιώσεις περιέρχονται και στο θέμα της εκλεκτικότητας στη φάση του διαχωρισμού ή και καθαρισμού, κύριο ρόλο για τη οποία παίζει η ρύθμιση του pH και η προσθήκη αλάτων. Όσο υψηλότερες οι τιμές του pH τόσο λιγότερα συν-εκχυλιζόμενα στοιχεία του υποστρώματος περιέχονται στο τελικό εκχύλισμα. Η ρύθμιση σε pH~5, μειώνει το ποσοστό των όξινων στοιχείων του υποστρώματος, ενώ πάνω από 50 προσροφητικά υλικά της SPE έχουν εξεταστεί για τις ανάγκες των διάφορων συστατικών (π.χ. PSA για οξέα, σάκχαρα, ανθοκυανίνες, GCB για χλωροφύλλες, καροτενοειδή και στερόλες, προσροφητικά αντίστροφης φάσης C18 για λιπίδια και κηρούς κ.α.). Τέλος βελτίωση επήλθε και στο κομμάτι του εύρους των μητρικών υποστρωμάτων, αφού πλέον η QuEChERS υποστηρίζει μεγάλο εύρος αυτών, συμπεριλαμβανομένων των δημητριακών, αποξηραμένων φρούτων, λιπαρών καρπών και ελαίων (Anastassiades, 2006).

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 Σκοπός του πειράματος

Σκοπός του παρόντος πειράματος είναι η μελέτη της πορείας των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών deltamethrin, myclobutanil και trifloxystrobin από το νωπό προϊόν σε μεταποιημένο δαμάσκηνο ποικιλίας Stanley (μαρμελάδα, κομπόστα, αποξηραμένο δαμάσκηνο και επιμέρους μεταποιήσεις), του βαθμού επίδρασης των μεταποιήσεων στα υπολείμματα των τελικών προϊόντων και της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων σε καρπούς που συλλέγονται 2^η, 5^η, 7^η, 10^η και 15^η ημέρα μετά τον ψεκάσμο. Η μελέτη χωρίζεται σε τρεις βασικούς πυλώνες: το πειραματικό και μεταποιητικό μέρος, τη εκχύλιση και παρασκευή δειγμάτων και τη χρωματογραφική ανάλυση με σύστημα αέριας χρωματογραφίας (GC-ECD). Οι βασικές αρχές του πειραματικού σχεδίου είναι η χρήση επαναλήψεων και η τυχαιοποίηση.

2.2 Πείραμα αγρού

Το πείραμα έλαβε χώρα σε οπωρώνα στη Αγριά Μαγνησίας, με δαμασκηνιές ποικιλίας Stanley και άλλα πυρηνόκαρπα. Τα δένδρα στα οποία πραγματοποιήθηκε ο ψεκάσμος φυλλώματος και καρπών, είχαν λάβει τις φροντίδες που επιβάλλει μια συμβατική καλλιέργεια και τη περίοδο της πραγματοποίησης του πειράματος βρισκόταν σε πλήρη καρποφορία και με μέση παραγωγή περίπου 30 kg καρπών/δένδρο. Ο ψεκάσμος πραγματοποιήθηκε με αίθριες συνθήκες και χωρίς κατακρημνίσματα, το πρωί της 17^{ης} Αυγούστου 2020, οπότε και οι καρποί βρίσκονταν σε πλήρη ωρίμανση. Ο όγκος του ψεκαστικού υγρού ήταν 12 L/δένδρο και κάλυπτε επαρκώς όλη τη φυλλική επιφάνεια του δένδρου. Σε 12 L ψεκαστικού υγρού αναμείχθηκαν 7 g (διπλή δόση) από το μυκητοκτόνο σκεύασμα FLINT 50 WG (trifloxystrobin 50,0% w/w) με προληπτική και θεραπευτική δράση, 8 mL από το εντομοκτόνο σκεύασμα DECIS 25 EC (deltamethrin 2,5% w/v) με δράση επαφής και στομάχου και 5 mL από το μυκητοκτόνο σκεύασμα SYSTHANE 24 EC (myclobutanil 24% w/v) με προληπτική και θεραπευτική δράση (Πίνακας 2.1). Το PHI (τελευταία επέμβαση πριν τη συγκομιδή) για τα τρία σκευάσματα κυμαίνεται στις 7 ημέρες. Ο εξοπλισμός περιλάμβανε ατομικό ψεκαστήρα πλάτης, ειδική ένδυση για χρήση, όπως αυτή συνιστάται από τις οδηγίες χρήσης.

Πίνακας 2.1. Δόσεις σκευασμάτων κατά τη εκτέλεση του πειράματος.

Σκέυασμα	Δραστική ουσία	Δόση
FLINT 50 WG	trifloxystrobin 50,0% w/w	58 g/100 L ψ.υ.
DECIS 25 EC	deltamethrin 2,5% w/v	66 mL/100 L ψ.υ.
SYSTHANE 24 EC	myclobutanil 24% w/v	40 mL/100 L

2.3 Δειγματοληψία

Το πειραματικό σχέδιο περιλαμβάνει πλήρη τυχαιοποίηση. Η πρώτη δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε πριν το ψεκάσμο (17/8), με 3 επαναλήψεις για συλλογή δειγμάτων καρπών-μαρτύρων (control) που έχουν παραμείνει ανέκαστοι και από τους οποίους θα παρασκευαστούν στη συνέχεια δείγματα νωπού μάρτυρα (ΔNC), δείγματα πλυμένου μάρτυρα (ΔNWC), δείγματα μαρμελάδας μάρτυρα (ΔJC), δείγματα κομπόστας και σιροπιού κομπόστας μάρτυρα (ΔKC, ΔKSC), δείγματα πλυμένου με διάλυμα χλωρίνης:νερού (1:50) μάρτυρα (ΔNWDC), δείγματα ζεματισμένου/blanched καρπού μάρτυρα (ΔBLC) και δείγματα αποξηραμένου μάρτυρα (ΔDC). Μερικές ώρες μετά τον ψεκάσμο, έγινε συλλογή αντιπροσωπευτικού δείγματος καρπών τη ημέρα ψεκάσμου (0 ημέρες, t_0), ήτοι 3 δειγματοληψίες: Α δειγματοληψία 18 καρπών (ΔN0a), Β δειγματοληψία 18 καρπών (ΔN0b), Γ δειγματοληψία 18 καρπών (ΔN0c). Για κάθε παρασκευή δείγματος καταγράφονται το βάρος, ο αριθμός καρπών και η ημερομηνία παρασκευής τους. Το σύνολο των συγκομισθέντων καρπών από τη αρχή του πειράματος μέχρι και τη ολοκλήρωσή του, δεν υπερβαίνει τα 35 κιλά, με μέσο βάρος καρπού 38,05g (Πίνακας 2.2).

Πίνακας 2.2. Μέγεθος καρπών τη πρώτη ημέρα δειγματοληψίας στις 17/8.

Χαρακτηριστικό καρπού	Μέση τιμή
Βάρος (g)	38,05
Μήκος (cm)	4,81
Πάχος (cm)	3,72
Βάρος ενδοκαρπίου (g)	1,86

Τη 2^η, 5^η, 7^η, 10^η και 15^η ημέρα μετά το ψεκάσμο, πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία καρπών με 3 επαναλήψεις για κάθε επικείμενη μεταποίηση. Για τη κάθε επανάληψη

συλλέχθηκαν 26-48 καρποί, (ανάλογα με τη μεταποίηση). Οι μεταποιήσεις περιλαμβάνουν: νωπούς/φρέσκους καρπούς (fresh), πλύση με νερό (washed), παστερίωση (pasteurized), μαρμελάδα (jam), κομπόστα (canned), σιρόπι κομπόστας (sygur), πλύση με διάλυμα χλωρίνης:νερού (1:50) (chl-washed), ζεμάτισμα (blanched), αποξήρανση (dried). Από τις μεταποιήσεις προκύπτουν τελικά δείγματα (ΔΝ, ΔJ, Δpasteur, κ.ο.κ) τα οποία αποθηκεύονται στη κατάψυξη στους -20°C, μέχρι τη στιγμή της εκχύλισης. Όλες τις ημέρες δειγματοληψίας (2^η, 5^η, 7^η, 10^η και 15^η ημέρα από τον ψεκάσμο), πραγματοποιήθηκε η ίδια διαδικασία δειγματοληψίας, με 3 επαναλήψεις για κάθε μεταποίηση. Το μέγεθος δειγματοληψίας ήταν 220-240 καρποί/ημέρα .

2.4 Μεταποίηση

Η μεταποίηση των καρπών που προήλθαν από δειγματοληψία, ακολουθούσε τις γενικές οδηγίες για μεταποίηση γεωργικών προϊόντων βιομηχανικής και οικιακής κλίμακας που ορίζονται από τη κοινή σύμπραξη FAO/WHO, το Codex Alimentarius, τα διεθνή standards της EFSA και από το Γερμανικό Ομοσπονδιακό Ινστιτούτο για τη Εκτίμηση Κινδύνου (Bundesinstitut für Risikobewertung, BfR) (European Council, 2005; OECD, 2008; FAO, 2010; Codex Alimentarius Commission & Joint FAO/WHO, 2017; EFSA, 2018; Bundesintitut für Risikobewertung, 2018). Σημειώνεται ότι η μεταποίηση του δαμάσκηνου δεν απαιτεί το ξεφλούδισμα (peeling), ενώ τα τελικά δείγματα που προκύπτουν από τις μεταποιήσεις εσωκλείονται σε zip-bags τροφίμων και αποθηκεύονται στη κατάψυξη (-20°C) ως ότου πραγματοποιηθεί εκχύλιση.

2.4.1 Μαρμελάδα

Για τη παρασκευή μαρμελάδας ζυγίζονται 24 καρποί, πλένονται με νερό για 5min, κόβονται στο ήμισυ, αποπυρηνώνονται, επαναζυγίζονται και πολτοποιούνται για 2min σε πολυμηχάνημα Thermomix TM31 (Vorwerk), με μικρή ποσότητα πλυμένων (~50g) ως τελικό δείγμα ΔNW. Ο υπόλοιπος πολτός ζυγίζεται και γίνεται προσθήκη νερού, ζάχαρης, πηκτίνης και κιτρικού οξέος, με τη εξής αναλογία: για 1kg φρούτων, προστίθενται 275g ζάχαρης, 100mL νερού, 1,7g πηκτίνης και 2g κιτρικού οξέος. Κατσαρόλα με το πολτό και το νερό, τοποθετείται σε εστία με δυνατή φωτιά, ώστε να πάρουν βράση, γίνεται προσθήκη των υπόλοιπων υλικών, η θερμοκρασία αυξάνεται στο μέγιστο και ανακινούνται συνεχώς μέχρι η θερμοκρασία να φθάσει τους 101-105°C (ή end point, χρήσει θερμομέτρου ζαχαροπλαστικής), με επιθυμητή σύσταση σε διαλυτά στερεά συστατικά (TSS) 65-85% (χρήσει ριφρακτόμετρου) οπότε και αποσύρεται από τη φωτιά. Αφήνεται να αποκτήσει θερμοκρασία 80-85°C, το

περιεχόμενο ζυγίζεται και γεμίζεται σε αποστειρωμένα βάζα, από τα οποία προκύπτουν τα τελικά δείγματα ΔJ (Azam Ali, 2008). Ολόκληρη η διαδικασία παρουσιάζεται σχηματικά στο Διάγραμμα 2.1.

2.4.2 Κομπόστα και παστερίωση

Για τη παρασκευή κομπόστας ζυγίζονται 32 καρποί, πλένονται, κόβονται στα τέσσερα και αποπυρηνώνονται όπως και στη διαδικασία παραγωγής μαρμελάδας. Τα μισά αντικριστά τμήματα των δαμάσκηνων πολτοποιούνται και αποθηκεύονται ως τελικό δείγμα ΔNW, ενώ τα υπόλοιπα ζυγίζονται, με το βάρος των οποίων υπολογίζονται η ποσότητα ζάχαρης και νερού που θα χρησιμοποιηθούν με τη εξής αναλογία: 500mL νερό και 100g ζάχαρη για 1kg φρούτα. Κατσαρόλα με το νερό και τη ζάχαρη τοποθετείται σε μέτρια φωτιά, το μείγμα ανακατεύεται μέχρι να λιώσει η ζάχαρη και έπειτα προστίθενται τα φρούτα και μαγειρεύονται για 2-5min σε δυνατή φωτιά. Το τελικό προϊόν τοποθετείται σε καθαρά γυάλινα δοχεία μέχρι τα 9/10 του κάθε δοχείου, σφραγίζεται με καπάκι και παστεριώνονται σε καζάνι με νερό θερμοκρασίας 80°C για 15min (Azam Ali, 2008). Έπειτα αφήνονται να κρυσώσουν, το περιεχόμενο ζυγίζεται και τα τελικά δείγματα κομπόστας ΔK προκύπτουν από τη πολτοποίηση των στερεών αποστραγγισμένων μερών της κομπόστας, ενώ τα τελικά δείγματα ΔKS από το σιρόπι τη κομπόστας, όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 2.2.

Μία επιπλέον μεταποίηση που πραγματοποιήθηκε είναι η παστερίωση νωπών άπλυτων δειγμάτων, δηλαδή το ζύγισμα, κόψιμο στο ήμισυ, αποπυρήνωση, πολτοποίηση, τοποθέτηση σε καθαρά δοχεία, σφράγισμα και τοποθέτηση σε νερό θερμοκρασίας 80°C για 15min (pasteurization), από όπου προκύπτουν τα τελικά δείγματα ΔN_{Pasteur} για τη αξιολόγηση της επίδρασης της παστερίωσης στα υπολείμματα του τελικού προϊόντος.

2.4.3 Αποξηράνση

Η διαδικασία παραγωγής αποξηραμένου δαμάσκηνου περιλαμβάνει το ζύγισμα 48 καρπών, πλύση με διάλυμα χλωρίνης: νερού 1:50 για 10s, ξέπλυμα με νερό, στέγνωμα, κόψιμο στο ήμισυ (διάμεσα), αποπυρήνωση και ζύγισμα. Από τα συνολικά 48 φρούτα, τα 16 πολτοποιούνται και αποτελούν το τελικό δείγμα πλυμένων φρούτων με χλωρίνη ΔNWD. Τα υπόλοιπα 32 φρούτα υπόκεινται σε blanching/ζεμάτισμα σε νερό θερμοκρασίας 100°C για 1min, έπειτα σε παγωμένο νερό για 1min και στέγνωμα. Από αυτά τα 16 πολτοποιούνται και αποτελούν το δείγμα ΔBL, ενώ τα υπόλοιπα 16 τοποθετούνται σε αποξηραντή τροφίμων First

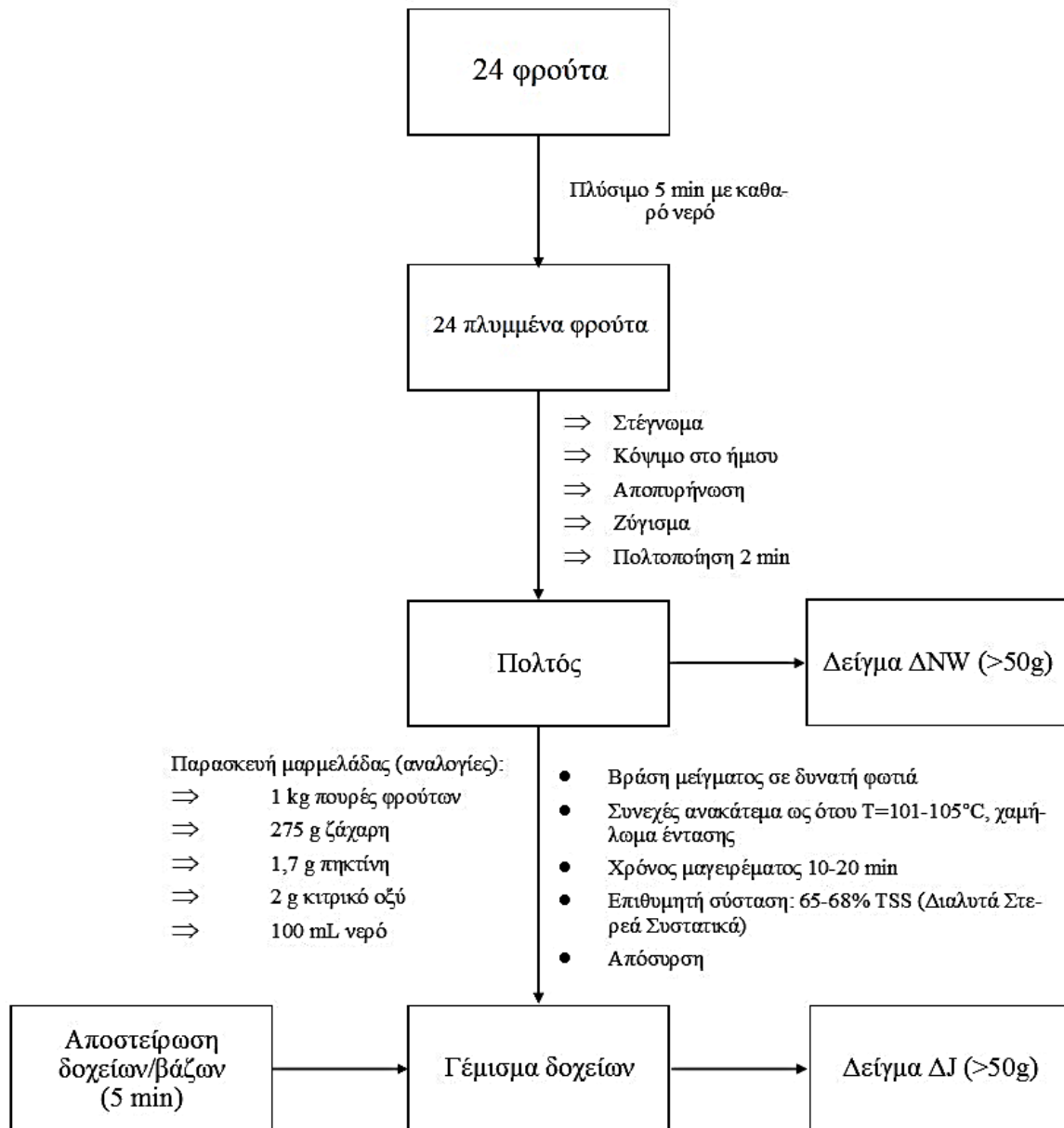
Austria FA-5125-1, με διαρκή παροχή φρέσκου αέρα που θερμαίνεται στους 75°C και σχετική υγρασία στις σχάρες RH=60% για 12 ώρες, ώστε η υγρασία τους να φθάσει ιδανικά 15-20%. Ο έλεγχος υγρασίας γίνεται με υγρασιόμετρο ή σε φούρνο μικρό δείγμα (βάρος1) στους 100°C για 4 ώρες (βάρος2), όπου $Y\% = \frac{(\text{βάρος1} - \text{βάρος2})}{\text{βάρος1}} * 100\%$ (Azam Ali, 2008). Ο υπολογισμός του υδατικού περιεχομένου περιγράφεται από τη σχέση (1), τα ολικά στερεά συστατικά από τη σχέση (2) και τα στάδια της διαδικασίας στο Διάγραμμα 2.3:

$$\text{Moisture\%} = \frac{\text{weight loss} * 100}{\text{initial weight of sample}} \quad (1)$$

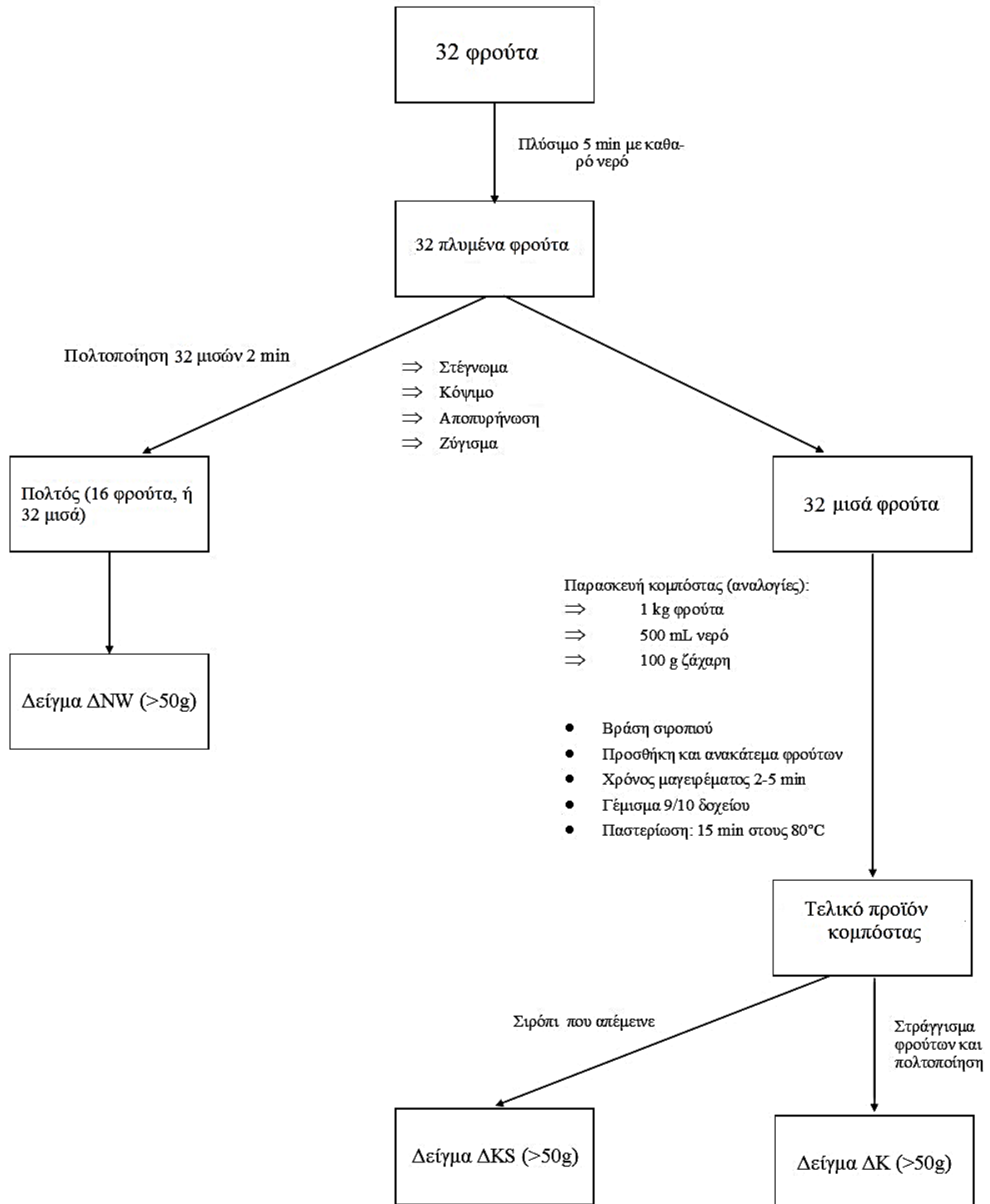
$$\text{Total solids\%} = 100 - \text{moisture} \quad (2)$$

Διάγραμμα 2.1. Διάγραμμα ροής διαδικασίας παρασκευής μαρμελάδας. Η διαδικασία αυτή αποτελεί μία επανάληψη της μεταποίησης, από τη οποία προκύπτουν δείγματα πλυμένων (ΔΝW) και

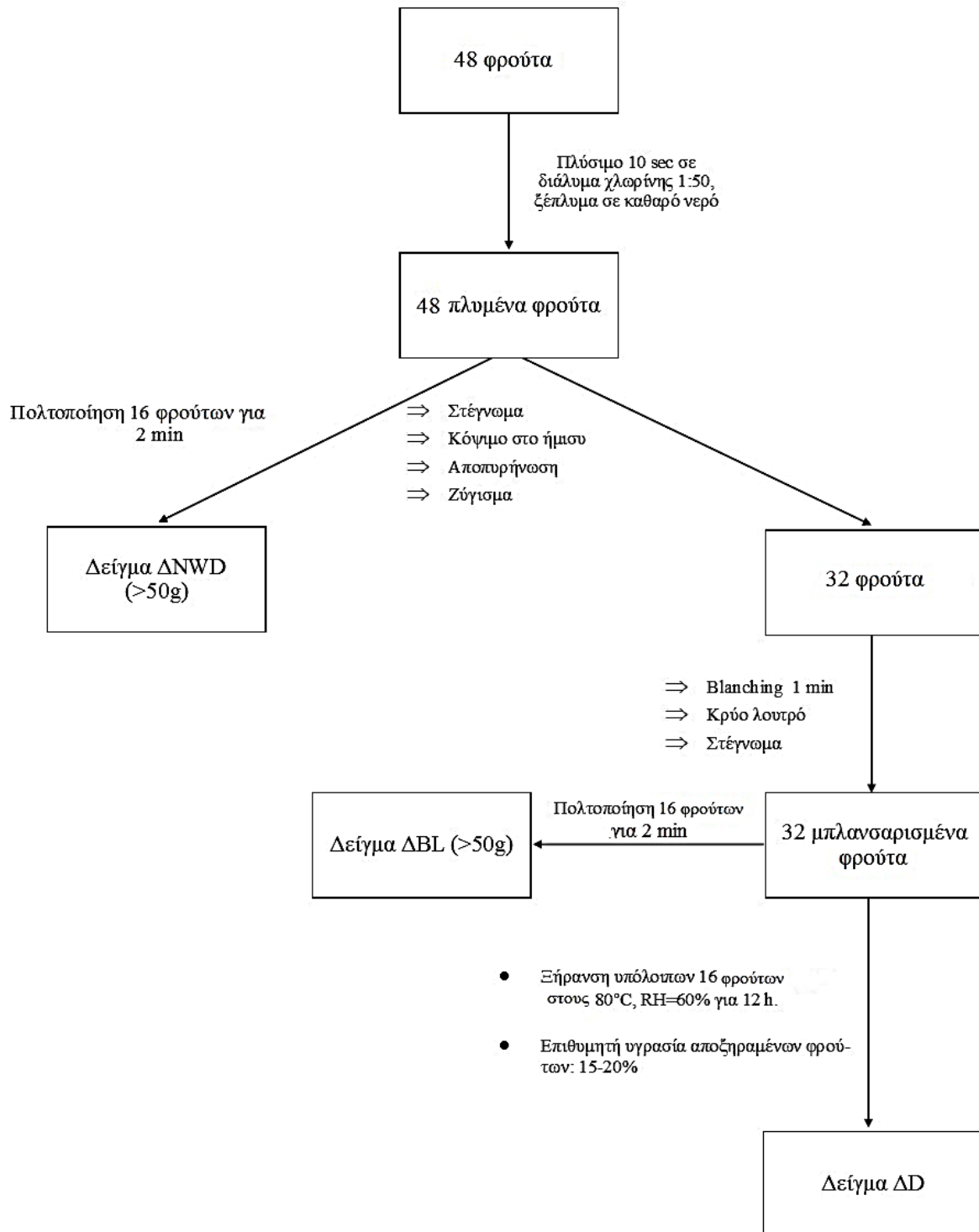
μαρμελάδας (ΔJ) και επαναλαμβάνεται 3 φορές για κάθε ημέρα συγκομιδής (Bundesinstitut für Risikobewertung, 2018).



Διάγραμμα 2.2 Διάγραμμα ροής διαδικασίας παρασκευής κομπόστας. Η διαδικασία αυτή αποτελεί μία επανάληψη της μεταποίησης από τη οποία προκύπτουν δείγματα πλυμένων (ΔΝW), κομπόστας (ΔK) και σιροπιού κομπόστας (ΔKS), ενώ με τη ίδια διαδικασία παστερίωσης προκύπτουν και τα δείγματα νωπών παστεριωμένων φρούτων (ΔNPasteur) και επαναλαμβάνεται 3 φορές για κάθε ημέρα συγκομιδής (Bundesintitut fur Risikobewertung, 2018).



Διάγραμμα 2.3. Διάγραμμα ροής διαδικασίας αποξήρανσης δαμάσκημων. Η διαδικασία αυτή αποτελεί μία επανάληψη της μεταποίησης, από τη οποία προκύπτουν δείγματα πλυμένων με χλωρίνη (ΔΝWD), ζεμισμένων/blanched (ΔBL) και αποξηραμένων δαμάσκημων (ΔD). Η παρούσα διαδικασία μεταποίησης επαναλαμβάνεται 3 φορές για κάθε ημέρα συγκομιδής (FAO, 2010).



2.5 Αντιδραστήρια, Διαλύτες και Όργανα

Οι δραστικές που χρησιμοποιήθηκαν για τη παρασκευή προτύπων είναι trifloxystrobin καθαρότητας 97,5%, deltamethrin καθαρότητας 98,5%, myclobutanil καθαρότητας 98% και προμηθευτήκαν από το Περιφερειακό Κέντρο Προστασίας Φυτών, Ποιοτικού και Φυτοϋγειονομικού Ελέγχου Βόλου.

Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στο παρόν πείραμα είναι υψηλής καθαρότητας και αναλυτικού βαθμού και συγκεκριμένα ακετόνη (acetone RS-Plus $\geq 99,8\%$ for Residual Analysis, CARLO ERBA Reagents), εξάνιο (n-hexane 99% RS, HPLC-Isocratic Grade, CARLO ERBA reagents), διχλωρομεθάνιο (dichloromethane (Stb Amyl) Pestiscan, LAB-SCAN reagents) και Ισοοκτάνιο-Τολουόλιο (9:1) (2,2,4-Trimethylpentane, PC-RCI LAB-SCAN reagents, Toluene ACS reagent $\geq 99,5\%$ Sigma-Aldrich).

Στα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν περιλαμβάνονται πολυμηχάνημα-μπλέντερ Thermomix TM31 (VorWerk), ζυγός ακριβείας KERN ALS 220-4, ομογενοποιητής UltraTurrax T-25basic (IKA Labor Technik), φυγόκεντρος Hettich Universal 1200, συσκευή συμπύκνωσης με ρεύμα αζώτου (Ιατρικός Συνθετικός Αέρας, O₂ 19,95-23,63% υπόλοιπο N₂, AirLiquide) και σύστημα αέριας χρωματογραφίας Hewlett Packard HP 6890 Series Gas chromatograph (G1530A, #DE00000755) με Ανιχνευτή Σύλληψης Ηλεκτρονίων (Electron Capture Detector, ECD), με στήλη τύπου HP-5 ((5%-Phenyl)-methylpolysiloxane, 30m x 0,32mm x 0,25μm) και HP 6890 Series Autosampler Controller και Injector.

2.6 Εκχύλιση

Για τη εκχύλιση των δειγμάτων πολτοποιημένων μεταποιημένων καρπών, ακολουθήθηκε η μέθοδος κατανομής σε ακετόνη (acetone-partition) που αποτελεί μέθοδο εκχύλισης υγρού-υγρού (Liquid-liquid Extraction, LLE). Σε ζυγό ακριβείας, ζυγίζονται $5 \pm 0,05$ g δείγματος (που έχουν αποψυχθεί) σε γυάλινο σωλήνα φυγοκέντρωσης (SCHOTT Duran), προστίθενται 10mL ακετόνης με σιφόνιο πλήρωσης 10mL (BlauBrand) και γίνεται ομογενοποίηση σε ομογενοποιητή UltraTurrax για 30s. Έπειτα προστίθενται 10mL εξανίου και 10mL διχλωρομεθανίου και ομογενοποίηση σε UltraTurrax για 30s. Ακολουθεί φυγοκέντρωση των σωλήνων σε φυγόκεντρο Hettich Universal 1200 για 5min χρόνο, μετά τον οποίο λαμβάνονται 400μL υπερκείμενου εκχυλίσματος με χρήση σύριγγας Hamilton Microliter Syringe 250μL σε φιαλίδια χρωματογραφίας. Το εκχύλισμα συμπυκνώνεται μέχρι ξηρού με χρήση συσκευής συμπύκνωσης με ρεύμα αζώτου (N₂+O₂) για 10min. Τέλος γίνεται προσθήκη 1mL ισοοκτανίου-τολουολίου (9:1) με σιφόνιο πλήρωσης 1mL (BlauBrand)

ανακίνηση και τοποθέτηση στη συντήρηση μέχρι τη χρωματογραφική ανάλυση (Working Group "Ontwikkeling en Verbetering van Residuanalysemethoden", 1996).

2.7 Χρωματογραφία

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε Hewlett Packard HP 6890 Series Gas chromatograph (G1530A, #DE00000755) με HP 6890 Series Autosampler Controller και Injector, και με το πρόγραμμα επεξεργασίας ChemStation. Οι στήλες στατικής φάσης (Agilent και J&W GC Columns) χαρακτηρίζονται ως HP-5 ((5%-Phenyl)-methylpolysiloxane), 30m x 0,32mm (μήκος x διάμετρος) με 0,25µm πάχος φιλμ, ενώ το σήμα βάσης (base line) βρίσκεται περίπου στα 300 Hz (Agilent Technologies, 2011). Οι κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας στον εγχυτή (inlet, injection port) είναι 240°C και ο ίδιος βρίσκεται σε λειτουργία «pulsed splitless» με ροή 22 mL/min και ποσότητα έγχυσης δείγματος 1µL. Ο ανιχνευτής Δέσμευσης Ηλεκτρονίων (Electron Capture Detector, µECD) βρίσκεται σε θερμοκρασία 310°C, το αέριο της κινητής φάσης είναι He με ροή 1,8mL/min και ως make-up αέριο χρησιμοποιήθηκε το άζωτο N₂ με ροή 30 mL/min. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα στήλης ξεκινά από τους 80°C θερμοκρασία φούρνου για 2 min, ακολουθεί αύξηση θερμοκρασίας με ρυθμό 10°C/min ως τους 200° C, αύξηση με ρυθμό 6° C/min ως τους 250°C, σταθερή θερμοκρασία για 1 min, αύξηση με ρυθμό 6°C/min ως τους 280°C και παραμονή για 5 min. Ο συνολικός χρόνος ανάλυσης είναι 36.33 min.

Το όριο ανίχνευσης (LOD) και το όριο ποσοτικοποίησης (LOQ), ορίστηκαν με βάση τη διακύμανση του θορύβου (ή αλλιώς τη διακύμανση της γραμμής βάσης του χρωματογραφήματος, base line) για τη κάθε δραστική ουσία, όπου η συγκέντρωση του αναλύτη για τη οποία ισχύει η αναλογία S/N 3:1 αντιστοιχεί στο LOD και η συγκέντρωση του αναλύτη για τη οποία ισχύει η αναλογία S/N 10:1 αντιστοιχεί στο LOQ. Έτσι προκύπτει για το myclobutanil LOD = 0,003 mg/kg και LOQ= 0,010 mg/kg. Για το trifloxystrobin προκύπτει LOD =0,004mg/kg και LOQ = 0,012mg/kg και για το deltamethrin LOD =0,0013mg/kg και LOQ = 0,005mg/kg.

2.8 Πρότυπα διαλύματα

Το εργαστήριο διαθέτει διαλύματα παρακαταθήκης, ήτοι μητρικά πρότυπα διαλύματα παρασκευασμένα σε μεθανόλη, από τις καθαρές ουσίες deltamethrin συγκέντρωσης 972μg/mL (0,0243g κ.ο. σε 25mL μεθανόλης), myclobutanil 950μg/mL (0,0190g κ.ο. σε 20mL μεθανόλη) και trifloxystrobin 1000μg/mL (0,0250g κ.ο. σε 25mL μεθανόλης). Παρασκευάστηκε, με χρήση των παραπάνω διαλυμάτων παρακαταθήκης, μικτό πρότυπο διάλυμα 50ppm των τριών δραστικών, με μίξη 0,515mL από το μητρικό πρότυπο deltamethrin, 0,525mL από το μητρικό πρότυπο myclobutanil και 0,500mL από το μητρικό πρότυπο trifloxystrobin, σε ογκομετρική φιάλη των 10mL με μεθανόλη. Με διαδοχικές αραιώσεις παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα συγκεντρώσεων 10 ppm, 5ppm, 2ppm, 1ppm, και έπειτα πρότυπα διαλύματα βαθμονόμησης διαδοχικών συγκεντρώσεων 0,005, 0,01, 0,02, 0,05, 0,1, 0,2 ppm σε ισοοκτάνιο/τολουόλιο (ISO/TL 9:1). Για παράδειγμα, για τη παρασκευή του μικτού πρότυπου συγκέντρωσης 0,05ppm, χρησιμοποιήθηκαν 50μL από το μικτό πρότυπο 10ppm σε ογκομετρική φιάλη των 10mL (ISO/TL), ακολουθώντας τη σχέση $C_1 * V_1 = C_2 * V_2$. Τα πρότυπα διαλύματα αναλύονται με σειρά από το αραιότερο προς το πυκνότερο, πριν και μετά τη ανάλυση των δειγμάτων, για τη δημιουργία καμπύλης βαθμονόμησης.

2.9 Πρότυπα διαλύματα σε υποστρώματα

Για τη μελέτη της «επίδρασης υποστρώματος» (Matrix Effect, ME), παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα υποστρώματος για βαθμονόμηση, συγκεντρώσεων 0,005, 0,01, 0,05, 0,1, 0,2 ppm σε υπόστρωμα εκχυλίσματος νωπών καρπών, εκχυλίσματος μαρμελάδας, εκχυλίσματος κομπόστας και εκχυλίσματος ξηρών καρπών. Για παράδειγμα, για τη παρασκευή πρότυπου μικτού διαλύματος συγκέντρωσης 0,01ppm σε υπόστρωμα μαρμελάδας, χρησιμοποιήθηκαν 400mL εκχυλίσματος μαρμελάδας-μάρτυρα, τα οποία συμπυκνώθηκαν μέχρι ξηρού και επαναδιαλύθηκαν σε 1mL πρότυπου διαλύματος 0,01ppm. Όπως και τα πρότυπα σε διαλύτη, έτσι και τα πρότυπα σε υπόστρωμα, αναλύονται με σειρά από το αραιότερο προς το πυκνότερο για τη παραγωγή της καμπύλης βαθμονόμησης.

2.10 Φορτίσεις- Πειράματα Ανάκτησης

Για τη εκτίμηση της ορθότητας (accuracy) της μεθόδου ανάλυσης, πραγματοποιήθηκε φόρτιση σε επίπεδα 0,005, 0,02 και 0,20 ppm σε δείγματα μάρτυρα (σε διαλύτη και σε υπόστρωμα εκχυλίσματος μαρμελάδας). Κατά τη εκχύλιση όπως αυτή περιεγράφηκε παραπάνω, από όγκο 30 mL διαλυτών, έγινε λήψη 400 μL για συμπύκνωση, οπότε $400/30000=0,0133$ ανά g ιστού. Για 5g δείγματος ιστού, προκύπτει συντελεστής $C_f = 0,066$,

ενώ εφαρμογή βρίσκει η σχέση $C_{ιστού} = \frac{C_{ενέσιμου}}{C_f}$, όπου $C_f = 0,066$. Για το επίπεδο φόρτισης $0,005\mu\text{g/mL}$, ή με βάση τη σχέση $C_{ιστού} = \frac{0,005}{0,066} = 0,075\mu\text{g/g}$, σε 5g ιστού πρέπει να εφαρμοστούν $0,375\mu\text{g}$ δ.ο. Σύμφωνα με τη σχέση $C * V = m$, για τη εφαρμογή $0,375\mu\text{g}$ δ.ο. σε 5g ιστού, πρέπει να ληφθούν $37,5\mu\text{L}$ από πρότυπο διάλυμα 10ppm . Επομένως σε 5g δείγματος ιστού (νωπών καρπών-μαρτύρων και μαρμελάδας-μάρτυρα) έγινε προσθήκη $37,5\mu\text{L}$ από το πρότυπο διάλυμα 10ppm (για φόρτιση σε επίπεδο $0,005\text{ppm}$), $150\mu\text{L}$ από πρότυπο διάλυμα 10ppm (για φόρτιση σε επίπεδο $0,02\text{ppm}$) και $300\mu\text{L}$ από πρότυπο διάλυμα 50ppm (για φόρτιση σε επίπεδο $0,2\text{ppm}$). Τα φορτισμένα δείγματα αφέθηκαν για 15min και στη συνέχεια ακολούθησε η στάνταρντ διαδικασία εκχύλισης και προετοιμασίας του τελικού προς ανάλυση δείγματος, όπως περιεγράφηκε ανωτέρω. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 3 επαναλήψεις για κάθε επίπεδο φόρτισης και για κάθε υπόστρωμα. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι το pH είναι καθοριστικός παράγοντας στα πειράματα ανάκτησης! Σε ορισμένες τιμές pH, ορισμένες ουσίες ιονίζονται και παραμένουν στη υδατική φάση γεγονός ανεπιθύμητο για τη ανάλυση. Σε ιοντική μορφή συναντώνται οι όξινες δραστικές όταν βρίσκονται σε pH υποστρώματος μικρότερο του pKa τους (όχι συχνή κατάσταση), ενώ οι βασικές ουσίες όταν βρίσκονται σε pH υποστρώματος μικρότερο του pKa τους, που παρατηρείται συχνά και έχει ως αποτέλεσμα τα χαμηλά ποσοστά ανακτήσεων. Η μέση εκατοστιαία τιμή ανάκτησης από τις τρεις επαναλήψεις για κάθε επίπεδο φόρτισης για τη δραστική myclobutanil κυμαίνονταν μεταξύ $103-111\%$, για τη δραστική trifloxystrobin μεταξύ $87-105\%$ και για τη δραστική deltamethrin μεταξύ $79-114\%$. Η επαναληψιμότητα όλων των δειγμάτων που αναλύονται υπό τις ίδιες συνθήκες και με τις ίδιες μεθόδους, είναι αρκετά ικανοποιητική με $RSD \leq 25\%$ για τις τρεις δραστικές στα μεταποιημένα δείγματα.

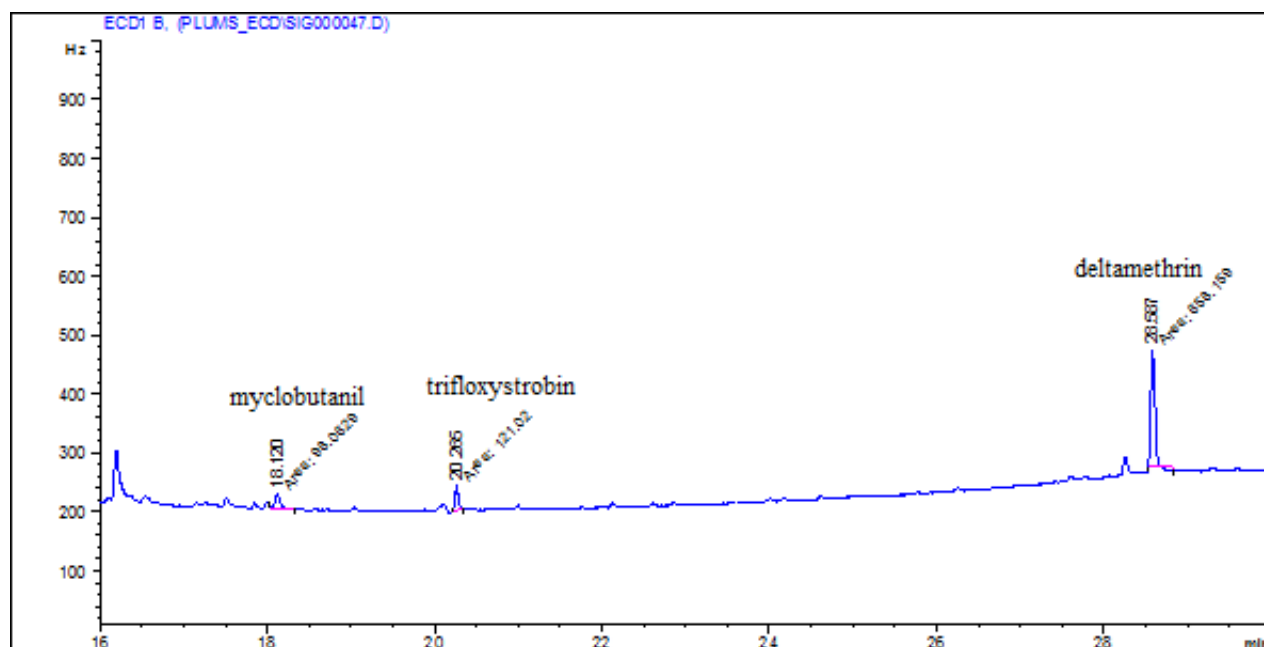
2.11 Στατιστική ανάλυση

Πραγματοποιήθηκε ανάλυση διασποράς (ANOVA) και test post hoc για τον έλεγχο της επίδρασης των διαφόρων μεταποιήσεων στα υπολείμματα των τριών δραστικών ουσιών σε δαμάσκηνο, σε στατιστικό πρόγραμμα jamovi και σε R-Script. Λοιποί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν σε έγγραφο Excel (Microsoft).

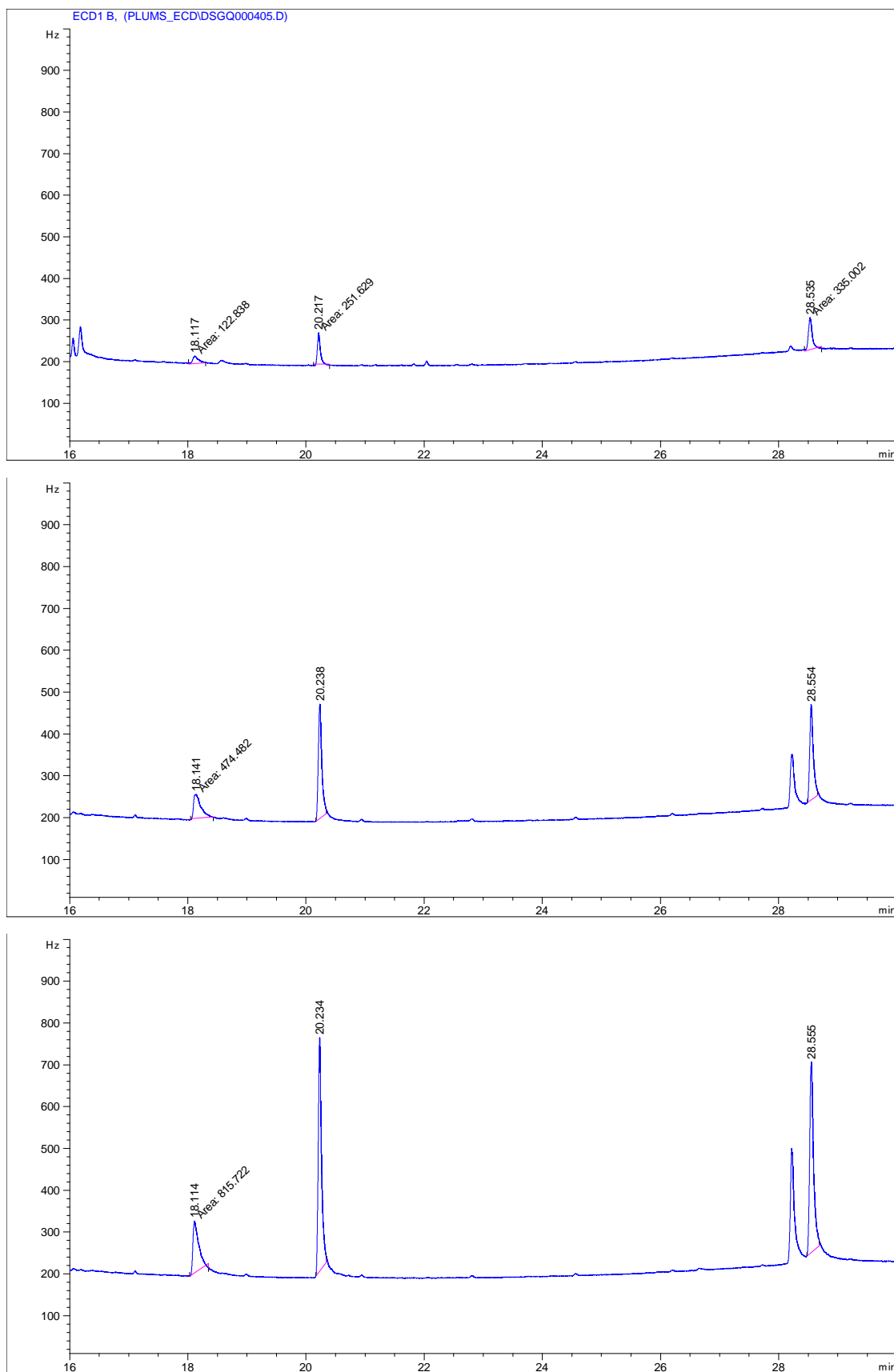
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Χρωματογραφήματα

Στο τέλος κάθε κύκλου χρωματογραφίας (ανά 36,33min), καταγράφονται οι χρόνοι κατακράτησης των ανιχνευμένων συστατικών καθώς και το σήμα τους, σε γράφημα με χρόνο (min) και συχνότητα (Hz) στους άξονες x και y, αντίστοιχα. Η δραστική myclobutanil ανιχνεύεται σε χρόνο 18,10 min, η δραστική trifloxystrobin σε χρόνο 20,24 min και η δραστική deltamethrin σε χρόνο 28,52 min. Στις Εικόνες 3.1, 3.2, παρουσιάζονται κάποια ενδεικτικά για τη μελέτη χρωματογραφήματα. Τα μικτά πρότυπα που χρησιμοποιήθηκαν είναι των 0,005, 0,01, 0,02, 0,05 και 0,10ppm, από τα σήματα των οποίων προκύπτουν οι καμπύλες βαθμονόμησης της επόμενης ενότητας.



Εικόνα 3.1 Ενδεικτικό χρωματογράφημα δείγματος blank σε ακετονιτρίλιο. Οι τιμές των χρόνων κατακράτησης είναι ενδεικτικές για τις δραστικές myclobutanil ($t_R=18,120$ min), trifloxystrobin ($t_R=20,256$ min) και deltamethrin ($t_R=28,567$ min).

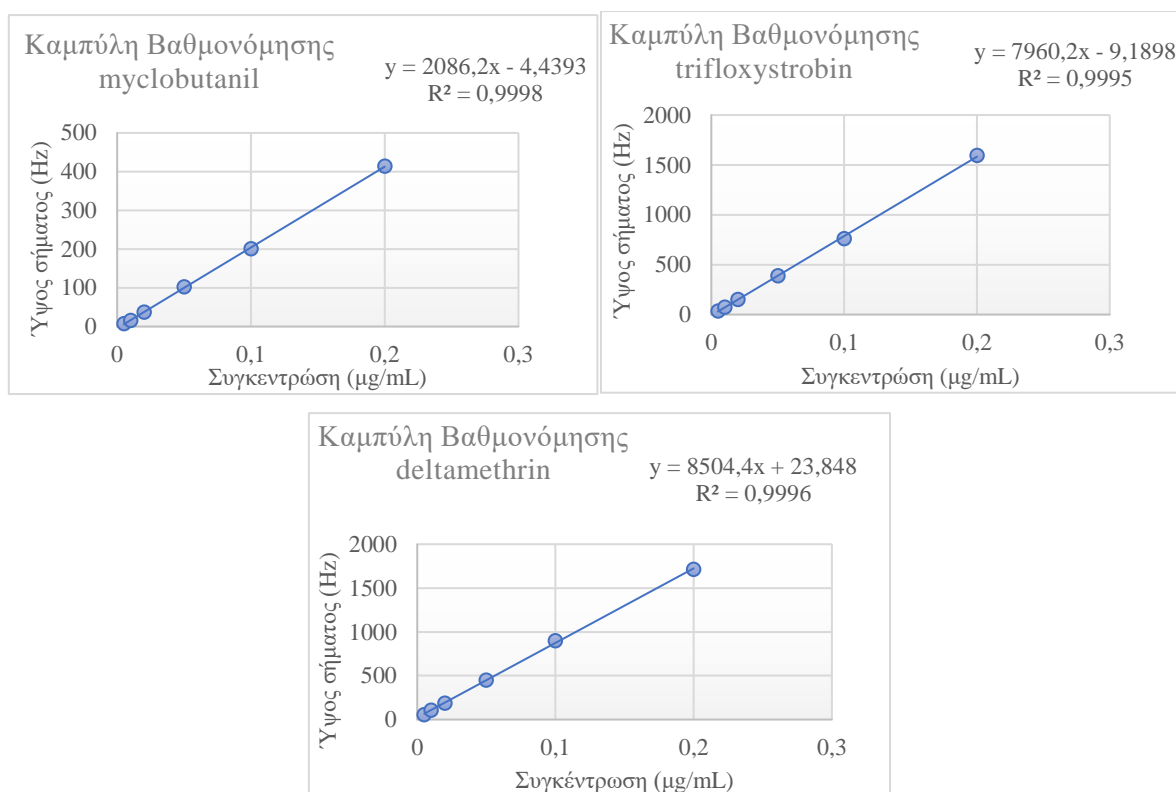


Εικόνα 3.2 Διαδοχικά χρωματογραφήματα μικτών πρότυπων διαλυμάτων σε ισοκτάνιο/τολουόλιο, συγκέντρωσης 0,01, 0,05, 0,1ppm και οι χρόνοι κατακράτησης των δραστικών ουσιών myclobutanil ($t_R=18,114$ min), trifloxystrobin ($t_R=20,234$ min) και deltamethrin ($t_R=28,555$ min).

3.2 Καμπύλες βαθμονόμησης

Η καταγραφή των σημάτων των προτύπων διαλυμάτων πριν και μετά τη ανάλυση των λοιπών δειγμάτων, δίνει τη δυνατότητα δημιουργίας γραφημάτων συχνότητας σε συνάρτηση με το χρόνο, όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1 Ενδεικτικές καμπύλες βαθμονόμησης προτύπων διαλυμάτων και οι εξισώσεις τους, για κάθε δραστική.



Για τη μετατροπή των σημάτων (Hz) σε µg/mL και έπειτα σε µg/g καρπού, χρησιμοποιήθηκαν οι εξισώσεις που προκύπτουν από τη βαθμονόμηση των προτύπων για κάθε δραστική (Πίνακας 3.1). Για τη μετατροπή του σήματος (Hz) μιας δραστικής από ένα μεταποιημένο δείγμα, σε συγκέντρωση µg/mL, εφαρμόζεται η εξίσωση για κάθε δραστική, όπου y το ύψος σήματος (Hz) και x η ζητούμενη συγκέντρωση στο εκχυλισμένο δείγμα (µg/mL). Έπειτα υπολογίζονται τα µg δ.ο./g δαμάσκηνου ($C_{ιστού}$), με βάση τη σχέση $C_{ιστού} = \frac{C_{ενέσιμου}}{C_f}$, όπου $C_{ενέσιμου}$ η συγκέντρωση στο εκχυλισμένο δείγμα που έχει βρεθεί και C_f συντελεστής μετατροπής για το υπόστρωμα. Για 5g δείγματος ιστού, προκύπτει συντελεστής $C_f = 0,066$ (ο συντελεστής C_f , υπολογίζεται με τα ακριβή γραμμάρια δείγματος ιστού). Με

τη χρήση της σχέσης $C_{ιστοϋ} = \frac{C_{ενέσιμου}}{C_f}$, προκύπτει η πραγματική ποσότητα της κάθε δραστικής ουσίας σε κάθε μεταποιημένο δείγμα για κάθε ημέρα συγκομιδής.

3.3 Αποτελέσματα μεταποίησης

Με βάση τις παραπάνω εξισώσεις που προκύπτουν από τα μικτά πρότυπα διαλύματα, γίνεται εν τέλει υπολογισμός των μg δ.ο./g δείγματος, όπου δείγματα όλες οι επαναλήψεις από όλες τις μεταποιήσεις δαμάσκηνου συμπεριλαμβανομένου του νωπού. Έτσι, παρουσιάζονται παρακάτω τα ευρήματα για μια τυχαία επιλεγμένη ημέρα (5^η ημέρα) από τον ψεκασμό των τριών δραστικών ουσιών, τα οποία υπολογίστηκαν ως ανωτέρω (Πίνακας 3.2). Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε ανάλυση διασποράς (ANOVA) και τεστ post-hoc για τον έλεγχο της επίδρασης που είχε η μεταποίηση στα υπολείμματα της κάθε δραστικής και τη σύγκριση των διαφορών ανάμεσα στις μεταποιήσεις (Πίνακας 3.3), ενώ το Διάγραμμα 3.1, απεικονίζει σχηματικά τις συγκεντρώσεις των δραστικών για κάθε μεταποίηση.

Πίνακας 3.2 Μέσες τιμές συγκέντρωσης (mean, $\mu\text{g/g}$ προϊόντος), αριθμός επαναλήψεων (n), τυπική απόκλιση (sd), ελάχιστη και μέγιστη καταγεγραμμένη τιμή συγκέντρωσης (min και max) και τυπικό σφάλμα (se) της κάθε δραστικής για κάθε μεταποίηση, κατά τη 5^η ημέρα μετά τον ψεκασμό.

Processing	Active_Ingredient	n	mean	sd	min	max	se	
1	fresh	deltamethrin	3	0.095	0.029	0.073	0.128	0.01670
2	washed	deltamethrin	3	0.077	0.028	0.056	0.109	0.01620
3	pasteurized	deltamethrin	3	0.090	0.016	0.071	0.100	0.00924
4	jam	deltamethrin	3	0.054	0.024	0.026	0.069	0.01390
5	canned	deltamethrin	3	0.037	0.016	0.022	0.054	0.00924
6	chl-washed	deltamethrin	3	0.143	0.023	0.119	0.164	0.01330
7	blanched	deltamethrin	3	0.135	0.005	0.130	0.140	0.00289
8	dried	deltamethrin	3	0.425	0.065	0.355	0.482	0.03750
9	fresh	myclobutanil	3	0.835	0.115	0.710	0.937	0.06640
10	washed	myclobutanil	3	0.617	0.039	0.580	0.657	0.02250
11	pasteurized	myclobutanil	3	0.768	0.043	0.720	0.800	0.02480
12	jam	myclobutanil	3	0.452	0.032	0.415	0.474	0.01850
13	canned	myclobutanil	3	0.507	0.073	0.435	0.581	0.04210

14	chl-washed	myclobutanil	3	0.684	0.109	0.559	0.757	0.06290
15	blanched	myclobutanil	3	0.331	0.073	0.247	0.375	0.04210
16	dried	myclobutanil	3	1.269	0.191	1.128	1.486	0.11000
17	fresh	trifloxystrobin	3	1.469	0.154	1.297	1.595	0.08890
18	washed	trifloxystrobin	3	0.968	0.071	0.887	1.021	0.04100
19	pasteurized	trifloxystrobin	3	1.345	0.184	1.175	1.541	0.10600
20	jam	trifloxystrobin	3	0.753	0.083	0.660	0.821	0.04790
21	canned	trifloxystrobin	3	0.746	0.129	0.643	0.891	0.07450
22	chl-washed	trifloxystrobin	3	1.006	0.184	0.797	1.143	0.10600
23	blanched	trifloxystrobin	3	0.857	0.121	0.731	0.972	0.06990
24	dried	trifloxystrobin	3	2.193	0.023	2.172	2.218	0.01330

Πίνακας 3.3 Ανάλυση διασποράς (ANOVA) και post-hoc τεστ για το παράγοντα «μεταποίηση (Processing)», για σύγκριση και έλεγχο των διαφορών ανάμεσα στις μεταποιήσεις κατά τη 5η ημέρα από τον ψεκασμό, σε επίπεδο σημαντικότητας $p=0.05$ (Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1). Τα αποτελέσματα του post-hoc τεστ έχουν υπολογιστεί κατά μέσο όρο για το επίπεδο «Δραστικές ουσίες (Active Ingredient)» και έχει γίνει διόρθωση του p value για τη σύγκριση των 8 στοιχείων του παράγοντα «μεταποίηση», με βάση τη μέθοδο Tukey .

Anova Table (Type II tests)

Response: Concentration

	Sum Sq	Df	F value	Pr(>F)
Processing	5.4120	7	84.574	< 2.2e-16 ***
Active_Ingredient	12.8745	2	704.178	< 2.2e-16 ***
Processing:Active_Ingredient	1.7244	14	13.474	3.818e-12 ***
Residuals	0.4388	48		

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Post Hoc Comparisons

Processing contrasts	estimate	SE	df	t.ratio	p.value
blanched - canned	0.0110	0.0451	48	0.244	1.0000
blanched - chl-washed	-0.1699	0.0451	48	-3.769	0.0098
blanched - dried	-0.8546	0.0451	48	-18.960	<.0001
blanched - fresh	-0.3586	0.0451	48	-7.955	<.0001
blanched - jam	0.0216	0.0451	48	0.478	0.9997
blanched - pasteurized	-0.2933	0.0451	48	-6.508	<.0001

blanched - washed	-0.1129	0.0451	48	-2.505	0.2183
canned - chl-washed	-0.1809	0.0451	48	-4.013	0.0048
canned - dried	-0.8656	0.0451	48	-19.204	<.0001
canned - fresh	-0.3696	0.0451	48	-8.199	<.0001
canned - jam	0.0106	0.0451	48	0.234	1.0000
canned - pasteurized	-0.3043	0.0451	48	-6.752	<.0001
canned - washed	-0.1239	0.0451	48	-2.749	0.1331
chl-washed - dried	-0.6847	0.0451	48	-15.191	<.0001
chl-washed - fresh	-0.1887	0.0451	48	-4.186	0.0028
chl-washed - jam	0.1914	0.0451	48	4.247	0.0023
chl-washed - pasteurized	-0.1235	0.0451	48	-2.739	0.1358
chl-washed - washed	0.0570	0.0451	48	1.264	0.9073
dried - fresh	0.4960	0.0451	48	11.005	<.0001
dried - jam	0.8761	0.0451	48	19.438	<.0001
dried - pasteurized	0.5612	0.0451	48	12.452	<.0001
dried - washed	0.7417	0.0451	48	16.455	<.0001
fresh - jam	0.3801	0.0451	48	8.433	<.0001
fresh - pasteurized	0.0652	0.0451	48	1.447	0.8305
fresh - washed	0.2457	0.0451	48	5.451	<.0001
jam - pasteurized	-0.3149	0.0451	48	-6.986	<.0001
jam - washed	-0.1344	0.0451	48	-2.983	0.0785
pasteurized - washed	0.1804	0.0451	48	4.004	0.0049



Διάγραμμα 3.1. Απεικόνιση της συγκέντρωσης (σε ppm, άξονας y) των τριών δραστικών (με χρώματα) για τη κάθε μεταποίηση (άξονας x).

Για τη αξιολόγηση της μείωσης των υπολειμμάτων εξαιτίας των μεταποιήσεων, αρκεί να συγκριθούν οι συγκεντρώσεις του νωπού (fresh) δαμάσκηνο με το πλυμένο δαμάσκηνο (washed), τη μαρμελάδα δαμάσκηνο (jam), τη κομπόστα (canned), το αποξηραμένο δαμάσκηνο (dried) και τις επιμέρους μεταποιήσεις πλύσης με διάλυμα χλωρίνης (chl-washed), παστερίωσης (pasteurized) και ζεματίσματος (blanched). Οι συγκεντρώσεις των τριών δραστικών στο νωπό δαμάσκηνο διαφέρουν σημαντικά από αυτές όλων των μεταποιήσεων (όπου $p < 0.001$ (***) για όλες τις μεταποιήσεις, εκτός από τη πλύση με διάλυμα χλωρίνης όπου $p = 0,002$ (**)), με τις απώλειες που επιφέρει η κάθε μία να καταγράφονται στο Κεφάλαιο 3.3.2. Πρακτικά, αυτό σημαίνει ότι οποιαδήποτε μεταποίηση που πραγματοποιείται στο δαμάσκηνο μετά τη συγκομιδή, θα επιφέρει μείωση στα εναπομείναντα από τη καλλιέργεια υπολείμματα και επομένως όφελος και ασφάλεια για τον καταναλωτή. Στη αλυσίδα παραγωγής μαρμελάδας, το στάδιο του πλυσίματος και του μαγειρέματος (μαρμελάδα, τελικό προϊόν), δεν διαφέρουν μεταξύ τους δηλαδή έχουν σχετικά όμοια επίδραση στη μείωση υπολειμμάτων. Στη αλυσίδα παραγωγής κομπόστας, το στάδιο του πλυσίματος και της κομπόστας επίσης δεν διαφέρουν (μειώνουν τις συγκεντρώσεις υπολειμμάτων κατά τον ίδιο τρόπο), ενώ στη αλυσίδα της αποξήρανσης, η επίδραση της πλύσης με διάλυμα χλωρίνης και η επίδραση του blanching στα υπολείμματα, διαφέρουν σημαντικά από το στάδιο της ξήρανσης, δηλαδή το αποτέλεσμα της ξήρανσης είναι σημαντικά διαφορετικό για κάποια/ες δ.ο., από το αποτέλεσμα των δυο προηγούμενων σταδίων μεταποίησης. Οι μεταποιήσεις μεταβάλλουν σημαντικά τις συγκεντρώσεις και συμβάλλουν στη μείωση τους, η οποία είναι είτε μεγάλη είτε μικρή (αναλύεται στο Κεφάλαιο 3.3.2), ή σε εξαιρετικές περιπτώσεις στη αύξησή τους.

3.3.1 Απώλεια λόγω μεταποίησης

Στους Πίνακες 3.4-3.6, καταγράφονται τα ποσοστά απώλειας υπολειμμάτων myclobutanil, trifloxystrobin και deltamethrin για τις διάφορες μεταποιήσεις κατά τη 5^η μέρα από τον ψεκασμό. Για τη αλυσίδα παραγωγής μαρμελάδας, προκύπτει απώλεια της τάξης του 50,00%, 53,3% και 48,85%, για τις δραστικές myclobutanil, trifloxystrobin και deltamethrin αντίστοιχα, σε σχέση με το νωπό δαμάσκηνο. Από τη αλυσίδα παραγωγής κομπόστας, η απώλεια από τα υπολείμματα των myclobutanil, trifloxystrobin και deltamethrin είναι 41,66%, 58,8% και 61,23%, αντίστοιχα σε σχέση με τις συγκεντρώσεις του νωπού δαμάσκηνο. Το πλύσιμο ως μεμονωμένη ενέργεια, επιφέρει απώλεια 25,08%, 33,93% και 13,99% και η παστερίωση 7,24%, 8,55% και 2,44% απώλεια των δραστικών myclobutanil, trifloxystrobin και deltamethrin αντίστοιχα. Η αλυσίδα παραγωγής αποξηραμένων δαμάσκηνων, μείωσε τα υπολείμματα των myclobutanil, trifloxystrobin και deltamethrin κατά 69, 69,81 και 5,88%,

αντίστοιχα, σε σχέση με το νωπό προϊόν. Το πλύσιμο με χλωρίνη μεμονωμένα, επέφερε απώλειες της τάξης του 18,16% και 31,89% για τις ουσίες myclobutanil και trifloxystrobin σε σχέση με το νωπό προϊόν. Το blanching σε συνδυασμό με πλύση σε χλωρίνη, μείωσε τα υπολείμματα των myclobutanil και trifloxystrobin κατά 60,61 και 41,67%. Για τη αποξήρανση των δαμάσκημων, το στάδιο του πλυσίματος με διάλυμα χλωρίνης, είχε ως αποτέλεσμα αυξημένα σήματα στο χρωματογράφημα για τη δραστική deltamethrin, ίσως εξαιτίας της αλληλεπίδρασης με το υποχλωριώδες νάτριο, ή άλλων επιδράσεων κατά τη χρωματογραφική ανάλυση (αφορά τον ανιχνευτή). Σημειώνεται ότι η αποξήρανση προκάλεσε μείωση του υδατικού περιεχομένου κατά περίπου 80% από τη αρχική υγρασία του νωπού δαμάσκημου (η οποία ήταν κατά μέσο όρο 82% για τα δαμάσκηνα Stanley), δηλαδή η μέση τιμή υγρασίας στα αποξηραμένα δαμάσκηνα είναι περίπου 16,4% w/w.

Για τη δραστική myclobutanil, η διαδικασία παραγωγής μαρμελάδας, η οποία περιλαμβάνει πλύσιμο και βράσιμο με προσθήκη νερού, ζάχαρης, πηκτίνης και κιτρικού οξέος, βρέθηκε ότι επιφέρει 50% μείωση της αρχικής συγκέντρωσης της δραστικής σε σχέση με το νωπό προϊόν. Το πλύσιμο μόνο προσέδωσε στη αλυσίδα παραγωγής μαρμελάδας το 50,16% της απώλειας (ποσοστό επί του ποσοστού) και το υπόλοιπο αποδίδεται στο βράσιμο. Ομοίως η διαδικασία παραγωγής κομπόστας, η οποία περιλαμβάνει πλύσιμο, ελαφρύ βράσιμο με προσθήκη νερού και ζάχαρης και παστερίωση, προκάλεσε 41,66% μείωση της αρχικής συγκέντρωσης του νωπού δαμάσκημου, με το πλύσιμο να συνιστά το 60,2% αυτής της απώλειας και η παστερίωση να συνιστά το 17,37% της απώλειας και το υπόλοιπο να αποδίδεται στη θερμική επεξεργασία. Η διαδικασία παραγωγής αποξηραμένων δαμάσκημων που συνολικά μείωσε τη συγκέντρωση του myclobutanil κατά 69%, περιλαμβάνει πλύσιμο σε διάλυμα χλωρίνης, blanching και ξήρανση, με το πρώτο να συνεισφέρει το 26,08% της απώλειας από τη όλη διαδικασία αποξήρανσης, ο συνδυασμός πλύσης με χλωρίνη και blanching να συνεισφέρει το 87,84% (ήτοι 61,8% απώλεια από το blanching μόνο) και η ξήρανση αυτή καθ' αυτή να συνιστά το 12,16% της ολικής απώλειας από τη αλυσίδα παραγωγής αποξηραμένων δαμάσκημων (ποσοστά επί ποσοστών).

Για τη δραστική trifloxystrobin, η διαδικασία παραγωγής μαρμελάδας, η οποία περιλαμβάνει πλύσιμο και βράσιμο με προσθήκη νερού, ζάχαρης, πηκτίνης και κιτρικού οξέος, βρέθηκε ότι επιφέρει 53,06% μείωση της αρχικής συγκέντρωσής της (του νωπού δαμάσκημου). Το πλύσιμο μόνο προσέδωσε στη αλυσίδα παραγωγής μαρμελάδας το 63, 88% της απώλειας, (ποσοστό επί του ποσοστού). Ομοίως η διαδικασία παραγωγής κομπόστας, η οποία περιλαμβάνει πλύσιμο, ελαφρύ βράσιμο με προσθήκη νερού και ζάχαρης και

παστερίωση, προκάλεσε 51,58% μείωση της αρχικής συγκέντρωσης του νωπού δαμάσκηνου, με το πλύσιμο να συνιστά το 65,79% αυτής της απώλειας και η παστερίωση να συνιστά το 16,58% της απώλειας. Η διαδικασία παραγωγής αποξηραμένων δαμάσκημων που συνολικά μείωσε τη συγκέντρωση του trifloxystrobin κατά 69,81%, περιλαμβάνει πλύσιμο σε διάλυμα χλωρίνης, blanching και ξήρανση, με το πρώτο να συνεισφέρει το 45,68% της ολικής απώλειας από τη διαδικασία αποξήρανσης, ο συνδυασμός πλύσης με χλωρίνη και blanching να συνεισφέρει το 59,69% της όλης διαδικασίας (ήτοι 14,01% απώλεια από το blanching μόνο) και η ξήρανση αυτή καθ' αυτή να συνιστά το 40,31% της ολικής μείωσης της δραστηκής από τη διαδικασία αποξήρανσης (ποσοστά επί ποσοστών).

Για τη δραστηκή deltamethrin, η διαδικασία παραγωγής μαρμελάδας, βρέθηκε ότι επιφέρει 48,85% μείωση της αρχικής συγκέντρωσής της στο νωπό δαμάσκηνο. Το πλύσιμο μόνο προσέδωσε στη αλυσίδα παραγωγής μαρμελάδας το 28,64% της απώλειας. Ομοίως η διαδικασία παραγωγής κομπόστας, η οποία περιλαμβάνει πλύσιμο, ελαφρύ βράσιμο με προσθήκη νερού και ζάχαρης και παστερίωση, προκάλεσε 61,23% μείωση της αρχικής συγκέντρωσης του νωπού δαμάσκηνου, με το πλύσιμο να συνιστά το 22,85% αυτής της απώλειας και η παστερίωση να συνιστά το 3,98% της απώλειας. Η διαδικασία παραγωγής αποξηραμένων δαμάσκημων που συνολικά μείωσε τη συγκέντρωση του deltamethrin κατά μόλις 5,88% σε σχέση με το νωπό. Το blanching ως διαδικασία μεταποίησης μόνη της μειώνει τα υπολείμματα του deltamethrin και τελικά προκύπτει μείωση των υπολειμμάτων στη όλη διαδικασία αποξήρανσης και σε σχέση με το νωπό (εξ' ου και το μικρό ποσοστό μείωσης 5,88%, κατά το τέλος όλης της διαδικασίας αποξήρανσης).

Τη μεγαλύτερη μείωση των συγκεντρώσεων των δραστηκών myclobutanil και trifloxystrobin, στη αλυσίδα παραγωγής μαρμελάδας και κομπόστας, επέφερε το πλύσιμο, ενώ για τη δραστηκή deltamethrin το πλύσιμο δεν επέφερε σημαντικά ποσοστά μείωσης, εξαιτίας της χαμηλής διαλυτότητας της ουσίας στο νερό. Μεγαλύτερη μείωση της δραστηκής deltamethrin μπορεί να επιφέρει η θερμική επεξεργασία (ξήρανση), με τον συντελεστή Henry για το συγκεκριμένο πυρεθρινοειδές να είναι μεγαλύτερος από ότι στις περισσότερες πυρεθρίνες και πυρεθρινοειδή και επομένως να πτητικοποιείται ευκολότερα (Todd et al., 2003). Στη αλυσίδα παραγωγής αποξηραμένων δαμάσκημων, η μείωση των υπολειμμάτων myclobutanil, οφείλεται κατά κύριο λόγο στο στάδιο του πλυσίματος με διάλυμα χλωρίνης και έπειτα στο blanching, αφού το myclobutanil χαρακτηρίζεται από υψηλή υδατοδιαλυτότητα, ενώ για τη δραστηκή trifloxystrobin, το πλύσιμο, το blanching και η ξήρανση, συνεισέφεραν

εξίσου στη μείωση της, καθότι το trifloxystrobin χαρακτηρίζεται από μέτρια υδατοδιαλυτότητα και μέτρια ικανότητα πτητικοποίησης σε σχέση με τις άλλες δυο δραστικές.

5η Μέρα	MYCLOBUTANIL						Μ.Ο. Απώλειας(%)
	Επανάληψεις	μγ σε νοπό	μγ σε μεταποιημένο	Διαφορά (μγ)	%Απώλεια		
Μαρμελάδα	A'	284,89	155,43	129,45	45,44	50,00	
	B'	339,91	155,51	184,40	54,25		
	C'	325,21	161,59	163,62	50,31		
Κομπόστα	A'	191,03	119,91	71,12	37,23	41,66	
	B'	230,89	113,67	117,22	50,77		
	C'	204,95	129,17	75,78	36,97		
Πλωμμένα	A'	427,92	369,20	58,71	13,72	25,08	
	B'	508,08	314,31	193,77	38,14		
	C'	475,45	364,33	111,12	23,37		
Παστεριωμένα	A'	148,85	150,87	-2,02	-1,36	7,24	
	B'	297,96	254,37	43,58	14,63		
	C'	244,73	224,06	20,68	8,45		
Πλώση με γλωρίνη	A'	197,17	155,21	41,96	21,28	18,16	
	B'	269,69	211,86	57,83	21,44		
	C'	229,39	202,42	26,97	11,76		
Μπλανσαρισμένα /ξηματισμένα	A'	208,67	72,56	136,11	65,23	60,61	
	B'	243,54	96,45	147,09	60,40		
	C'	239,08	104,68	134,39	56,21		
Αποξηραμένα	A'	172,85	65,54	107,31	62,08	69,00	
	B'	222,82	57,25	165,58	74,31		
	C'	219,40	64,49	154,91	70,61		

Πίνακας 3.4 Υπολογισμός της %απώλειας της δραστικής myclobutanil για κάθε μεταποίηση. (μγ=ποσότητα δραστικής στο βάρος δείγματος, υπολογίστηκε ως το γινόμενο του βάρους δείγματος (g) επί τη συγκέντρωση της δραστικής (μγ/g)).

5η Μέρα	TRIFLOXYSSTROBIN						Μ.Ο. Απώλειες(%)
	Επανάληψεις	μγ σε νοπό	μγ σε μεταποιημένο	Διαφορά (μγ)	%Απώλεια		
Μαρμελάδα	A'	520,55	246,79	273,76	52,59	53,06	
	B'	549,02	272,57	276,45	50,35		
	C'	604,80	264,62	340,17	56,25		
Κομπόστα	A'	349,05	177,33	171,71	49,20	51,58	
	B'	372,93	158,42	214,51	57,52		
	C'	381,14	198,07	183,07	48,03		
Πλωμένα	A'	781,90	534,72	247,18	31,61	33,93	
	B'	820,65	540,14	280,51	34,18		
	C'	884,19	565,90	318,30	36,00		
Παστεριωμένα	A'	271,98	246,38	25,61	9,42	8,55	
	B'	481,26	419,44	61,83	12,85		
	C'	455,13	439,76	15,37	3,38		
Πλύση με χλωρίνη	A'	360,27	221,24	139,02	38,59	31,89	
	B'	435,61	310,33	125,28	28,76		
	C'	426,59	305,76	120,82	28,32		
Μπλανσαρισμένα /ζεματισμένα	A'	381,28	214,97	166,32	43,62	41,67	
	B'	393,37	252,49	140,88	35,81		
	C'	444,61	241,99	202,61	45,57		
Αποξηραμένα	A'	315,83	96,48	219,35	69,45	69,81	
	B'	359,91	110,24	249,67	69,37		
	C'	408,01	119,87	288,14	70,62		

Πίνακας 3.5 Υπολογισμός της %απώλειας της δραστικής trifloxystrobin για κάθε μεταποίηση. (μγ=ποσότητα δραστικής στο βάρος δείγματος, υπολογίστηκε ως το γινόμενο του βάρους δείγματος (g) επί τη συγκέντρωση της δραστικής (μγ/g)).

5η Μέρα	DELTAMETHIRIN						Μ.Ο. Απώλειας(%)
	Επανάληψεις	μγ σε νερό	μγ σε μεταποιημένο	Διαφορά (μγ)	%Απώλεια		
Μαρμελάδα	A'	29,11	9,64	19,47	66,88	48,85	
	B'	46,27	21,96	24,31	52,53		
	C'	32,11	23,40	8,71	27,13		
Κομπόστα	A'	19,52	6,10	13,42	68,74	61,23	
	B'	31,43	8,17	23,27	74,02		
	C'	20,23	11,95	8,28	40,93		
Πλωμένα	A'	43,73	33,87	9,86	22,55	13,99	
	B'	69,17	36,02	33,14	47,92		
	C'	46,94	60,32	-13,37	-28,49		
Παστεριωμένα	A'	15,21	14,91	0,30	1,98	2,44	
	B'	40,56	31,03	9,53	23,49		
	C'	24,16	28,54	-4,38	-18,13		
Πλύση με γλωρίνη	A'	20,15	33,03	-12,88	-63,92	-54,81 *	
	B'	36,71	47,30	-10,59	-28,83		
	C'	22,65	38,88	-16,24	-71,69		
Μπλανσαρισμένα /ζεματισμένα	A'	21,32	38,24	-16,92	-79,34	-50,29 *	
	B'	33,15	35,39	-2,24	-6,74		
	C'	23,60	38,90	-15,29	-64,80		
Αποξηραμένα	A'	17,66	21,26	-3,59	-20,35	5,88	
	B'	30,33	22,28	8,05	26,55		
	C'	21,66	19,18	2,48	11,44		

Πίνακας 3.6 Υπολογισμός της %απώλειας της δραστικής deltamethrin για κάθε μεταποίηση. (μγ=ποσότητα δραστικής στο βάρος δείγματος, υπολογίστηκε ως το γινόμενο του βάρους δείγματος (g) επί τη συγκέντρωση της δραστικής (μγ/g)). (*οι τιμές δεν αντιστοιχούν σε αύξηση αντιστοιχούν των συγκεντρώσεων αλλά σε άλλες αλληλεπιδράσεις στον χρωματογραφικό ανιχνευτή.)

3.3.2 Κατανομή σε στερεό και σιρόπι κομπόστας

Κατά τη παραγωγή κομπόστας η ποσότητα των δραστικών που παρευρίσκονται στον καρπό, διαμερίζονται, με αποτέλεσμα η δραστική ουσία που παραμένει και δεν έχει διασπαστεί, να ανιχνεύεται στο στερεό μέρος της κομπόστας αλλά και στο σιρόπι. Στον Πίνακα 3.7 φαίνεται η κατανομή των τριών δραστικών στο στερεό μέρος της κομπόστας και στο σιρόπι. Συγκεκριμένα, τα εναπομείναντα υπολείμματα του myclobutanil στη κομπόστα, ανήκαν κατά το 78,2% στο στερεό μέρος της κομπόστας, ενώ το υπόλοιπο 21,8% μεταφέρθηκε στο σιρόπι. Αντίστοιχα, το ποσοστό των υπολειμμάτων trifloxystrobin στο στερεό και στο σιρόπι ήταν 83,5% και 16,5% αντίστοιχα, ενώ τα υπολείμματα deltamethrin παρέμειναν σχεδόν εξ' ολοκλήρου στο στερεό κομμάτι, με μόλις 6,3% περιεκτικότητα στο σιρόπι. Αυτό συμβαίνει διότι η ουσία deltamethrin είναι λιπόφιλη, με πολύ μικρή υδατοδιαλυτότητα επομένως εμφανίζει δυσκολία στη μετακίνηση από το φρούτο της κομπόστας στο σιρόπι. Αντιθέτως, το πιο υδατοδιαλυτό δραστικό συστατικό (myclobutanil), μετακινείται πιο εύκολα στη υδατική φάση της κομπόστας (σιρόπι) και αυτό φαίνεται από τη σύγκριση της περιεκτικότητας της κάθε δραστικής στο σιρόπι.

Πίνακας 3.7 Κατανομή των τριών δραστικών σε σιρόπι και στερεό/φρούτο κομπόστας, όπου W=βάρος εκάστοτε δείγματος (κομπόστας ή σιροπιού, g), C=συγκέντρωση δ.ο. (μg/g).

Myclobutanil					
	μg σε σιρόπι (W*C)	μg σε στερεό (W*C)	μg σε σιρόπι + στερεό (W*C)	περιεκ/τα στο σιρόπι (%w/w)	περιεκ/τα στο στερεό (%w/w)
A'	33,4	119,9	153,3	21,8	78,2
B'	30,7	113,7	144,3	21,2	78,8
C'	37,1	129,2	166,2	22,3	77,7
M.O.	33,7	120,9	154,6	21,8	78,2

Trifloxystrobin					
	μg σε σιρόπι (W*C)	μg σε στερεό (W*C)	μg σε σιρόπι + στερεό (W*C)	περιεκ/τα στο σιρόπι (%w/w)	περιεκ/τα στο στερεό (%w/w)
A'	28,6	177,3	206,0	13,9	86,1
B'	38,1	158,4	196,6	19,4	80,6
C'	37,9	198,1	236,0	16,1	83,9
M.O.	34,9	177,9	212,8	16,5	83,5

Deltamethrin					
	μg σε σιρόπι (W*C)	μg σε στερεό (W*C)	μg σε σιρόπι + στερεό (W*C)	περιεκ/τα στο σιρόπι (%w/w)	περιεκ/τα στο στερεό (%w/w)
A'	0,2	6,1	6,3	3,6	96,4
B'	1,2	8,2	9,4	12,7	87,3
C'	0,3	11,9	12,3	2,5	97,5
M.O.	0,6	8,7	9,3	6,3	93,8

3.3.3 Συντελεστής μεταποίησης (PF)

Στις μελέτες υπολειμμάτων σε μεταποιημένα προϊόντα υπολογίζεται ο συντελεστής μεταποίησης PF (Processing Factor), για τον οποίο ισχύει:

$$PF = \frac{C_{processed\ commodity}}{C_{raw\ commodity}}$$

Στη παραπάνω σχέση, ο αριθμητής εκφράζει τη συγκέντρωση υπολειμμάτων στο μεταποιημένο προϊόν και ο παρονομαστής τη συγκέντρωση υπολειμμάτων στο νωπό. Όταν $PF < 1$ υποδεικνύεται μείωση της συγκέντρωσης υπολειμμάτων εξαιτίας της μεταποίησης (reduction factor), ενώ όταν $PF > 1$ η συγκέντρωση του μεταποιημένου προϊόντος υπερβαίνει αυτή του νωπού (concentration factor) (Jankowska et al., 2019). Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 3.8, όλες οι μεταποιήσεις αποτελούν παράγοντα μείωσης της συγκέντρωσης της κάθε δραστικής, ενώ για τη αποξήρανση ισχύει $PF > 1$ για όλες τις δραστικές καθώς οι συγκεντρώσεις τους στα μεταποιημένα είναι μεγαλύτερες από αυτές στα νωπά. Ωστόσο, $PF > 1$ δεν σημαίνει αύξηση της ποσότητας δ.ο. μετά τη αποξήρανση, καθώς τονίζεται ότι κατά τη αποξήρανση χάνεται περίπου το 80% του συνολικού υδατικού περιεχομένου του καρπού, επομένως το βάρος του τελικού προϊόντος μικραίνει. Συνεπώς η συγκέντρωση που καταγράφεται κατά τη εκχύλιση 5g αποξηραμένου δείγματος δεν ισοδυναμεί με τη συγκέντρωση 5g νωπού δαμάσκηνο, αλλά αντιστοιχεί σε συγκέντρωση περισσότερων γραμμαρίων νωπού προϊόντος, (5g αποξηραμένου προϊόντος είναι περίπου ένας καρπός και μισός, ενώ 5g νωπού δαμάσκηνο είναι λιγότερο από μισό δαμάσκηνο και αυτό εξαιτίας της μικρής επιφάνειας και βάρους των αποξηραμένων). Για τον λόγο αυτό συνιστάται η μελέτη των Πινάκων 3.4-3.6 για τη πραγματική μείωση υπολειμμάτων εξαιτίας της αποξήρανσης.

Πίνακας 3.8 Συντελεστής μεταποίησης (PF) για κάθε μεταποίηση, κατά τη 5^η μέρα από τον ψεκάσμό, όπου $PF=C_{\text{processed}}/C_{\text{raw}}$.

Processing	Myclobutanil			Trifloxystrobin			Deltamethrin		
	C raw	C processed	PF	C raw	C processed	PF	C raw	C processed	PF
Jam	0,835	0,453	0,543	1,469	0,752	0,512	0,095	0,054	0,569
Canned	0,835	0,507	0,607	1,469	0,746	0,508	0,095	0,037	0,390
Washed	0,835	0,617	0,739	1,469	0,968	0,659	0,095	0,077	0,811
Pasteurized	0,835	0,768	0,920	1,469	1,345	0,916	0,095	0,090	0,948
Chl-washed	0,835	0,684	0,819	1,469	1,006	0,685	0,095	0,143	-
Blanched	0,835	0,331	0,396	1,469	0,857	0,584	0,095	0,135	-
Dried	0,835	1,269	1,520	1,469	2,193	1,493	0,095	0,425	4,476

Οι συντελεστές μεταποίησης για τον κάθε συνδυασμό μεταποίησης και δραστικής ουσίας είναι άμεση απόρροια των φυσικοχημικών ιδιοτήτων της κάθε ουσίας και της επίδρασης της μεταποίησης σε αυτή. Όσον αφορά το πλύσιμο, ο μεγαλύτερος συντελεστής ($PF=0,81$) αντιστοιχεί στο deltamethrin και δείχνει ότι ως ελάχιστα υδατοδιαλυτή ουσία, απομακρύνθηκε ελάχιστα, ενώ η ποσότητα που απομακρύνθηκε οφείλεται κυρίως στη ταυτόχρονη απομάκρυνση της σκόνης. Ο μέτριος συντελεστή πλύσης $PF=0,74$ της διασυστηματικής δ.ο. myclobutanil, δικαιολογείται από το γεγονός ότι ποσοστό της ουσίας έχει εισχωρήσει στα ενδότερα στρώματα, ενώ το διελασματικό trifloxystrobin με μεγαλύτερη ικανότητα υδατοδιάλυσης έχει τον μικρότερο από τους τρεις συντελεστές, $PF=0,659$, δηλαδή απομακρύνθηκε αποτελεσματικότερα από τις άλλες δ.ο. . Η συνολική διαδικασία παραγωγής μαρμελάδας είχε πολύ σημαντική επίδραση στη μείωση των υπολειμμάτων και για τις τρεις δ.ο. ($0,51 < PF < 0,57$), ενώ ο συντελεστής μεταποίησης της κομπόστας ήταν μεγαλύτερος στη δ.ο. myclobutanil ($PF=0,61$) απ' ότι στο trifloxystrobin και deltamethrin αντίστοιχα ($PF=0,51$ και $PF=0,39$ αντίστοιχα). Τέλος, η παραγωγή αποξηραμένων δαμάσκημων οδήγησε σε συντελεστές μεταποίησης $PF > 1$ και για τις τρεις δραστικές, ενώ όπως θα αναφερθεί και στο Κεφάλαιο 4., το αποξηραμένο δαμάσκηνο συνηθίζεται να έχει συντελεστές μεταποίησης $3 < PF < 5$ (ανάλογα με τη δ.ο.). Όπως προαναφέρθηκε, $PF > 1$ δεν σημαίνει αύξηση της ποσότητας της ψεκασμένης ουσίας στον καρπό μετά τη αποξήρανση, παρά αυξημένη συγκέντρωση που προκύπτει από τη εκχύλιση μεγαλύτερης ψεκασμένης επιφάνειας (αποξηραμένων) καρπών ανά g ιστού (5g αποξηραμένου προϊόντος περιλαμβάνουν μεγαλύτερη ψεκασμένη επιφάνεια απ' ότι 5g νωπού προϊόντος).

3.4 Υπολείμματα στις 0-15 ημέρες

Στον Πίνακα 3.9, τα παραμένοντα υπολείμματα για κάθε μέρα εκφράζονται ως μέση συγκέντρωση (μg/g) από τρεις επαναλήψεις, ενώ παρατίθενται και οι σχετικές τυπικές αποκλίσεις (%RSD) των μετρήσεων. Τα υψηλά ποσοστά RSD για τη δ.ο. deltamethrin, τόσο στις μετρήσεις των 0-15 ημερών, όσο και στη εξέταση των μεταποιημένων δειγμάτων, οφείλονται στο γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις της ουσίας στα δείγματα είναι πολύ χαμηλότερες από αυτές των άλλων δραστικών ουσιών (μεταξύ 0,03-0,4 μg/g), επομένως η σφαίρα του σφάλματος και της αβεβαιότητας για τη συγκεκριμένη δραστική είναι πολύ μεγαλύτερη από τις άλλες. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις σε ορισμένες ημέρες μετά τη ημέρα ψεκασμού (ημέρα 0) δικαιολογούνται από τη τυχαία δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε, ενώ αξίζει να σημειωθεί ότι ο καρπός του δαμάσκηνου δεν αυξάνει μετά τη περίοδο ψεκασμού (κατά το ψεκασμό βρισκόταν ήδη στη φάση πλήρους ωρίμανσης), παρά μειώθηκε σε βάρος εξαιτίας της υπερωρίμανσης (υδατική απώλεια), αιτιολογώντας εν μέρει τις αυξημένες συγκεντρώσεις σε μια τυχαία δειγματοληψία.

Πίνακας 3.9 Υπολείμματα myclobutanil, trifloxystrobin και deltamethrin σε δαμάσκηνο Stanley τη 2^η, 5^η, 7^η, 10^η και 15^η ημέρα από τον ψεκασμό (0 ημέρα). (*Μέσες τιμές συγκέντρωσης για τη κάθε δ.ο. στο νωπό από τρεις επαναλήψεις).

Ημέρες	Myclobutanil		Trifloxystrobin		Deltamethrin	
	μg/g*	%RSD	μg/g*	%RSD	μg/g*	%RSD
0	1,350	5.78	2,442	16.89	0,178	11.69
2	1,403	7.74	2,212	5.76	0,166	3.91
5	1,428	8.03	2,202	11.09	0,177	21.30
7	1,537	29.12	2,190	32.22	0,214	24.51
10	1,148	4.71	2,034	5.42	0,147	14.20
15	0,868	2,44	1,669	1.70	0,131	3.79

3.5 Αποτελέσματα για τη επίδραση υποστρώματος (Matrix Effect)

Η επίδραση υποστρώματος ή matrix effect (ME), είναι πρακτικά το φαινόμενο κατά το οποίο το ύψος της καμπυλών που καταγράφονται στο χρωματογράφο από τη ανίχνευση, δεν αντιστοιχούν στη πραγματική ποσότητα των δ.ο., καθ' ότι τα σήματα είναι επηυξημένα από τα συστατικά του υποστρώματος (ενίσχυση, θετικό ME) ή κατεσταλμένα από τα συστατικά του υποστρώματος (καταστολή, αρνητικό ME). Μικρή επίδραση υποστρώματος (ME%) θεωρούνται οι τιμές από -20% ως 0% (για καταστολή ή αρνητικό ME) και μεταξύ 0% ως 20% (για ενίσχυση ή θετικό ME), μεσαία επίδραση θεωρείται το εύρος -50% ως -20% (αρνητικό ME) και 20% ως 50% (θετικό ME), ενώ μεγάλη επίδραση υποστρώματος θεωρούνται οι τιμές κάτω από -50% για αρνητική επίδραση (καταστολή σήματος) και πάνω από 50% για θετική επίδραση υποστρώματος (ενίσχυση σήματος) (Varela-Martínez et al., 2019). Η παρούσα ανάλυση έδειξε ότι η επίδραση υποστρώματος νωπού, μαρμελάδας και κομπόστας στα σήματα των τριών δραστικών ουσιών προκαλεί ελάχιστη ενίσχυση (<20% θετικό ME), οπότε και δεν λαμβάνεται υπόψη στον υπολογισμό των συγκεντρώσεων.

3.6 Αποτελέσματα για τη εκτίμηση κινδύνου (Risk Assessment)

Για τη αξιολόγηση του κινδύνου από μακροχρόνια και βραχυχρόνια διατροφική έκθεση των καταναλωτών σε κάθε δραστική ουσία και τρόφιμο, αναπτύχθηκε από τη EFSA το υπολογιστικό μοντέλο «PRIMO» (Pesticide Residue Intake Model), με τελευταία έκδοση (3.1) το 2018, (EFSA, 2013). Η εκτίμηση κινδύνου για μακροχρόνια κατανάλωση, βασίζεται σε τιμές κατανάλωσης όλων των διαθέσιμων εδώδιμων γεωργικών προϊόντων, σε τιμές βάρους για όλες τις ηλικιακές ομάδες σε εθνικό επίπεδο που παρέχονται από τα Κράτη-Μέλη, στις τιμές MRL, ADI, για κάθε συνδυασμό δραστικής ουσίας και τροφίμου, υπολογίζει και λαμβάνει υπόψη τη παράμετρο IEDI (International Estimated Daily Intake (mg/kg σωματικού βάρους/ημέρα)), TMDI (Theoretical Maximum Daily Intake), NEDI (National Estimated Daily Intake) και παρέχει διεθνώς αποδεκτές μεθόδους εκτίμησης της έκθεσης (exposure, μg/kg b.w./day) για κάθε ηλικιακή ομάδα (EFSA, 2013). Για τη εκτίμηση κινδύνου από βραχυχρόνια (οξεία) κατανάλωση, το μοντέλο βασίζεται στις τιμές ARfD, ADI, HR_{raw} (highest residue in raw commodity, υψηλότερη καταγεγραμμένη συγκέντρωση σε νωπό, mg/kg), HR_{processed} και PF για κάθε δραστική ουσία και τρόφιμο για τον υπολογισμό της παραμέτρου IESTI (International Estimated Short-Term Intake, mg/kg b.w.), και εν τέλει τον βαθμό έκθεσης, μέσω κατανάλωσης του προϊόντος, σε βραχεία χρονική περίοδο.

Η μεθοδολογία κατά JMPR (Joint Meeting on Pesticide Residues) απαντάται σε διεθνή στάνταρντ και αποτελεί τη πλέον ασφαλή μέθοδο υπολογισμού κινδύνου. Στη περίπτωση του myclobutanil, για το οποίο βρέθηκαν μέγιστες συγκεντρώσεις στο νωπό $HR_{raw}=0,835\mu\text{g/g}$, στο μεταποιημένο με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση δηλαδή το αποξηραμένο $HR_{processed}=1,269\mu\text{g/g}$, συντελεστή μεταποίησης $PF_{dried}=1,20$, $MRL=2\text{mg/kg bw/day}$, $ADI=0,025\text{ mg/kg bw/day}$ και $ARfD=0,31\text{mg/kg bw}$, η χρόνια και οξεία τοξικότητα και έκθεση υπολογίζονται στους Πίνακες 3.10 και 3.13, αντίστοιχα. Στη περίπτωση του trifloxystrobin, για το οποίο βρέθηκαν μέγιστες συγκεντρώσεις στο νωπό $HR_{raw}=1,469\mu\text{g/g}$, στο μεταποιημένο με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση δηλαδή το αποξηραμένο $HR_{processed}=2,193\mu\text{g/g}$, συντελεστή μεταποίησης $PF_{dried}=1,493$, $MRL=3\text{mg/kg bw/day}$, $ADI=0,1\text{ mg/kg bw/day}$ και $ARfD=0,5\text{mg/kg bw}$, η χρόνια και οξεία τοξικότητα και έκθεση υπολογίζονται στους Πίνακες 3.11 και 3.14, αντίστοιχα. Στη περίπτωση του deltamethrin, για το οποίο βρέθηκαν συγκεντρώσεις σε νωπό και αποξηραμένο προϊόν, μεγαλύτερες από τα θεσπισμένα MRL, πραγματοποιήθηκε εκτίμηση κινδύνου οξείας και χρόνιας τοξικότητας με τις μεγαλύτερες τιμές συγκέντρωσης που βρέθηκαν στο πείραμα, δηλαδή $HR_{raw}=0,143\mu\text{g/g}$, $HR_{processed}=0,425\mu\text{g/g}$, $PF=4,476$, $MRL=0,07\text{mg/kg bw/day}$, $ADI=0,01\text{mg/kg bw/day}$ και $ARfD=0,01\text{mg/kg bw}$ και παρουσιάζεται στους Πίνακες 3.12 και 3.15.

3.6.1 Αποτελέσματα για τη εκτίμηση κινδύνου χρόνιας τοξικότητας (Chronic Risk Assessment)

Στους Πίνακες 3.10-3.12, φαίνονται τα αποτελέσματα της μελέτης για τη χρόνια τοξικότητα με βάση τα ευρήματα της παρούσας εργασίας. Η μακροχρόνια έκθεση ενηλίκων και παιδιών δεν ξεπερνά το 2% του ADI για τη δ.ο. myclobutanil σε δαμάσκηνα, με τη υψηλότερη μακροχρόνια έκθεση να είναι 2% ($0,56\mu\text{g/kg bw/day}$) του ADI για το γενικό πληθυσμό, 2% ($0,48\mu\text{g/kg bw/day}$) του ADI για ενήλικες (Ιρλανδία) και 0,7% ($0,18\mu\text{g/kg bw/day}$) του ADI για παιδιά (Γερμανία). Η μακροχρόνια έκθεση ενηλίκων και παιδιών στη δ.ο. trifloxystrobin δεν ξεπερνά το 0,8% του ADI σε δαμάσκηνα, με τη υψηλότερη μακροχρόνια έκθεση να είναι 0,8% ($0,83\mu\text{g/kg bw/day}$) του ADI για το γενικό πληθυσμό, 0,7% ($0,72\mu\text{g/kg bw/day}$) του ADI για ενήλικες (Ιρλανδία) και 0,3% ($0,27\mu\text{g/kg bw/day}$) του ADI για παιδιά (Γερμανία). Η μακροχρόνια έκθεση ενηλίκων και παιδιών στη δ.ο. deltamethrin δεν ξεπερνά το 0,2% του ADI σε δαμάσκηνα, με τη υψηλότερη μακροχρόνια έκθεση να είναι 0,2% ($0,02\mu\text{g/kg bw/day}$) του ADI για το γενικό πληθυσμό, 0,2% ($0,02\mu\text{g/kg bw/day}$) του ADI για ενήλικες (Ιρλανδία) και 0,1% ($0,01\mu\text{g/kg bw/day}$) του ADI για παιδιά (Γερμανία). Η

εκτιμώμενη μακροχρόνια πρόσληψη για τις τρεις δραστικές είναι χαμηλότερη του ADI και είναι απίθανο να προκαλέσουν ανησυχία για τη δημόσια υγεία.

3.6.2 Αποτελέσματα για τη εκτίμηση κινδύνου οξείας τοξικότητας (Acute Risk Assessment)

Στους Πίνακες 3.13-3.15, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης για τη οξεία τοξικότητα με βάση τα ευρήματα της παρούσας εργασίας. Η βραχυχρόνια έκθεση στη δ.ο. myclobutanil, δεν ξεπερνά το 11% (35μg/kg bw) και 5% (17μg/kg bw) του ARfD, σε παιδιά και ενήλικες αντίστοιχα, για νωπό προϊόν και 9% (29μg/kg bw) του ARfD για αποξηραμένο προϊόν σε παιδιά. Η βραχυχρόνια έκθεση στη δ.ο. trifloxystrobin, δεν ξεπερνά το 12% (62μg/kg bw) και 6% (29μg/kg bw) του ARfD, σε παιδιά και ενήλικες αντίστοιχα, για νωπό προϊόν και 8% (42μg/kg bw) του ARfD για αποξηραμένο προϊόν σε παιδιά. Η βραχυχρόνια έκθεση στη δ.ο. deltamethrin, δεν ξεπερνά το 60% (6μg/kg bw) και 28% (2,8μg/kg bw) του ARfD, σε παιδιά και ενήλικες αντίστοιχα για νωπό προϊόν και 30% (3μg/kg bw) του ARfD για αποξηραμένο προϊόν σε παιδιά. Δεν καταγράφηκε υπέρβαση σε καμία τοξικολογική παράμετρο αναφοράς που αφορά σε οξεία τοξικότητα για νωπό ή μεταποιημένο προϊόν.

Πίνακας 3.10 Εκτίμηση κινδύνου για χρόνια τοξικότητα για τη δραστική myclobutanil σε δαμάσκηνο, με βάση τη διατροφή ορισμένων ηλικιακών ομάδων, με μεθοδολογία κατά JMPR (IEDI/TMDI).

	Calculated	MS Diet	Exposure (µg/kg bw per day)	Highest contributor to MS diet	Commodity / group of commodities
	exposure (% of ADI)				
TMDI/NEDI/IEDI calculation (based on average food consumption)	2%	GEMS/Food G15	0.56	2%	Plums
	2%	IE adult	0.48	2%	Plums
	1%	RO general	0.37	1%	Plums
	1%	PL general	0.35	1%	Plums
	0.7%	GEMS/Food G07	0.19	0.7%	Plums
	0.7%	DE child	0.18	0.7%	Plums
	0.7%	IT adult	0.16	0.7%	Plums
	0.6%	GEMS/Food G08	0.15	0.6%	Plums
	0.6%	GEMS/Food G06	0.14	0.6%	Plums
	0.5%	GEMS/Food G11	0.13	0.5%	Plums
	0.5%	DE general	0.13	0.5%	Plums
	0.5%	FI 3 yr	0.13	0.5%	Plums
	0.5%	GEMS/Food G10	0.12	0.5%	Plums
	0.5%	IT toddler	0.12	0.5%	Plums
	0.5%	DK child	0.12	0.5%	Plums
	0.4%	FR child 3 15 yr	0.11	0.4%	Plums
	0.4%	NL child	0.10	0.4%	Plums
	0.4%	DE women 14-50 yr	0.10	0.4%	Plums
	0.4%	UK toddler	0.10	0.4%	Plums
	0.4%	NL toddler	0.09	0.4%	Plums
	0.3%	DK adult	0.08	0.3%	Plums
	0.3%	ES child	0.08	0.3%	Plums
	0.3%	NL general	0.08	0.3%	Plums
	0.3%	UK vegetarian	0.07	0.3%	Plums
	0.3%	SE general	0.07	0.3%	Plums
	0.3%	FI 6 yr	0.07	0.3%	Plums
	0.2%	UK adult	0.06	0.2%	Plums
	0.2%	ES adult	0.06	0.2%	Plums
	0.2%	LT adult	0.05	0.2%	Plums
	0.2%	FR adult	0.05	0.2%	Plums
	0.2%	FI adult	0.04	0.2%	Plums
	0.1%	PT general	0.03	0.1%	Plums
	0.1%	UK infant	0.02	0.1%	Plums
0.1%	FR infant	0.02	0.1%	Plums	
0.1%	IE child	0.02	0.1%	Plums	
0,0%	FR toddler 2 3 yr	0,01	0,0%	Plums	

Πίνακας 3.11 Εκτίμηση κινδύνου για χρόνια τοξικότητα για τη δραστική trifloxystrobin σε δαμάσκηνο, με βάση τη διατροφή ορισμένων ηλικιακών ομάδων, με μεθοδολογία κατά JMPR (IEDI/TMDI).

	Calculated exposure		Exposure (µg/kg bw per day)	Highest contributor to MS diet	Commodity / group of commodities
	(% of ADI)	MS Diet			
TMDI/NEDI/IEDI calculation (based on average food consumption)	0.8%	GEMS/Food G15	0.83	0.8%	Plums
	0.7%	IE adult	0.72	0.7%	Plums
	0.6%	RO general	0.55	0.6%	Plums
	0.5%	PL general	0.52	0.5%	Plums
	0.3%	GEMS/Food G07	0.28	0.3%	Plums
	0.3%	DE child	0.27	0.3%	Plums
	0.2%	IT adult	0.25	0.2%	Plums
	0.2%	GEMS/Food G08	0.22	0.2%	Plums
	0.2%	GEMS/Food G06	0.22	0.2%	Plums
	0.2%	GEMS/Food G11	0.20	0.2%	Plums
	0.2%	DE general	0.19	0.2%	Plums
	0.2%	FI 3 yr	0.19	0.2%	Plums
	0.2%	GEMS/Food G10	0.18	0.2%	Plums
	0.2%	IT toddler	0.18	0.2%	Plums
	0.2%	DK child	0.18	0.2%	Plums
	0.2%	FR child 3 15 yr	0.17	0.2%	Plums
	0.2%	NL child	0.16	0.2%	Plums
	0.1%	DE women 14-50 yr	0.15	0.1%	Plums
	0.1%	UK toddler	0.14	0.1%	Plums
	0.1%	NL toddler	0.14	0.1%	Plums
	0.1%	DK adult	0.12	0.1%	Plums
	0.1%	ES child	0.12	0.1%	Plums
	0.1%	NL general	0.11	0.1%	Plums
	0.1%	UK vegetarian	0.11	0.1%	Plums
	0.1%	SE general	0.10	0.1%	Plums
	0.1%	FI 6 yr	0.10	0.1%	Plums
	0.1%	UK adult	0.09	0.1%	Plums
	0.1%	ES adult	0.08	0.1%	Plums
	0.1%	LT adult	0.08	0.1%	Plums
	0.1%	FR adult	0.07	0.1%	Plums
	0.1%	FI adult	0.06	0.1%	Plums
	0.0%	PT general	0.05	0.0%	Plums
	0.0%	UK infant	0.03	0.0%	Plums
0.0%	FR infant	0.03	0.0%	Plums	
0.0%	IE child	0.02	0.0%	Plums	
0.0%	FR toddler 2 3 yr	0.01	0.0%	Plums	

Πίνακας 3.12 Εκτίμηση κινδύνου για χρόνια τοξικότητα για τη δραστική deltamethrin σε δαμάσκηνο, με βάση τη διατροφή ορισμένων ηλικιακών ομάδων, με μεθοδολογία κατά JMPR (IEDI/TMDI).

	Calculated exposure		Exposure (µg/kg bw per day)	Highest contributor to MS diet	Commodity / group of commodities
	(% of ADI)	MS Diet			
TMDI/NEDI/IEDI calculation (based on average food consumption)	0.2%	GEMS/Food G15	0.02	0.2%	Plums
	0.2%	IE adult	0.02	0.2%	Plums
	0.1%	RO general	0.01	0.1%	Plums
	0.1%	PL general	0.01	0.1%	Plums
	0.1%	GEMS/Food G07	0.01	0.1%	Plums
	0.1%	DE child	0.01	0.1%	Plums
	0.1%	IT adult	0.01	0.1%	Plums
	0.1%	GEMS/Food G08	0.01	0.1%	Plums
	0.1%	GEMS/Food G06	0.01	0.1%	Plums
	0.0%	GEMS/Food G11	0.00	0.0%	Plums
	0.0%	DE general	0.00	0.0%	Plums
	0.0%	FI 3 yr	0.00	0.0%	Plums
	0.0%	GEMS/Food G10	0.00	0.0%	Plums
	0.0%	IT toddler	0.00	0.0%	Plums
	0.0%	DK child	0.00	0.0%	Plums
	0.0%	FR child 3 15 yr	0.00	0.0%	Plums
	0.0%	NL child	0.00	0.0%	Plums
	0.0%	DE women 14-50 yr	0.00	0.0%	Plums
	0.0%	UK toddler	0.00	0.0%	Plums
	0.0%	NL toddler	0.00	0.0%	Plums
	0.0%	DK adult	0.00	0.0%	Plums
	0.0%	ES child	0.00	0.0%	Plums
	0.0%	NL general	0.00	0.0%	Plums
	0.0%	UK vegetarian	0.00	0.0%	Plums
	0.0%	SE general	0.00	0.0%	Plums
	0.0%	FI 6 yr	0.00	0.0%	Plums
	0.0%	UK adult	0.00	0.0%	Plums
	0.0%	ES adult	0.00	0.0%	Plums
	0.0%	LT adult	0.00	0.0%	Plums
	0.0%	FR adult	0.00	0.0%	Plums
	0.0%	FI adult	0.00	0.0%	Plums
	0.0%	PT general	0.00	0.0%	Plums
	0.0%	UK infant	0.00	0.0%	Plums
0.0%	FR infant	0.00	0.0%	Plums	
0.0%	IE child	0.00	0.0%	Plums	
0.0%	FR toddler 2 3 yr	0.00	0.0%	Plums	

Πίνακας 3.13 Εκτίμηση κινδύνου για οξεία τοξικότητα από τη δραστική myclobutanil, σε νωπό (πάνω πίνακας) και μεταποιημένο (κάτω πίνακας) δαμάσκηνο, στις ηλικιακές ομάδες παιδιών και ενηλίκων, σύμφωνα με τη τιμή ARfD.

Unprocessed commodities	Results for children				Results for adults			
	No. of commodities for which ARfD/ADI is exceeded (IESTI):				---			
	IESTI				IESTI			
	Highest % of ARfD/ADI	Commodities	MRL / input for RA (mg/kg)	Exposure (µg/kg bw)	Highest % of ARfD/ADI	Commodities	MRL / input for RA (mg/kg)	Exposure (µg/kg bw)
	11%	Plums	2 / 0,84	35	5%	Plums	2 / 0,84	17
Expand/collapse list								
Total number of commodities exceeding the ARfD/ADI in children and adult diets (IESTI calculation)								

Processed commodities	Results for children				Results for adults			
	No of processed commodities for which ARfD/ADI is exceeded (IESTI):				---			
	IESTI				IESTI			
	Highest % of ARfD/ADI	Processed commodities	MRL / input for RA (mg/kg)	Exposure (µg/kg bw)	Highest % of ARfD/ADI	Processed commodities	MRL / input for RA (mg/kg)	Exposure (µg/kg bw)
	9%	Plums / juice	2 / 3,04	29				

Πίνακας 3.14 Εκτίμηση κινδύνου για οξεία τοξικότητα από τη δραστική trifloxystrobin, σε νωπό (πάνω πίνακας) και μεταποιημένο (κάτω πίνακας) δαμάσκηνο, στις ηλικιακές ομάδες παιδιών και ενηλίκων, σύμφωνα με τη τιμή ARfD.

Unprocessed commodities	Results for children				Results for adults			
	No. of commodities for which ARfD/ADI is exceeded (IESTI):				---			
	IESTI				IESTI			
	Highest % of ARfD/ADI	Commodities	MRL / input for RA (mg/kg)	Exposure (µg/kg bw)	Highest % of ARfD/ADI	Commodities	MRL / input for RA (mg/kg)	Exposure (µg/kg bw)
	12%	Plums	3 / 1,47	62	6%	Plums	3 / 1,47	29
Expand/collapse list								
Total number of commodities exceeding the ARfD/ADI in children and adult diets (IESTI calculation)								

Processed commodities	Results for children				Results for adults			
	No of processed commodities for which ARfD/ADI is exceeded (IESTI):				---			
	IESTI				IESTI			
	Highest % of ARfD/ADI	Processed commodities	MRL / input for RA (mg/kg)	Exposure (µg/kg bw)	Highest % of ARfD/ADI	Processed commodities	MRL / input for RA (mg/kg)	Exposure (µg/kg bw)
	8%	Plums / juice	3 / 4,48	42				

Πίνακας 3.15 Εκτίμηση κινδύνου για οξεία τοξικότητα από τη δραστική deltamethrin, σε νωπό (πάνω πίνακας) και μεταποιημένο (κάτω πίνακας) δαμάσκηνο, στις ηλικιακές ομάδες παιδιών και ενηλίκων, σύμφωνα με τη τιμή ARfD.

Unprocessed commodities	Results for children				Results for adults			
	No. of commodities for which ARfD/ADI is exceeded (IESTI):				---			
	IESTI				IESTI			
	Highest % of ARfD/ADI	Commodities	MRL / input for RA (mg/kg)	Exposure (µg/kg bw)	Highest % of ARfD/ADI	Commodities	MRL / input for RA (mg/kg)	Exposure (µg/kg bw)
	60%	Plums	0,07 / 0,14	6,0	28%	Plums	0,07 / 0,14	2,8
Expand/collapse list								
Total number of commodities exceeding the ARfD/ADI in children and adult diets (IESTI calculation)								
Processed commodities	Results for children				Results for adults			
	No of processed commodities for which ARfD/ADI is exceeded (IESTI):				---			
	IESTI				IESTI			
	Highest % of ARfD/ADI	Processed commodities	MRL / input for RA (mg/kg)	Exposure (µg/kg bw)	Highest % of ARfD/ADI	Processed commodities	MRL / input for RA (mg/kg)	Exposure (µg/kg bw)
	30%	Plums / juice	0,07 / 0,31	3,0				

4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Επίδραση της μεταποίησης στη υπολειμματικότητα

4.1.1 Πλύση με νερό

Εκτεταμένη βιβλιογραφία συναντάται σχετικά με τη αποτελεσματικότητα της πλύσης των τροφίμων με νερό στη απομάκρυνση υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών ουσιών, όπως η 45% μείωση των υπολειμμάτων διθειοκαρβαμιδικών και ως 100% απομάκρυνση τους με πλύση με διάλυμα υποχλωριώδους νατρίου, απομάκρυνση ως και 60% και 66-68% των οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων chlorpyrifos και dimethoate με πλύση ή βύθισμα σε νερό φρούτων μάνγκο, ενώ μικρότερη μείωση καταγράφηκε στα συνθετικά πυρεθροειδή fenvalerate και cypermethrin (21-27%) (Kaushik et al., 2009). Στη παρούσα μελέτη το πλύσιμο επέφερε μείωση 25,1%, 33,9% και 14% στις δ.ο. myclobutanil, trifloxystrobin και deltamethrin σε σχέση με το νερό αντίστοιχα, με συντελεστές μεταποίησης PF= 0,74, 0,66 και 0,81 αντίστοιχα. Η μικρή απώλεια deltamethrin σε πλυμένο δαμάσκηνο οφείλεται στα χαρακτηριστικά της δ.ο., καθώς το deltamethrin παραμένει σταθερό στη υδρόλυση σε pH 5 ως 7 και έχει μικρή διαλυτότητα στο νερό (<0,0002 mg/L), ενώ η απώλεια αυτή καθ' αυτή επηρεάζεται από το γεγονός της απομάκρυνσης της σκόνης και άλλων υλικών από τα ανώτερα επιδερμικά στρώματα του δαμάσκηνου, που παρέσυραν με τη σειρά τους κάποια ποσότητα της ουσίας που βρίσκεται εξ' ολοκλήρου εκεί (μη διασυστηματικό). Το ξέπλυμα προσέφερε 50-60% μείωση των υπολειμμάτων cypermethrin σε μελιτζάνα, ενώ η δραστική deltamethrin μειώθηκε μόλις 20% μετά από μαγείρεμα σπανακιού (βράσιμο) (Chavarri, Herrera, & Ariño, 2005). Το φαινόμενο της υδρόλυσης δεν είναι ασυνήθιστο, με τον κύριο παράγοντα που επηρεάζει το βαθμό υδρόλυσης των πυρεθροειδών, να είναι η οξύτητα (pH) του δείγματος/υποστρώματος, ενώ έχει παρατηρηθεί ότι τα ίδια πυρεθροειδή τείνουν να προσροφούνται σε στερεά μέρη η επαφή με τα οποία τα καθιστά λιγότερο ευαίσθητα στη βιοαποικοδόμηση και υδρόλυση (Albaseer, 2019). Κατά τη αποθήκευση και επεξεργασία, πολλά πυρεθροειδή υπόκεινται σε οξειδωση η οποία είναι μια σχετικά αργή διαδικασία και εξαρτάται από πολλούς εξωτερικούς παράγοντες (έκθεση σε αέρα, θερμοκρασία αποθήκευσης, έκθεση στον ήλιο) (Albaseer, 2019). Τα πυρεθροειδή ωντας μη-διασυστηματικά φ.π., παραμένουν ως επί το πλείστον στα εξωτερικά στρώματα επιδερμίδας, ωστόσο έχει σημειωθεί μικρή εισχώρηση αυτών στα βαθύτερα στρώματα των καρπών η οποία μάλιστα αφορά στο είδος της καλλιέργειας και στη χημική σύσταση των επιδερμικών στρωμάτων αυτών (Albaseer, 2019). Οι Albaseer, 2019, συνιστούν ότι η μηχανική δράση της πλύσης του

προϊόντος είναι εξίσου σημαντική για τη αποτελεσματική μείωση της συγκέντρωσης των πυρεθροειδών από τη επιδερμίδα του, όπως και ο χρόνος πλυσίματος, τονίζοντας μάλιστα ότι η αποτελεσματικότητα της πλύσης (στη μείωση των υπολειμμάτων) μειώνεται σημαντικά όταν έχει παρέλθει μεγάλο χρονικό διαστημα από τον ψεκασμό, εξαιτίας της μη διασυστηματικής τους δράσης που επιτρέπει τη ανάπτυξη ισχυρών δεσμών μεταξύ των πυρεθροειδών και των υδροφοβικών στρωμάτων τη επιδερμίδας του καρπού (Albaseer, 2019). Αλλαγές στη συγκέντρωση των πυρεθροειδών παρατηρούνται και κατά την αποθήκευση των καρπών εξαιτίας της πιθανής απώλειας νερού, ενώ πιθανή είναι και η μετεγκατάσταση/τοπική αλλαγή θέσης των ουσιών, που μεν συνεισφέρουν στη μείωση της συγκέντρωσης τους, επηρεάζονται δε από τον συντελεστή K_{ow} , τη τυποποίηση κ.α. Τα πυρεθροειδή δεν πτητικοποιούνται εύκολα εκτός και αν παρεμβαίνουν υψηλές θερμοκρασίες. Η αποτελεσματικότητα της πλύσης ενάντια στη παραμονή των πυρεθροειδών εξαρτάται από τη ισχυρή ένωση των μορίων των πυρεθροειδών στα ανώτερα κηρώδη επιδερμικά στρώματα των φρούτων και στη χαρακτηριστική μη-διασυστηματική δράση τους, όπως δείχνει και το ποσοστό μείωσης 21-27% από τη αρχική συγκέντρωση των πυρεθροειδών μετά από τη πλύση φρούτων μανγκο, χωρίς το ποσοστό να αλλάζει με τη διάρκεια πλύσης, υποστηρίζουν οι Bajwa & Sandhu (2014).

Το πλύσιμο που πραγματοποιήθηκε στο παρόν πείραμα, επέφερε μείωση της διελασματικής στρομπιλουρίνης trifloxystrobin κατά 33,9%, με συντελεστή μεταποίησης $PF=0,66$, ενώ για τις στρομπιλουρίνες pyraclostrobin και azoxystrobin έχουν βρεθεί συντελεστές μεταποίησης από το πλύσιμο των καρπών τζιτζιφών $PF=0,45$ και $0,63$ αντίστοιχα (Peng et al., 2014). Επιπλέον, ο συντελεστής μεταποίησης για το πλύσιμο μήλων είναι $PF=0,88$ για τη τριαζόλη tebuconazole και $0,91$ για τη πυρεθρίνη beta-cypermethrin (Li et al., 2015). Οι συγκεντρώσεις των δραστικών iprodione, procymidone, bitertanol μειώθηκαν μετά από το πλύσιμο νωπού δαμάσκηνου, ενώ η μακρά διάρκεια πλυσίματος δεν επέφερε καμία διαφορά στα ποσοστά μείωσης καθότι τα διασυστηματικά φ.π. εισχωρούν στα κατώτερα στρώματα εφυμενίδας και επιδερμίδας, αποφεύγοντας τη επαφή με το νερό και επομένως τη πιθανότητα να απομακρυνθούν περαιτέρω μέσω υδατοδιάλυσης (Cabras et al., 1998). Άλλες μελέτες καταλήγουν στο ότι η ικανότητα αποτελεσματικής εξάλειψης υπολειμμάτων από τη πλύση δεν σχετίζεται πάντα με τη υδατοδιαλυτότητα, ενώ ανάλογα με τη μέθοδο πλύσης που ακολουθείται η απομάκρυνση αυτή διαφέρει (Amnrazi, 2011). Το πλύσιμο με νερό βρύσης απομάκρυνε σε μέσο ποσοστό $22,9 \pm 4,5\%$ τις αρχικές συγκεντρώσεις εντομοκτόνων ουσιών με διακύμανση ποσοστού ανάλογα με τις φυσικοχημικές ιδιότητες των δ.ο., τη χημική και μηχανική σύσταση του δαμάσκηνου και τα διαφορετικά στοιχεία του (σάρκα, φλούδα κλπ.)

και το είδος και τις ιδιότητες του νερού (pH) ή άλλων απορρυπαντικών ή χλωρίνης που πιθανόν να χρησιμοποιούνται (Alister et al., 2018). Και ενώ αναμένεται η διαλυτότητα στο νερό, από όλες τις ιδιότητες των δ.ο., να παίζει το σημαντικότερο ρόλο στη απομάκρυνσή τους, εντούτοις οι Alister et al., 2018, βρήκαν ότι σχετίζεται σημαντικότερα με τη υδρόλυση, το μοριακό βάρος, το σημείο βρασμού και τη σταθερά Henry αλλά και το συντελεστή προσρόφησης στο οργανικά κolloειδή του εδάφους (K_{oc}) μετά από ανάλυση συσχέτισης. Επίσης η πλύση και το μαγείρεμα προϊόντων που έχουν προηγουμένως συντηρηθεί σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι λιγότερο αποτελεσματική στη απομάκρυνση των δ.ο., σε σχέση με τα προϊόντα που δεν έχουν ψυχθεί, ενώ ακόμη παράγοντες διάλυσης αποτελούν η θερμοκρασία διάλυσης, τυποποίηση της δ.ο., είδος προϊόντος, η οξύτητα και ιονικό περιεχόμενο των υδατικών μέσων που βρίσκονται στο εν λόγω υπόστρωμα ή χρησιμοποιείται στη διαδικασία μεταποίησης και ο συντελεστής K_{ow} (Albaseer, 2019).

Το πλύσιμο με νερό βρύσης που πραγματοποιήθηκε στο παρόν πείραμα, επέφερε μείωση της τριαζόλης myclobutanil κατά 25,1%, με συντελεστή μεταποίησης $PF=0,74$. Αυτό οφείλεται στη εισχώρηση/διείσδυση στα ενδότερα στρώματα του καρπού, που χαρακτηρίζει τα διασυστημικά φ.π., με τα dimethoate και quinafos με υδατοδιαλυτότητα 23300mg/L και 18mg/L αντίστοιχα, να υπόκεινται σε ελάχιστη απομάκρυνση κατά το πλύσιμο των καρπών ελιάς, ενώ η καταλληλότητα των απορρυπαντικών κρίνεται από τη ικανότητά τους να διαλύουν τα λιπαρά συστατικά και τους κηρούς από τη εφυμενίδα των καρπών (Amvrazi, 2011). Σε νεκταρίνια, η πλύση με νερό απομάκρυνε 15% και 25% της αρχικής συγκέντρωσης του myclobutanil, στις δόσεις 48 mg/L (επίπεδο 1) και 9,6 mg/L (επίπεδο 2) αντίστοιχα, ενώ χωρίς πλύση σημειώνεται ότι η ποσότητα του myclobutanil που παρέμεινε στα φρούτα 24 ώρες μετά τον ψεκασμό ήταν 2,49 mg/kg (επίπεδο 1) και 0,47 mg/kg (επίπεδο 2) (Pugliese et al., 2004). Το φαινόμενο που λαμβάνει χώρα στη απομάκρυνση της δραστικής myclobutanil σχετίζεται με τη υδατοδιαλυτότητα της ουσίας (διαλυτότητα στο νερό 142 mg/L, στη αιθανόλη 100 g/L, $\log P=2,94$ και χρόνος ημιζωής στο νερό με pH 7, 25°C >25 ημέρες) (Pugliese et al., 2004).

4.1.2 Πλύση με χημικά διαλύματα

Στη παρούσα μελέτη, η πλύση με διάλυμα χλωρίνης επέφερε μείωση 18,16%, 31,89% στις δ.ο. myclobutanil και trifloxystrobin, ενώ για τη δ.ο. deltamethrin επέφερε αύξηση των σημάτων στο χρωματογράφημα κατά 54,81%, με αντίστοιχους συντελεστές μεταποίησης $PF=0,82$, 0,69 και 1,5 αντίστοιχα. Η ποσοστό αύξησης έναντι της μείωσης που σημειώθηκε για τη πλύση με δ/μα χλωρίνης στη δ.ο. deltamethrin, δεν σημαίνει αύξηση της συγκέντρωσης

εξαιτίας της πλύσης (αδύνατο να αυξηθεί η συγκέντρωση μετά τον ψεκασμό.), αλλά αύξηση στις συχνότητες των σημάτων που λαμβάνονται από τον ανιχνευτή, δηλαδή σε αναλυτικό σφάλμα αν όχι σε ασυμβατότητα ανιχνευτή και συστατικών διαλύματος χλωρίνης. Σε πειράματα των Jankowska et al., 2019, η δραστική ουσία deltamethrin είχε συντελεστή μεταποίησης PF=0,92 για πλύση με διάλυμα νερού και χλωρίνης σε blackcurrants και PF=0,73 για πλύση με διάλυμα νερού/χλωρίνης σε φράουλα. Για το trifloxystrobin, στα ίδια πειράματα των Jankowska et al., 2019, οι συντελεστές μεταποίησης για πλύση με διάλυμα νερού/χλωρίνης ήταν PF=0,49 σε φράουλες. Πλύση με χλωριωμένο νερό προκάλεσε 6% μείωση της δραστικής lambda-cyhalothrin σε μπρόκολο και 71% μείωση thiofanate-methyl σε blackcurrants, με αντίστοιχους συντελεστές μεταποίησης PF=0,94 και 0,29 (Jankowska et al., 2019). Σε γενικές γραμμές, οι πλύσεις με όξινα διαλύματα απομακρύνουν οργανοφωσφορικές ουσίες σε πολύ ικανοποιητικό βαθμό επίσης, ενώ το ποσοστό μείωσης αφορά σε μεγάλο βαθμό τις χημικές ιδιότητες της εκάστοτε δραστικής ουσίας όπως είναι η διαλυτότητα στο νερό, τη φύση της, τη διασυστηματική ή μη δράση, το pH του διαλύματος στο οποίο εκτίθεται αυτή, κ.α. Η πλύση με χημικά διαλύματα όπως διάλυμα χλωρίνης/νερού θεωρείται σε ορισμένες περιπτώσεις και για ορισμένες δ.ο., αποτελεσματικότερη σε σχέση με τη πλύση με απλό νερό, ενώ ο ρυθμός μείωσης των συγκεντρώσεων των δ.ο., εξαρτώνται από το pH και τη θερμοκρασία (γρήγορη αποικοδόμηση σε υψηλό pH και θερμοκρασία) (Bajwa & Sandhu, 2014).

4.1.3 Blanching ή ζεμάτισμα

Στο παρόν πείραμα το blanching σε συνδυασμό με το πλύσιμο με διάλυμα χλωρίνης, προσέφερε σημαντική μείωση για τις δραστικές myclobutanil και trifloxystrobin με ποσοστά μείωσης 60,61%, 41,67% αντίστοιχα, με συντελεστές μεταποίησης PF των δυο αυτών επιμέρους μεταποιήσεων, να είναι 0,396, 0,584 αντίστοιχα. Για την ουσία deltamethrin παρατηρήθηκε δυσανάλογη αύξηση των χρωματογραφικών σημάτων κατά 50,29% που προφανώς δεν αντιστοιχούν σε αύξηση της συγκέντρωσης αλλά σε άλλες αλληλεπιδράσεις στον χρωματογραφικό ανιχνευτή και δεν χρήζουν περαιτέρω συζήτησης. Η αύξηση των σημάτων για τη δ.ο. deltamethrin, οφείλεται στη αύξηση σημάτων από το προηγούμενο στάδιο της αποξηραντικής διαδικασίας (πλύση με δ/μα χλωρίνης), καθότι όλα τα ζεματισμένα δείγματα έχουν πρώτα πλυθεί με δ/μα χλωρίνης. Υπό αυτή τη σκοπιά, το ζεμάτισμα/blanching επέφερε μάλλον ελάχιστη μείωση των σημάτων που λαμβάνει ο ανιχνευτής και αυτό φαίνεται από το μειωμένο ποσοστό (50,3% έναντι 54,8% από τη πλύση με χλωρίνη). Τα ποσοστά μείωσης των τριών δ.ο., δεν αντικατοπτρίζουν τη δράση της μεταποίησης του ζεματίσματος,

καθότι τα ποσοστά αυτά συνυπολογίστηκαν με τη δράση του πλυσίματος με διάλυμα χλωρίνης. Λαμβάνοντας υπόψη ότι για τις δυο δ.ο. myclobutanil, trifloxystrobin, η πλύση με χλωρίνη προκαλεί μείωση 18,16% και 31,89% αντίστοιχα, το blanching είναι υπεύθυνο για μείωση κατά 42,43% και 58,33% των δραστικών αντίστοιχα. Ο συνδυασμός πλυσίματος και ζεμάτισματος/blanching οδηγούν σε >50% μείωση των υπολειμμάτων σε όλα τα υποστρώματα εκτός των ροδάκινων στη μελέτη των Bajwa & Sandhu, 2014. Ο βρασμός στους 100°C (blanching) για 1 λεπτό και ύστερα σε νερό θερμοκρασίας 10°C, οδήγησε σε μείωση των δ.ο. της τάξης των πυρεθροειδών και στρομπιλουρινών από 19-68% (PF=0,81 για το lambda-cyhalothrin), ενώ σημειώνεται ότι περισσότερη απομάκρυνση λόγω επεξεργασίας επιτυγχάνεται σε δ.ο. που είναι διαλυτές στο νερό και υδρολύονται, γεγονός που συμφωνεί με τα ευρήματα της παρούσας μελέτης (Jankowska et al., 2019). Εξαιτίας του σχετικά υψηλού συντελεστή Henry, το deltamethrin δύναται να πτητικοποιηθεί ευκολότερα από ένα υδάτινο περιβάλλον σε σχέση με άλλα πυρεθροειδή, όπως το cypermethrin, για το οποίο έχει βρεθεί ότι μειώνεται κατά 66% μετά από πλύση με νερό και το ζεμάτισμα σε σπαράγγι και κατά 95% μετά από κονσερβοποίηση (με όλες τις επιμέρους διαδικασίες που αυτή περιλαμβάνει όπως θερμική επεξεργασία, παστερίωση και προσθήκη συντηρητικών) (Chavarrri et al., 2005). Η απώλεια νερού από τα φρούτα και λαχανικά μετά τον βρασμό στο blanching, οδηγεί σε μία τάση αύξησης των συγκεντρώσεων κυρίως σε azoxystrobin, fenhexamide και pyrimethanil σε φράουλες, ενώ η μικρή διαλυτότητα στο νερό, υψηλό σημείο βρασμού και χαμηλή πτητικότητα που παρουσιάζει το deltamethrin, είχαν ως αποτέλεσμα μηδενική επίδραση στη μείωση των υπολειμμάτων κατά τη θερμική επεξεργασία στους 100°C σε μούρα και μάλιστα, υψηλότερες από τις αρχικές συγκεντρώσεις ανεξάρτητα από τη παρουσία ή μη του υγρού στοιχείου στο ανοιχτό σύστημα (Jankowska et al., 2019). Η δ.ο. deltamethrin όπως και άλλα πυρεθροειδή, παρουσίασαν PF >1, ήτοι PF=1,32 στις φράουλες και PF=1,66 σε μικρά μαλακά φρούτα μετά από θερμική επεξεργασία όπως blanching, ενώ η μείωση των υπολειμμάτων άλλων δ.ο., κυμαίνονταν σε 43-93% σε φράουλες και 98% σε μικρά μαλακά φρούτα (Jankowska et al., 2019), στοιχεία που συμφωνούν με τα παρόντα ευρήματα. Έχει παρατηρηθεί ότι το ζεμάτισμα/blanching σε κόκκινη πιπεριά αυξάνει τον ρυθμό απομάκρυνσης των δ.ο. κατά 10-25%, ενώ σε τομάτες παρατηρήθηκε μείωση 11-30% των αρχικών συγκεντρώσεων μετά από μαγείρεμα καθώς η απώλεια λόγω θερμικής επεξεργασίας οφείλεται σε εξάτμιση, εξάτμιση υδάτινης επιφάνειας (co-distillation) και θερμική αποικοδόμηση, ανάλογα πάντα με τις ιδιότητες της κάθε δραστικής (Bajwa & Sandhu, 2014).

4.1.4 Θερμική επεξεργασία κατά τη παρασκευή κομπόστας και μαρμελάδας

Στη θερμική επεξεργασία συναντώνται συχνά διαφοροποιήσεις ως προς τη αποτελεσματικότητά της στη μείωση της συγκέντρωσης των φ.π., άλλοτε με θετική, αρνητική ή και καθόλου επίδραση σε αυτά (Jankowska et al., 2019). Το ποσό της ουσία που θα παραμείνει στο υπόστρωμα μετά τη μεταποίηση εξαρτάται σχεδόν απόλυτα από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των δ.ο. όπως είναι η πτητικότητα, το σημείο βρασμού, η διαλυτότητα στο νερό και σε άλλους διαλύτες, αλλά και στις συνθήκες και παραμέτρους της μεταποίησης όπως είναι η θερμοκρασία, η διάρκεια, η παρουσία ή μη άλλων στοιχείων κατά τη διαδικασία, καθ' ότι λαμβάνουν χώρα διάφορα φαινόμενα όπως πτητικοποίηση, υδρόλυση, αποικοδόμηση που οδηγούν σε μείωση των συγκεντρώσεων των δ.ο. στο υπόστρωμα (Jankowska et al., 2019). Στη παρούσα μελέτη, η παραγωγή κομπόστας ως συνολική διαδικασία (με τις επιμέρους μεταποιήσεις πλυσίματος, βρασμού με προσθήκη νερού και ζάχαρης και παστερίωσης) επέφερε μείωση 41,7% 51,6% και 61,2% στις συγκεντρώσεις των δ.ο. myclobutanil, trifloxystrobin και deltamethrin αντίστοιχα, σε σχέση με το νωπό δαμάσκηνο, με συντελεστή μεταποίησης για τις τρεις δραστικές να είναι $PF=0,61$, $0,51$ και $0,39$, αντίστοιχα, με τους Jankowska et al., 2019, να προσδίδουν όμοιο συντελεστή μεταποίησης για το trifloxystrobin για βράσιμο/μαγείρεμα φράουλας ($PF=0,52$). Μελέτη σε κονσερβοποιημένα κεράσια έδειξε ότι τα παραμένοντα υπολείμματα πυρεθροειδών δραστικών ενώσεων αγγίζουν το 51-150% μετά το τέλος της μεταποίησης, αν και η τάση για τα περισσότερα φρούτα-κομπόστες (μετά από πλύσιμο, θερμική επεξεργασία και παστερίωση), είναι η μείωση (άλλοτε μικρή και άλλοτε μεγάλη) των υπολειμμάτων σε σχέση με το νωπό προϊόν με τα παραμένοντα υπολείμματα να μην διεγείρουν ανησυχία για τη ασφάλεια του καταναλωτικού κοινού (Bajwa & Sandhu, 2014). Ο συντελεστής μεταποίησης σύμφωνα με τον φάκελο αξιολόγησης της δραστικής trifloxystrobin σε κομπόστα φράουλα υπολογίστηκε σε 0,29, ενώ για τη δραστική myclobutanil σε κομπόστα φράουλα ο συντελεστής υπολογίστηκε σε 0,81 (JMPR, 2002b, 2014).

Η παστερίωση επέφερε 7,2%, 8,6% και 2,4% μείωση στις δραστικές myclobutanil, trifloxystrobin και deltamethrin, κατά τη διεξαγωγή του πειράματος. Η παστερίωση και κονσερβοποίηση που περιλαμβάνονται στη διαδικασία παραγωγή κομπόστας, οι οποίες είναι χρονικά μακρύτερες διαδικασίες θερμικής επεξεργασίας και αποτελούν κλειστό σύστημα επεξεργασίας, επέφεραν μείωση 40-70% της αρχικής συγκέντρωσης cypermethrin σε τομάτες κατά τη κονσερβοποίηση, ενώ μικρή αύξηση στη συγκέντρωση πραγματοποιήθηκε σε azoxystrobin και pyraclostrobin (Jankowska et al., 2019). Στις περισσότερες περιπτώσεις

κονσερβοποίησης (με τις επιμέρους επεξεργασίες της προσθήκης σιροπιού και παστερίωσης) παρατηρείται σταδιακή μείωση των επιπέδων των υπολειμμάτων (Bajwa & Sandhu, 2014). Έχει παρατηρηθεί αύξηση της συγκέντρωσης υπολειμμάτων DDD μετά από παστερίωση, γεγονός το οποίο αποδίδεται στη αποσύνθεση του DDT σε DDE και DDD κατά τη αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ άλλες μελέτες υποστηρίζουν ότι η παστερίωση, αποστείρωση και συντήρηση αφήνει ανεπηρέαστα τα υπολείμματα της εν λόγω δραστικής.

Στη παρούσα μελέτη, η αλυσίδα παραγωγής μαρμελάδας (πλύσιμο, μαγείρεμα με προσθήκη νερού, ζάχαρης, πηκτίνης και κιτρικού οξέος) επέφερε μείωση 50%, 53% και 48,9% στις συγκεντρώσεις των δ.ο. myclobutanil, trifloxystrobin και deltamethrin αντίστοιχα, σε σχέση με το νωπό δαμάσκηνο, με συντελεστή μεταποίησης για τις τρεις δραστικές να είναι $PF=0,54$, $0,51$ και $0,57$, αντίστοιχα. Λίγα είναι τα στοιχεία στη διεθνή βιβλιογραφία που αφορούν στη επίδραση της μεταποίησης μαρμελάδας, και ακόμη λιγότερα που να αφορούσαν σε μαρμελάδα δαμάσκηνο. Σε μαρμελάδα φράουλα έχουν ανιχνευθεί ίχνη εντομοκτόνων ενώσεων spinosad, cyprodinil και indoxacarb και σε πουρέ αχλαδιού ίχνη της μυκητοκτόνου δραστικής imazamil μετασυλλεκτικής εφαρμογής (Valera-Tarifa et al., 2020). Ωστόσο, η μείωση των υπολειμμάτων που προσφέρει η θερμική επεξεργασία κατά τη παρασκευή μαρμελάδας, είναι σημαντική, με ποσοστά μείωσης υπολειμμάτων μυκητοκτόνων tolylfluanide, fenhexamid και pyrimethanil σε μαρμελάδα φράουλα, 91%, 25% και 33% αντίστοιχα (Yigit & Velioglu, 2019). Η μείωση των υπολειμμάτων κατά τη διαδικασία της βράσης, οφείλεται στη αποικοδόμηση των αναλυτών από τη υψηλή θερμοκρασία, αλλά και από τη τάση των αναλυτών για προσρόφηση στον φυτικό ιστό ή/και τη διαλυτότητά τους στο νερό, αφού η προσθήκη νερού αραιώνει τις συγκεντρώσεις τους και ο πολτός που υπόκειται σε βρασμό, προκαλώντας (ανάλογα με τις ιδιότητές του) τη πτητικοποίηση, υδρόλυση και αποικοδόμηση αποικοδομηθούν με άλλο τρόπο των αναλυτών (Peng et al., 2014). Οι Łozowicka & Jankowska, (2016), υποστηρίζουν ότι οι δραστικές ενώσεις με $\log P < 4$ (όπως το myclobutanil με $\log P=2,89$) απομακρύνονται πολύ πιο εύκολα με τις επιμέρους διαδικασίες πλύσης και βρασμού, θέση τη οποία υποστηρίζουν οι περισσότερες έρευνες που αφορούν σε τριαζολικά σε όλες τις μεταποιήσεις, συμπεριλαμβανομένης και της παρούσας. Ο βρασμός πολτού από καρπό τζιτζιφιάς, προκάλεσε μείωση στα υπολείμματα των imidacloprid, pyraclostrobin, azoxystrobin και fipronil κατά 23%, 4%, 26% και 44% αντίστοιχα, ενώ μετά το τέλος της παρασκευής μαρμελάδας οι δραστικές imidacloprid και azoxystrobin εμφάνισαν αυξημένες συγκεντρώσεις σε σχέση με αυτές που ανιχνεύθηκαν μετά τη διαδικασία πλύσης (Peng et al., 2014). Ο συντελεστής μεταποίησης για τη δ.ο. fluopyram σε μαρμελάδα φράουλα

προέκυψε 0,61 από τέσσερις μελέτες, ενώ για τη δ.ο. trifloxystrobin σε μαρμελάδα φράουλα ήταν 0,67 και 0,58 από γερμανική και γαλλική μελέτη αντίστοιχα (JMPR, 2002b). Σε άλλη έρευνα, ο συντελεστής μαρμελάδας φράουλας για τη δραστική trifloxystrobin προέκυψε $PF=0,58$ (Im & Ji, 2016). Ο συντελεστής μεταποίησης του myclobutanil σε μαρμελάδα φράουλα είναι 0,5, σύμφωνα με το φάκελο αξιολόγησης της δραστικής (JMPR, 2014).

Η μετα-ανάλυση των Keikotlhaile et al., 2010, αποδεικνύει ότι η μεταποιητική δραστηριότητα δύναται να επιφέρει αυξήσεις στα επίπεδα των υπολειμμάτων στο γεωργικό προϊόν, κυρίως μέσω των διαδικασιών κομποστοποίησης και κονσερβοποίησης που περιλαμβάνουν τη παστερίωση και το μαγείρεμα και τη χυμοποίηση, εξαιτίας της απώλειας σε υδατικό περιεχόμενο και επομένως βάρος, ενώ έμμεσα και οι διαδικασίες αποξήρανσης επιφέρουν τη ίδια τάση, όχι μείωσης αλλά διατήρησης των συγκεντρώσεων των δραστικών, μέσω της πτητικοποίησης, υδρόλυσης και θερμικής διάσπασης (Keikotlhaile et al., 2010). Η κονσερβοποίηση μάλιστα μειώνει τα επίπεδα των οργανοφωσφορικών περισσότερο από των οργανοχλωριωμένων, ιδιαίτερα όταν το σύστημα επεξεργασίας είναι ανοικτό οπότε επέρχεται απώλεια νερού συμπυκνώνοντας τα υπολείμματα που δεν καταστρέφονται από τη διαδικασία (Keikotlhaile et al., 2010).

4.1.5 Αποξήρανση

Στα αποξηραμένα φρούτα η μείωση της υπολειπόμενης ποσότητας δ.ο., προέρχεται κυρίως από τα φαινόμενα εξάτμισης, αποικοδόμησης και της εξάτμισης υδάτινης επιφάνειας (co-distillation) και ενώ για κάποιες δραστικές η μείωση του υδατικού περιεχομένου του φρούτου επιφέρει και μείωση τους (εξαιτίας των παραπάνω φαινομένων), για άλλες δραστικές (πχ endosulfan) η συγκέντρωσή τους παραμένει ανεπηρέαστη και μάλιστα αυξημένη αν γίνει σύγκριση μεταξύ της συγκέντρωσής τους στα ίδια γραμμάρια νωπού και αποξηραμένου προϊόντος (λόγω απώλειας νερού) (Bajwa & Sandhu, 2014). Δεδομένης της αυξημένης κατανάλωσης των μεταποιημένων προϊόντων δαμάσκηνου, είναι αναγκαίο να διακριθούν τα PF's για κάθε συνδυασμό επεξεργασίας και φυτοπροστατευτικού προϊόντος που χρησιμοποιούνται κατά τη καλλιεργητική πρακτική. Ορισμένοι συγγραφείς ορίζουν θεωρητικές τιμές για τον συντελεστή μεταποίησης στη διαδικασία της αποξήρανσης, για τα οργανοχλωριωμένα, οργανοφωσφορικά και άλλα εντομοκτόνα, $PF=3$ για τα αποξηραμένα δαμάσκηνα, $PF=4$ για σταφίδα και $PF=5-6$ για αποξηραμένο βερίκοκο, χωρίς ωστόσο να λαμβάνεται υπόψη η επίδραση της θερμοκρασίας και υγρασίας στη συγκέντρωση των δραστικών ουσιών (Alister et al., 2018).

Τα αποτελέσματα της διαδικασίας αποξήρανσης του δαμάσκηνο στο παρόν πείραμα είναι μείωση των υπολειμμάτων των δ.ο. myclobutanil, trifloxystrobin και deltamethrin σε σχέση με το νωπό δαμάσκηνο, κατά 69%, 69,81% και 5,88%, αντίστοιχα και με συντελεστές μεταποίησης $PF=1,52$, $1,49$ και $4,48$, αντίστοιχα. Οι Cabras et al., 1998 τονίζουν ότι η διαδικασία της αποξήρανσης προκαλεί τη αύξηση του συντελεστή μεταποίησης (όταν $PF_{\text{αποξήρανσης}} > 1$) κατά 3-5 φορές, επομένως η ποσότητα των υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων αυξάνεται κατά παρόμοιο τρόπο, αγγίζοντας επικίνδυνα επίπεδα όταν η όλη διαδικασία της αποξήρανσης δεν επιδρά ευεργετικά στη συγκέντρωσή τους. Ο συντελεστής μεταποίησης για τη διαδικασία της αποξήρανσης είναι περίπου $PF=3$ στο δαμάσκηνο, με τα υπολείμματα της δ.ο. phosalone να είναι τα ίδια με αυτά του νωπού δαμάσκηνο, ενώ οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων των δ.ο. bitertanol, diazinon, iprodione, procymidone στο αποξηραμένο υπόστρωμα ήταν χαμηλότερες από ότι στο νωπό, στη μελέτη των Cabras et al., 1998. Οι συντελεστές μεταποίησης κατά τη διαδικασία επεξεργασίας στο δαμάσκηνο για το pyraclostrobin με τυποποίηση βρέξιμων κόκκων (WG), διασυστηματική δράση και $\log K_{ow}=3,99$, πίεση ατμών $2,5 \times 10^{-5}$ mPa, είναι $PF=4,59$ για αποξηραμένο δαμάσκηνο (Im & Ji, 2016). Για το tebuconazole, με ημι-διασυστηματική δράση, $\log K_{ow}=3,7$ και πίεση ατμών $1,7 \times 10^{-5}$ mPa, ο συντελεστής μεταποίησης ήταν $PF=2,9$ για αποξηραμένο δαμάσκηνο (Im & Ji, 2016). Οι Alister et al., 2018, κατέγραψαν μείωση $22,9 \pm 4,5\%$ μείωση υπολειμμάτων εντομοκτόνων φ.π. μόνο από το πλύσιμο που πραγματοποιήθηκε στη αλυσίδα παραγωγής αποξηραμένων δαμάσκηνων, με το ποσοστό αυτό να διαφέρει ανάλογα με τη τεχνική πλυσίματος και τη χρήση απορρυπαντικών ή άλλων διαλυμάτων κατά το πλύσιμο, η αποτελεσματικότητα του οποίου βασίζεται στη υδατοδιαλυτότητα της ουσίας, αν και οι ίδιοι κατέγραψαν συσχέτιση μεταξύ της απομάκρυνσης αυτής και της υδρόλυσης, μοριακού βάρους, σημείου βρασμού, σταθερά Henry και συντελεστή κατανομής οργανικού άνθρακα εδάφους. Μάλιστα, υποστηρίζεται ότι η απομάκρυνση των υπολειμμάτων μετά τη αποξήρανση οφείλεται στους παράγοντες του πλυσίματος, της μεθόδου αποξήρανσης αλλά και του διαστήματος αποθήκευσης, που σταδιακά θα επέτρεπε στις εντομοκτόνες ουσίες τη διάχυση στα επιδερμικά κύτταρα και επομένως θα ανέστειλε τη δράση του πλυσίματος ή και της ξήρανσης (Alister et al., 2018). Οι Özbey et al., 2017, μετά από αποξήρανση σταφυλιών στους 50°C , 60°C , 70°C και 80°C (ως ότου υγρασία σταφυλιών 10-12%), παρατήρησαν μείωση στα υπολείμματα των chlorpyrifos, diazinon, methidathion και dimethoate κατά 73%, 92%, 82% και 39% αντίστοιχα και με διαφορετικούς συντελεστές μεταποίησης για τη κάθε θερμοκρασία ή $PF < 0,22$, $< 0,02$, $< 0,35$ και $< 0,64$, αντίστοιχα για της θερμοκρασίες 50°C και μεγαλύτερες (ως 80°C). Η συγκέντρωση των δ.ο., σε άλλη μελέτη αποξηραμένων σταφυλιών, ήταν 3 φορές πάνω από τη συγκέντρωση

σε νωπό προϊόν, ενώ παρά το υπολογισμό συντελεστή μεταποίησης PF=8 για οργανοφωσφορικά φ.π. σε αποξηραμένη μέντα, η ποσότητα των υπολειμμάτων σε αποξηραμένο προϊόν καταγράφηκε χαμηλότερη από ότι ήταν στη αρχή της μεταποιητικής διαδικασίας (Yigit & Velioglu, 2019).

Από τη εις βάθος ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στο Κεφ.3.3.1, προκύπτει ότι η ξήρανση αυτή καθ' αυτή είναι υπεύθυνη για το 12,2%, 41,3% και 5,9% της μείωσης των δ.ο. myclobutanil, trifloxystrobin και deltamethrin αντίστοιχα, στη αλυσίδα παραγωγής αποξηραμένων δαμάσκημων. Δηλαδή η ξήρανση επηρέασε λιγότερο τη δ.ο. deltamethrin και περισσότερο τις δ.ο. trifloxystrobin και myclobutanil. Για το deltamethrin, το πλύσιμο και το blanching οδήγησαν σε αύξηση των χρωματογραφικών σημάτων κατά 50,29% που πιθανώς οφείλονται σε θέματα επίδρασης υποστρώματος ή άλλων ουσιών και προφανώς δεν σχετίζονται με αύξηση της συγκέντρωσης. Η μικρότερη απώλεια για το deltamethrin δεν δικαιολογείται με το γεγονός ότι η δραστική deltamethrin έχει τη μεγαλύτερη τιμή σταθεράς Henry, ενώ ακολουθεί η δ.ο. trifloxystrobin και τελευταία η δ.ο. myclobutanil. Γενικά η τάση που υιοθετείται από τις περισσότερες έρευνες είναι ότι η εξάτμιση και διάσπαση/αποικοδόμηση εξαρτάται από τη εκάστοτε δραστική (Yigit & Velioglu, 2019). Ειδικά αναφέρεται ότι δ.ο. με χαμηλές τιμές σταθεράς Henry εμφανίζουν χαμηλή διάσπαση (μείωση ως και 18-24% από τη αρχική συγκέντρωση), ενώ άλλα εντομοκτόνα όπως buprofezin και spirodiclofen με υψηλές τιμές σταθεράς Henry προσδίδουν μεγαλύτερα ποσοστά μείωσης υπολειμμάτων (32% και άνω). Ωστόσο, υπάρχουν και εξαιρέσεις, όπως στη περίπτωση μιας άλλης πυρεθρίνης της L-cyhalothrin με υψηλή τιμή σταθεράς Henry και μέτριο μοριακό βάρος να παρουσιάζει μείωση χαμηλότερη του 16% από τη αρχική συγκέντρωση, (Alister et al., 2018), όπως καταγράφηκε στα αποτελέσματά μας για το deltamethrin. Σαφώς η μείωση ή αύξηση της συγκέντρωσης μετά τη διαδικασία της ξήρανσης εξαρτάται από τη απώλεια υδατικού περιεχομένου (η επιφάνεια από 5g αποξηραμένου δαμάσκημου δεν ισοδυναμεί με αυτή των 5g νωπού), τον συντελεστή μεταποίησης του εκάστοτε γεωργικού προϊόντος, αλλά και από τα χαρακτηριστικά της δ.ο. που επηρεάζονται από τη μεταποιητική διαδικασία και τα στάδια της ίδιας της μεταποιητικής διαδικασίας.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα του παρόντος πειράματος έδειξαν ότι όλες οι μεταποιήσεις δαμάσκημου (παρασκευή μαρμελάδας με τη επιμέρους διαδικασία της πλύσης, παρασκευή κομπόστας με τις επιμέρους διαδικασίες της πλύσης και παστερίωσης και παρασκευή

αποξηραμένου δαμάσκηνου με τις επιμέρους διαδικασίες πλύσης με δ/μα χλωρίνης και blanching), είχαν σημαντική επίδραση στα υπολείμματα των τριών δραστικών ουσιών myclobutanil, trifloxystrobin και deltamethrin. Το πλύσιμο που περιλαμβάνεται και στις τρεις κύριες παρασκευές μαζί με τη θερμική επεξεργασία ήταν οι σημαντικότεροι παράγοντες μείωσης των δραστικών myclobutanil και trifloxystrobin, ενώ η ξήρανση και θερμική επεξεργασία ήταν οι σημαντικότεροι παράγοντες μείωσης της δραστικής deltamethrin. Αυτά τα αποτελέσματα συμφωνούν με τη πλειονότητα της διαθέσιμης βιβλιογραφίας (η οποία είναι περιορισμένη για το δαμάσκηνο αλλά και για τις ίδιες τις μεταποιήσεις) και αυτό οφείλεται στις ιδιότητες των δραστικών ουσιών και κυρίως στη υδατοδιαλυτότητα, στον συντελεστή κατανομής οκτανόλης- νερού και στη σταθερά Henry για τη κάθε ουσία, αλλά και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους (μοριακό βάρος, σημείο βρασμού, χρόνος ημιζωής στα διάφορα υποστρώματα, κλπ). Συνοπτικά, οι απώλειες μάζας για τις δραστικές myclobutanil, trifloxystrobin και deltamethrin για τη ολική διαδικασία μεταποίησης σε μαρμελάδα ήταν 50%, 53,1% και 48,8% αντίστοιχα, για τη ολική διαδικασία παραγωγής κομπόστας οι απώλειες είναι 41,7%, 51,6% και 61,2% αντίστοιχα και για τη όλη διαδικασία της αποξήρανσης οι απώλειες είναι 69%, 69,8% και 5,9% αντίστοιχα. Οι αντίστοιχοι συντελεστές μεταποίησης (PF) για τις τρεις δραστικές για τη μεταποίηση μαρμελάδας είναι 0,54, 0,51 και 0,57, για τη διαδικασία παραγωγής κομπόστας είναι 0,61, 0,51 και 0,39 αντίστοιχα και για τη διαδικασία αποξήρανσης είναι 1,52, 1,49 και 4,48 για myclobutanil, trifloxystrobin και deltamethrin αντίστοιχα. Η σε βάθος ανάλυση έδειξε ότι η ξήρανση επέφερε μικρή μείωση (~6%) στη δ.ο. deltamethrin. Οι συντελεστές μεταποίησης άνω του ενός (PF>1), παρατηρούνται κατά τη αποξήρανση, για τον λόγο του ότι υπάρχει απώλεια υδατικού περιεχομένου από το φρούτο (περίπου 80% απώλεια υδατικού περιεχομένου), και όχι γιατί αυξήθηκαν οι συγκεντρώσεις μετά τη μεταποίηση. Η επαναληψιμότητα και οι ανακτήσεις από τα πειράματα ανάκτησης είναι ικανοποιητικά για τη μέθοδο εκχύλισης που ακολουθήθηκε (RSD<25% για τις περισσότερες μετρήσεις και ανακτήσεις 79-117% για τις τρεις δραστικές), ενώ τα LOD και LOQ για τη αναλυτική τεχνική, κυμαίνονταν μεταξύ 0,0013-0,00375mg/kg και 0,0046-0,012mg/kg αντίστοιχα και για τις τρεις δ.ο.

Τέλος, με τη χρήση του εργαλείου «PRIMo» της EFSA, έγινε εκτίμηση κινδύνου για μακροχρόνια και βραχυχρόνια κατανάλωση νωπού και μεταποιημένου δαμάσκηνου, για τις οποίες υπολογίστηκαν οι αντίστοιχες τοξικολογικές παράμετροι IEDI και IESTI με βάση τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων και συντελεστών μεταποίησης του παρόντος πειράματος. Η εκτιμώμενη μακροχρόνια πρόσληψη για τις τρεις δραστικές είναι χαμηλότερη του ADI (δεν

ξεπερνά το 2%, 0,8% και 0,2% του ADI για κάθε δ.ο. myclobutanil, trifloxystrobin και deltamethrin αντίστοιχα) σε δαμάσκηνα για το γενικό πληθυσμό και είναι απίθανο να προκαλέσουν ανησυχία για τη δημόσια υγεία. Επίσης δεν καταγράφηκε υπέρβαση σε καμία τοξικολογική παράμετρο αναφοράς που αφορά σε οξεία τοξικότητα για νωπό ή μεταποιημένο προϊόν (δεν ξεπερνούν το 11%, 12% και 60% του ARfD της κάθε δ.ο. myclobutanil, trifloxystrobin και deltamethrin, αντίστοιχα, σε ενήλικες, 5%, 12% και 28% του ARfD της κάθε δ.ο. σε ανηλίκους, αντίστοιχα, και 9%, 8% και 30% του ARfD της κάθε δ.ο. αντίστοιχα, για αποξηραμένο δαμάσκηνο), ακόμη και με εφαρμογή των υψηλότερων τιμών συγκέντρωσης που βρέθηκαν στη παρούσα μελέτη. Η Ορθή Γεωργική Πρακτική και οι γενικές οδηγίες για μεταποίησης που έχουν θεσμοθετηθεί εξασφαλίζουν τη απόλυτη ασφάλεια των καταναλωτών από τυχόν υπολείμματα φυτοπροστατευτικών προϊόντων στο άμεσο διάστημα ή σε βάθος χρόνου.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

6.1 Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία

Agilent Technologies, I. (2011). *The Essential Chromatography & Spectroscopy Catalog* (2011-2012 Edition). Canada: Agilent Technologies.

Albaseer, S. S. (2019). Factors controlling the fate of pyrethroids residues during post-harvest processing of raw agricultural crops: An overview. *Food Chemistry*, 295(May), 58–63. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.05.109>

Alister, C., Araya, M., Becerra, K., Volosky, C., Saavedra, J., & Kogan, M. (2018). Industrial prune processing and its effect on pesticide residue concentrations. *Food Chemistry*, 268(January), 264–270. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.06.090>

Amvrazi, E. G. (2011). Fate of Pesticide Residues on Raw Agricultural Crops after Postharvest Storage and Food Processing to Edible Portions. *Pesticides - Formulations, Effects, Fate*.

Prof. Margarita Stoytcheva (Ed.), 806. <https://doi.org/10.5772/13988>

Anastassiades, M. (2005). QuEChERS—a mini-multiresidue method for the analysis of pesticide residues in low-fat products. *CVUA Stuttgart*, 1–12. Retrieved from <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:QuEChERS+A+Mini-Multiresidue+Method+for+the+Analysis+of+Pesticide+Residues+in+Low-Fat+Products#0>

Anastassiades, M. (2006). The QuEChERS Method – Background Information and Recent Developments. *CVUA Stuttgart-1st Joint CRL Workshop*, 1–86.

Azam Ali, S. (2008). HOME-BASED FRUIT AND VEGETABLE PROCESSING : A Manual for Field Workers and Trainers BOOK 2 : Practical Guidance and Recipes. *Food and Agriculture Organization of the United Nations*, 2, 104. Retrieved from <http://www.fao.org/docrep/011/a1549e/a1549e00.pdf>

Bajwa, U., & Sandhu, K. S. (2014). Effect of handling and processing on pesticide residues in food- A review. *Journal of Food Science and Technology*, 51(2), 201–220. <https://doi.org/10.1007/s13197-011-0499-5>

Bayer Ελλάς A.B.E.E. (n.d.). Ωίδιο Πυρηνόκαρπων. Ανάκτηση από <https://www.cropscience.bayer.gr/>: <https://www.cropscience.bayer.gr/el-GR/Compendium/Pests-Diseases-Weeds/Diseases/Widio-purhnokarpwn.aspx>

Board for the authorisation of plant protection products and biocides. (2018). Evaluation Manual for the Authorisation of plant protection products and biocides according to Regulation (EC) No 1107/2009. *Ctgb-Plant Protection Products, Chapter 5*(version 2.2), 1–31.

Botu, I., Botu, M., Papachatzis, A., Cosmulescu, S., & Preda, S. (2012). Evolution of Plum Culture; Constrains and Perspectives. *ISHS Acta Horticulturae 968:II EUFRIN Plum and Prune Working Group Meeting on Present Constraints of Plum Growing in Europe*, 968(1). <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2012.968.1>

Brancato, A., Brocca, D., De Lentdecker, C., Erdos, Z., Ferreira, L., Greco, L., ... Villamar-Bouza, L. (2018). Modification of the existing maximum residue levels for mandestrobin in apricots, cherries, peaches/nectarines and plums. *EFSA Journal*, 16(1), 1–22. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2018.5148>

- Bundesinstitut für Risikobewertung. (2018). Fließschemata zur BfR-Datensammlung zu Verarbeitungsfaktoren. In *BfR-Bundesinstitut für Risikobewertung*.
- Cabras, P., Angioni, A., Garau, V. L., Pirisi, F. M., Brandolini, V., Cabitza, F., & Cubeddu, M. (1998). Pesticide Residues in Prune Processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *46*(9), 3772–3774. <https://doi.org/10.1021/jf980098p>
- California Prunes. (2010). California Dried Plum Board.
- Chai, S. C., Hooshmand, S., Saadat, R. L., Payton, M. E., Brummel-Smith, K., & Arjmandi, B. H. (2012). Daily Apple versus Dried Plum: Impact on Cardiovascular Disease Risk Factors in Postmenopausal Women. *Journal of the Academy of Nutrition and Dietetics*, *112*(8), 1158–1168. <https://doi.org/10.1016/j.jand.2012.05.005>
- Chang, S. K., Alasalvar, C., & Shahidi, F. (2016). Review of dried fruits : Phytochemicals , antioxidant efficacies , and health benefits. *Journal of Functional Foods*, *21*, 113–132. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2015.11.034>
- Chavarri, M. J., Herrera, A., & Ariño, A. (2005). The decrease in pesticides in fruit and vegetables during commercial processing. *International Journal of Food Science and Technology*, *40*(2), 205–211. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2004.00932.x>
- Codex Alimentarius Commission, & Joint FAO/WHO. (2017). Standard for Jams, Jellies and Marmaleades CXS 296-2009. *International Food Standards FAO/WHO Codex Alimentarius*, CXS 296-20, 10. <https://doi.org/10.1002/ejsp.2570>
- CVUA Stuttgart. (2011). QuEChERS-Cleanup-Options. In *CVUA Stuttgart-Chemisches und Veterinaruntersuchungsamt Stuttgart*.
- EFSA. (2009). Risk Assessment for Birds and Mammals.Proceedings from European Standard Characteristics of Non-Target Arthropd Regulatory Testing. *7*(12):1438. EFSA Journal.
- EFSA (European Food Safety Authority). (2010). Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance myclobutanil. *EFSA Journal*, *8*(10). doi: <https://doi.org/10.2903/jefsa.2010.1682>
- EFSA. (2013). *Calculation model Pesticide Residue Intake Model “PRIMo” revision 2*. Ανάκτηση από <https://www.efsa.europa.eu/en/applications/pesticides/tools>
- EFSA (European Food Safety Authority). (2015). Review of the existing maximum residue

levels for deltamethrin according to Article 12 of Regulation (EC) No 396 / 2005. *EFSA Journal*, 13(11), 104. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2015.4309>

EFSA. (2018). *Database of processing techniques and processing factors compatible with the EFSA food classification and description system FoodEx 2. Objective 1: Compendium of Representative Processing Techniques investigated in regulatory studies for pesticides*. Ανάκτηση από <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com:https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.2903/sp.efsa.2018.EN-1508>

EFSA. (2018). *Database of processing techniques and processing factors compatible with the EFSA food classification and description system FoodEx 2. Objective 3: European database of processing factors for pesticides in food*. Ανάκτηση από <https://efsa.onlinelibrary>: <https://efsa.onlinelibrary>

Ertekin, C., Gozlekci, S., Kabas, O., Sonmez, S., & Akinci, I. (2006). Some physical, pomological and nutritional properties of two plum (*Prunus domestica* L.) cultivars. *Journal of Food Engineering*, 75(4), 508–514. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.04.034>

EURL-SRM. (2020, May 5). *Compilation of Analytical Observations Reports*. Ανάκτηση από EU Reference Laboratories for Residues of Pesticides: https://www.eurl-pesticides.eu/docs/public/tmpl_article.asp?CntID=878&LabID=200&Lang=EN

European Commission. (2013). COMMISSION REGULATION (EU) No 283/2013 of 1 March 2013 laying down the reporting requirements for active substances in accordance with Regulation (EC) No Regulation (EC) No 1107/2009 of the European Parliament and of the Coun. *Official Journal of the European Union*, L 93(3), 1–84.

European Council. (2005). Regulation (EC) No 396/2005 of the European Parliament and of the Council of 23 February 2005 on maximum residue levels of pesticides in or on food and feed of plant and animal origin and amending Council Directive 91/414/EEC, OJ L 70/1, 16.

FAO. (2010). *Dried fruit - Fruit Processing Toolkit*. <https://doi.org/10.1017/S002081830000607X>

FRAC. (2019). *FRAC Code List. Fungal control agents sorted by cross resistance patterns and*

mode of action (including FRAC Code numbering).

González-Rodríguez, R. M., Rial-Otero, R., Cancho-Grande, B., Gonzalez-Barreiro, C., & Simal-Gándara, J. (2011). A review on the fate of pesticides during the processes within the food-production Chain. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, *51*(2), 99–114. <https://doi.org/10.1080/10408390903432625>

Grey, T. L., & McCullough, P. E. (2012). Sulfonylurea Herbicides' Fate in Soil: Sissipation, Mobility and Other Processes. *Weed Technology*(26), σσ. 579-581.

Holland, J., & Sinclair, P. (2004). Enviromental Fate of Pesticides an the Consequences for Residues in Food and Drinking Water. Στο D. Hamilton, & S. Crossley, *Pesticide Residues in Food and Drinking Water: Human Exposure and Risks* (σσ. 27-63). Chichester, West Sussex, England: John Wiley & Sons,Ltd Wiley Series in Agrochemicals and Plant Protection

Hrouzkova, S. (2016). Analytical Methods for Pesticide Detection in Foodstuffs. In U. G. Spizzirri & G. Cirillo (Eds.), *Food Safety: Innovative Analytical Tools for Safety Assessment* (pp. 225–255). <https://doi.org/10.1002/9781119160588>

Im, M. H., & Ji, Y. J. (2016). A review on processing factors of pesticide residues during fruits processing. *Journal of Applied Biological Chemistry*, *59*(3), 189–201. <https://doi.org/10.3839/jabc.2016.034>

Jang, I., Kang, S., & Ko, Y. (2013). Influence of plum (*Prunus mume* Siebold and Zucc.) products on growth performance, intestinal function and immunity in broiler chicks. *Journal of Poultry Science*, *50*(1), 28–36. <https://doi.org/10.2141/jpsa.0120028>

Jankowska, M., Łozowicka, B., & Kaczyński, P. (2019). Comprehensive toxicological study over 160 processing factors of pesticides in selected fruit and vegetables after water, mechanical and thermal processing treatments and their application to human health risk assessment. *Science of the Total Environment*, *652*, 1156–1167. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.324>

JMPR. (2002a). Deltamethrin. *Food and Agriculture Organization of the United Nations*, *135*(3), 167–357.

JMPR. (2002b). Trifloxystrobin. *Food and Agriculture Organization of the United Nations*, pp. 1181–1401. Berlin.

- JMPR. (2014). Myclobutanil. *Food and Agriculture Organization of the United Nations*, 181, 1283–1458.
- Kántor, A., Alexa, L., Kovács, B., & Czipa, N. (2018). Determination of nutritional parameters of commercial and homemade jams. *Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences*, 7(4), 407–411. <https://doi.org/10.15414/jmbfs.2017.7.4.407-411>
- Kaushik, G., Satya, S., & Naik, S. N. (2009). Food processing a tool to pesticide residue dissipation - A review. *Food Research International*, 42(1), 26–40. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2008.09.009>
- Keikotlhaile, B. M., Spanoghe, P., & Steurbaut, W. (2010). Effects of food processing on pesticide residues in fruits and vegetables: A meta-analysis approach. *Food and Chemical Toxicology*, 48(1), 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2009.10.031>
- Lentza-Rizos, C., & Kokkinaki, K. (2003). Residues of cypermethrin in field-treated grapes and raisins produced after various treatments. *Food Additives and Contaminants*, 19, 1162–1168. <https://doi.org/10.1080/0265203021000012385>
- Li, M., Liu, Y., Fan, B., Lu, J., He, Y., Kong, Z., ... Wang, F. (2015). A chemometric processing-factor-based approach to the determination of the fates of five pesticides during apple processing. *LWT - Food Science and Technology*, 63(2), 1102–1109. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.03.105>
- Łozowicka, B., & Jankowska, M. (2016). Comparison of the effects of water and thermal processing on pesticide removal in selected fruit and vegetables. *Journal of Elementology*, 21(1), 99–111. <https://doi.org/10.5601/jelem.2015.20.2.917>
- Milošević, T., & Milošević, N. (2018). Plum (*Prunus* spp.) Breeding. In J. M. Al-Khayri, S. M. Jain, & D. V. Johnson (Eds.), *Advances in Plant Breeding Strategies: Fruits* (Vol. 3, pp. 165–216). <https://doi.org/10.1007/978-3-030-23108-8>
- National Center for Biotechnology Information. (2020). *PubChem Compound Summary for CID 40585, Deltamethrin*. Ανάκτηση από <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Deltamethrin>
- OECD. (2008). *Test No. 508: Magnitude of the Pesticide Residues in Processed Commodities, OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 5*. Paris: OECD Publishing. doi:<https://doi.org/10.1787/9789264067622>

- Özbey, A., Karagöz, Ş., & Cingöz, A. (2017). Effect of Drying Process on Pesticide Residues in Grapes. *Gida / the Journal of Food*, 42(2), 204–209. <https://doi.org/10.15237/gida.gd16098>
- Peng, W., Zhao, L., Liu, F., Xue, J., Li, H., & Shi, K. (2014). Effect of paste processing on residue levels of imidacloprid, pyraclostrobin, azoxystrobin and fipronil in winter jujube. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 31(9), 1562–1567. <https://doi.org/10.1080/19440049.2014.941948>
- PPDB. (2007). *Pesticide Properties Data Base*. Ανάκτηση από University of Hertfordshire: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>
- Pugliese, P., Moltó, J. C., Damiani, P., Marín, R., Cossignani, L., & Mañes, J. (2004). Gas chromatographic evaluation of pesticide residue contents in nectarines after non-toxic washing treatments. *Journal of Chromatography A*, 1050(2), 185–191. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.08.032>
- Rendina, E., Hembree, K. D., Davis, M. R., Marlow, D., Clarke, S. L., Halloran, B. P., ... Smith, B. J. (2013). Dried Plum's Unique Capacity to Reverse Bone Loss and Alter Bone Metabolism in Postmenopausal Osteoporosis Model. *PLOS ONE*, 8(3), e60569. Retrieved from <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0060569>
- Romeiko, X. X., Lin, S., & Huang, G. (2020). Life cycle assessment of preserved plum production in Southern China. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 22(1), 197–209. <https://doi.org/10.1007/s10098-019-01777-y>
- Siddiq, M., & Sultan, M. T. (2012a). Plums and Prunes. In N.K. Sinha, N. K. Sidhu, J. Barta, J. S. B. Wu, & M. Pilar Cano (Eds.), *Handbook of Fruits and Fruit Processing* (Second, pp. 551–564). https://doi.org/10.1007/978-1-4939-1378-7_2
- Siddiq, M., & Sultan, M. T. (2012b). Plums and Prunes. In Nirmal K. Sinha, J. S. Sidhu, J. Barta, J. S. B. Wu, & M. P. Cano (Eds.), *Handbook of Fruits and Fruit Processing* (Second, pp. 551–570). Published 2012 by John Wiley & Sons, Ltd.
- Skidmore, M. W., & Ambrus, A. (2004). Pesticide Metabolism in Crops and Livestock. Στο D. Hamilton, S. Crossley, & W. S. Protection (Επιμ.), *Pesticide Residues in Food and Drinking Water: Human Exposure and Risks* (σσ. 63-120). Chichester, West Sussex, England: John Wiley & Sons, Ltd Wiley Series in Agrochemicals and Plant Protection.

- Todd, G. D., Wohlers, D., & Citra, M. (2003). Toxicological Profile for Pyrethrins and Pyrethroids. *U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry*, (September), 328.
- Tomlin, C. (2000). *The Pesticide Manual* (Twelfth εκδ.). Farnham, United Kingdom: British Crop Protection Council.
- Valera-Tarifa, N. M., Santiago-Valverde, R., Hernández-Torres, E., Martínez-Vidal, J. L., & Garrido-Frenich, A. (2020). Development and full validation of a multiresidue method for the analysis of a wide range of pesticides in processed fruit by UHPLC-MS/MS. *Food Chemistry*, 315(December 2018). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126304>
- Wenzi, T., Haedrich, J., Schaechtele, A., Robouch, P., & Stroka, J. (2016). Guidance Document on the Estimation of LOD and LOQ for Measurements in the Field of Contaminants in Feed and Food. EUR 28099 EN. In *European Union Reference Laboratory. Publications Office of the European Union, Luxembourg, ISBN 978-92-79-61768-3; doi:10.2787/8931. https://doi.org/10.2787/8931*
- Working Group "Ontwikkeling en Verbetering van Residuanalysemethoden". (1996). *Analytical Methods for Pesticide Residues in Foodstuffs* (6th ed.). (P. v. Zoonen, Ed.) Bilthoven, The Netherlands: General Inspectorate for Health Protection, Ministry of Public Health, Welfare and Sports, The Netherlands
- Yang, T., Zhao, B., Hou, R., Zhang, Z., Kinchla, A. J., Clark, J. M., & He, L. (2016). Evaluation of the Penetration of Multiple Classes of Pesticides in Fresh Produce Using Surface-Enhanced Raman Scattering Mapping. *Journal of Food Science*, 81(11), T2891–T2901. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.13520>
- Yigit, N., & Velioglu, Y. S. (2019). Effects of processing and storage on pesticide residues in foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 0(0), 1–20. <https://doi.org/10.1080/10408398.2019.1702501>

6.2 Ελληνική Βιβλιογραφία

- Βασιλακάκης, Μ. (2016). *Γενική και Ειδική Δενδροκομία*. Θεσσαλονίκη: Αγ. Σαββα Δ. Γαρταγάνη
- Ελληνική Στατιστική Αρχή. (2020). *ΕΜΠΟΡΕΥΜΑΤΙΚΕΣ ΣΥΝΑΛΛΑΓΕΣ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΟΣ*:

Σεπτέμβριος 2020.

- Ζιώγας, Β. Ν., & Μαρκόγλου, Α. Ν. (2010). *ΓΕΩΡΓΙΚΗ ΦΑΡΜΑΚΟΛΟΓΙΑ. Βιοχημεία, Φυσιολογία, Μηχανισμοί Δράσης και Χρήσεις των Φυτοπροστατευτικών Προϊόντων*. (Δεύτερη εκδ.). (Μ. Α. Ζιώγας Β., Επιμ.) Αθήνα: Ελληνικής Έκδοσης
- Θωμαΐδου, Φ., & Σταυράκη, Σ. (2017). *Βιομηχανία τροφίμων και ποτών*, σελ. 43.
- Κουντούρης, Α. (2010). Ροδιά, Δαμασκηλιά, Μύρτιλο, Βατόμουρο. *ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΑΓΡΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ & ΤΡΟΦΙΜΩΝ, ΓΕΝΙΚΗ ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ, Δ/ΝΣΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ, ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΔΕΝΔΡΟΚΗΠΕΥΤΙΚΗΣ*, pp. 1–18.
- Παπαδοπούλου-Μουρκίδου, Ε., & Πάτσιας, Ι. (2009). *Χρωματογραφία και Εργαστηριακές Τεχνικές Μελέτης Φυσικοχημικών και Βιολογικών Ιδιοτήτων και Αναλύσεων Υπολειμμάτων Γεωργικών Φαρμάκων*. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Μέθεξις
- Τσακανίκας, Α., Βασιλειάδης, Μ., Θωμαΐδου, Φ., Κόρρα, Ε., Μουστάκας, Α., Ντεμιάν, Η., & Σταυράκη, Σ. (2017). Ο τομέας μεταποίησης στη Ελλάδα Τάσεις και προοπτικές. *FOUNDATION FOR ECONOMIC & INDUSTRIAL RESEARCH*, p. 266.
- Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων. (2013). *ΟΔΗΓΙΕΣ ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗΣ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ ΤΗΣ ΔΑΜΑΣΚΗΝΙΑΣ*.