



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

Επίδραση υπεροξειδίου του υδρογόνου στην τοξικότητα των βιολογικών πρώτων υλών

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Α. ΒΛΥΣΙΔΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ: ΧΑΤΖΗΧΡΗΣΤΟΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ

ΑΘΗΝΑ 2017

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Στο εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. έλαβε χώρα η παρούσα διπλωματική εργασία που είχε ως σκοπό τη βιβλιογραφική ανασκόπηση για την επίδραση του υπεροξειδίου του υδρογόνου στην τοξικότητα των βιολογικών πρώτων υλών.

Ολοκληρώνοντας την διπλωματική μου εργασία, θα ήθελα να εκφράσω ειλικρινώς τις ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα της εργασίας κ. Βλυσίδα Απόστολο, Καθηγητή Ε.Μ.Π., που με την συνεχή συμπαράσταση αλλά και τις πολύτιμες συμβουλές του συνέβαλε στην πραγματοποίηση της συγκεκριμένης εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλο το προσωπικό του εργαστηρίου για τη βοήθεια τους και την καλή επικοινωνία που είχαμε.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την οικογένεια μου για την ηθική και οικονομική στήριξη που μου παρείχαν και μου παρέχουν όλα αυτά τα χρόνια.

Με εκτίμηση,

ΧΑΤΖΗΧΡΗΣΤΟΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η χρήση του υπεροξειδίου του υδρογόνου σαν μέσον αποτοξικοποίησης βιολογικών α' υλών είναι ευρέως διαδεδομένη. Εντούτοις μέχρι σήμερα το υπεροξείδιο του υδρογόνου δεν κατατάσσεται στις α' ύλες που επιτρέπεται να χρησιμοποιούνται στα συστατικά παραγωγής βιολογικών προϊόντων. Η εργασία αυτή θα ασχοληθεί πρωτίστως με την συλλογή της βιβλιογραφίας που αφορά την χρήση του υπεροξειδίου του υδρογόνου στις βιολογικές καλλιέργειες και δευτερευόντως στα σημεία αμφισβήτησης. Στη συγκεκριμένη εργασία παρουσιάζονται όλες οι κρίσιμες παράμετροι που αφορούν τη συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου, τις επιτρεπόμενες προς χρήση συγκεντρώσεις και τις βέλτιστες συνθήκες που χρησιμοποιούνται. Αποδείχθηκε ότι το υπεροξείδιο του υδρογόνου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποτοξικοποίηση των βιολογικών πρώτων υλών, καθώς αφαιρεί την πλειοψηφία των επιμολυντών χωρίς να αφήνει κανένα τοξικό υπόλειμμα. Η ανώτερη περιεκτικότητα για τη χρήση του είναι ίση με 5% (w/w).

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Υπεροξείδιο του υδρογόνου; Fenton; Μικρόβια; Χημικοί επιμολυντές; Βιολογικά προϊόντα

ABSTRACT

The use of hydrogen peroxide as a substance for detoxifying biological raw materials is widespread. However, up to now hydrogen peroxide is not within the substances allowed for use in organic ingredients. This work will primarily deal with the collection of literature on the use of hydrogen peroxide in organic crops and second (experimental) with the points of challenge. All crucial parameters concerning the concentration of hydrogen peroxide, the matrices and the conditions used are discussed. It was proved that hydrogen peroxide can be used for detoxifying biological raw materials since it removes the majority of contaminants without leaving any toxic residual. The upper content for hydrogen peroxide use is equal to 5% (w/w).

KEYWORDS: Hydrogen peroxide; Fenton; Microbes; Chemical Contaminants; Biological products

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	2
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	3
ABSTRACT	4
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	5
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	7
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	9
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	10
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Η ΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	13
2.1 Συστήματα Fenton	13
2.2 Ο αποδεδειγμένος βιολογικός ρόλος του υπεροξειδίου του υδρογόνου	15
2.3 Σύμπλοκα μαγνησίου και βιολογική δράση.....	16
2.4 Επίδραση φωτός και άλλων μεταλλικών συστατικών στην δράση του H ₂ O ₂	19
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Η ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΤΡΟΦΙΜΑ	23
3.1 Τρόπος χρήσης του H ₂ O ₂	23
3.2 Η δράση του H ₂ O ₂ εναντίον συγκεκριμένων μικροβίων	26
3.3 Η δράση του H ₂ O ₂ στις οργανοληπτικές ιδιότητες του τροφίμου	31
3.4 Τρόφιμα με φυσική περιεκτικότητα σε H ₂ O ₂ και η αποδεδειγμένη δράση τους	34
3.5 Η δράση του H ₂ O ₂ στο οξειδωτικό stress των φυτών	37
3.5.1 Οξείδωση λιπιδίων	38
3.5.2 Μετατροπή πρωτεϊνών.....	39
3.5.3 Επίδραση στους υδατάνθρακες	40
3.5.4 Μηχανισμοί δράσης ενάντια οξειδωτικού στρες	40

3.5.5	Η ευθύνη του υπεροξειδίου του υδρογόνου	41
3.6	Η δράση του H ₂ O ₂ ως εδαφοβελτιωτικού για την παραγωγή βιολογικών φρούτων και λαχανικών.....	41
3.6.1	Η δράση του H ₂ O ₂ ενάντια στα φυτοφάρμακα για την παραγωγή βιολογικών προϊόντων.....	43
3.6.2	Η δράση του H ₂ O ₂ ενάντια σε πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs).....	45
3.6.3	Η δράση του H ₂ O ₂ ενάντια σε πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs)	46
3.6.4	Η δράση του H ₂ O ₂ ενάντια στους ολικούς πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες (TPH)	47
3.7	Αρνητικές επιδράσεις του H ₂ O ₂ -Έλεγχος κρίσιμων παραμέτρων	48
4.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΠΟΥ ΔΙΕΠΕΙ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.....	52
4.1	Η υφιστάμενη νομοθεσία.....	52
4.2	Δελτίο δεδομένων ασφαλείας του υπεροξειδίου του υδρογόνου.....	55
4.3	Τα σημεία αμφισβήτησης.....	62
4.4	Πρόταση ερευνητικής μελέτης και πειραματικού σχεδιασμού	64
4.4.1	Επίδραση συστημάτων Fenton στο έδαφος	64
4.4.2	Επίδραση συστημάτων Fenton σε λαχανικά και φρούτα βιολογικής καλλιέργειας.....	69
5.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	73
6.	ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ.....	74
7.	ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ.....	75
8.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	76

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 2.1: Κυτταρικές πηγές υπεροξειδίου του υδρογόνου	16
Σχήμα 2.2: Καταλυτικός κύκλος Mn στα συστήματα υπεροξειδίου/Mn/πορφυρίνης	18
Σχήμα 2.3: Μηχανισμός εξόντωσης καρκινικών κυττάρων μέσω παραγωγής του υπεροξειδίου του υδρογόνου	19
Σχήμα 2.4: Χαρακτηριστικές μορφές μεταλλοπορφυρινών	22
Σχήμα 3.1: Βαθμολογία πάνελ γευσιγνωσίας για την εμφάνιση σε δείγματα που φυλάχθηκαν στους 5 °C	32
Σχήμα 3.2: Βαθμολογία πάνελ γευσιγνωσίας για την εμφάνιση σε δείγματα που φυλάχθηκαν στους 10 °C	33
Σχήμα 3.3: Βαθμολογία πάνελ γευσιγνωσίας για τη γενικότερη αποδοχή σε δείγματα που φυλάχθηκαν στους 5 °C	34
Σχήμα 3.4: Αλληλουχία αντιδράσεων κατά τη διάρκεια του οξειδωτικού στρες	38
Σχήμα 3.5: Βασικές διεργασίες τύπου AOPs για καθαρισμό εδαφών	42
Σχήμα 3.6: Η τροφική αλυσίδα.....	43
Σχήμα 3.7: Αλλεργικές αντιδράσεις από έκθεση σε υπεροξείδιο του υδρογόνου.....	49
Σχήμα 3.8: Δοχεία φύλαξης εσωτερικών χώρων	51
Σχήμα 3.9: Δεξαμενές φύλαξης εξωτερικών χώρων	51
Σχήμα 4.1: Η τελική αναφορά της Ε.Ε για τη χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου.....	52
Σχήμα 4.2: Η τελική αναφορά της Ευρωπαϊκής αρχής για την ασφάλεια των τροφίμων σε σχέση με τη χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου	52
Σχήμα 4.3: Τυχαία δειγματοληψία εδάφους	64
Σχήμα 4.4: Αναλυτικός ζυγός 4 δεκαδικών ψηφίων	65
Σχήμα 4.5: Πολύμετρο για μέτρηση pH και αγωγιμότητας.....	66
Σχήμα 4.6: Πυριαντήριο για μέτρηση οργανικής ουσίας.....	67

Σχήμα 4.7: Συσκευή Kjeldahl	67
Σχήμα 4.8: Τρυβλίο με θρεπτικό υλικό για μέτρηση ολικής μικροβιακής χλωρίδας	68
Σχήμα 4.9: Τρυβλίο με θρεπτικό υλικό για μέτρηση των αποικιών <i>Staphylococcus aureus</i> (ροζ κουκκίδες)	70
Σχήμα 4.10: Τρυβλίο με θρεπτικό υλικό για μέτρηση των αποικιών <i>Esc. Coli</i> (πράσινες κουκκίδες).....	71
Σχήμα 4.11: Τρυβλίο με θρεπτικό υλικό για μέτρηση των αποικιών ζυμών και μυκήτων.....	71

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 3.1: Προδιαγραφές χρήσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου	24
Πίνακας 3.2: Εγκεκριμένοι τρόποι χρήσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου.....	25
Πίνακας 3.3: Ενδεικτική χρήση του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε διάφορα φρούτα	30
Πίνακας 3.4: Μικροοργανισμοί που αντιμετώπιστηκαν από το μέλι λόγω παρουσίας υπεροξειδίου του υδρογόνου	36
Πίνακας 3.5: Ενώσεις και μέταλλα που δεν πρέπει να έρχονται σε επαφή με το H ₂ O ₂	50
Πίνακας 4.1: Επιτρεπόμενες χρήσεις H ₂ O ₂ με βάση τα υφιστάμενα δεδομένα.....	54
Πίνακας 4.2: Ταυτότητα και ιδιότητες του υπεροξειδίου του υδρογόνου τα οποία πρέπει να συμπεριλαμβάνονται στο δελτίο δεδομένων ασφαλείας.....	56
Πίνακας 4.3: Δελτίο δεδομένων ασφαλείας για τη διακίνηση υπεροξειδίου του υδρογόνου	57

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Πολλές ασθένειες είναι εκείνες που σήμερα σχετίζονται με την κατανάλωση ωμών λαχανικών, φρούτων και διαφόρων άλλων πρώτων υλών που προορίζονται για την παρασκευή των τροφίμων έτοιμων προς κατανάλωση (Berger et al, 2010; Doyle & Erickson, 2008). Συνεπώς, η ανησυχία για τους παθογόνους οργανισμούς των φρέσκων τροφίμων έχει αυξηθεί και για το λόγο αυτό η Ευρωπαϊκή Επιτροπή θέσπισε κανονισμό περί μικροβιολογικών κριτηρίων σε τρόφιμα (ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) αριθ. 2073/2005). Οι παθογόνοι μικροοργανισμοί που μπηκαν στο συγκεκριμένο κανονισμό είναι η *E.Coli*, η *Listeria monocytogenes*, η *Salmonella*, οι *Σταφυλοκοκκικές εντεροτοξίνες*, και τα *Enterobacteriaceae*. Η νομοθεσία μάλιστα είναι ιδιαίτερα αυστηρή για τη *Salmonella* και τη *Listeria monocytogenes*, όπου επιβάλλεται η απουσία τους ανά 25 γραμμάρια τροφίμου. Σε ότι αφορά την *E. Coli* η νομοθεσία αναφέρει για την πλειονότητα των ωμών λαχανικών και φρούτων ως μέγιστο όριο τις 100 αποικίες ανά γραμμάριο τροφίμου. Τα φρέσκα προϊόντα μπορούν να προσληφθούν από παθογόνους μικροοργανισμούς είτε από επιμόλυνση από το έδαφος και το νερό άρδευσης είτε κατά τη μεταφορά και το χειρισμό τους (Beuchat, 2002; Lee, Costello & Kang, 2004; Oliveira, Usall, Viñas, Solsona & Abadias, 2011). Επομένως, ο προληπτικός έλεγχος και η διατήρηση της ασφάλειας των τροφίμων παίζει καθοριστικό ρόλο για τη διατήρηση της ποιότητας του προϊόντος και αποτελεί βασικό άξονα της βιομηχανίας των τροφίμων που εξασφαλίζεται μέσα από τη εφαρμογή και διατήρηση συστημάτων ISO 22000 και HACCP (Hazard Analysis Critical Control Point).

Για τη διασφάλιση της υγιεινής των τροφίμων έχουν προταθεί διάφοροι τρόποι με τους πλέον συνηθισμένους σε συνθήκες ρουτίνας η πλύση με απλό ή χλωριωμένο νερό (τελική συγκέντρωση 50-200 mgCl₂/L νερού) (Parish et al., 2003; Back et al., 2014). Ειδικότερα, οι χημικές ουσίες με βάση το χλώριο αποτελούν τις πλέον χρησιμοποιούμενες ως απολυμαντικά για τα νωπά τρόφιμα. Ωστόσο, αυτή η επεξεργασία οδηγεί σε μείωση του μικροβιακού φορτίου λιγότερο από 2 log CFU/g, όπως έχουν αποδείξει σχετικές μελέτες (Zhang & Farber, 1996; Beuchat, 1999; Taormina & Beuchat, 1999).

Η βιομηχανία όμως σήμερα απαιτεί την εφαρμογή νέων τεχνολογιών απορρύπανσης, όπου το απαιτούμενο επίπεδο αδρανοποίησης των παθογόνων μικροοργανισμών να υπερβαίνει το ποσοστό του 99,9%. Επιπλέον, οι μικροοργανισμοί δεν είναι επιφανειακά και ομοιόμορφα κατανεμημένοι πάνω σε ένα τρόφιμο. Επομένως η χρήση επιφανειακών υδατικών απολυμαντικών δεν επιφέρει πάντα το επιθυμητό αποτέλεσμα (Sapers, 2001; Zottola, 1994; Lindsay & Von Holy, 1999; Foschino et al., 1998). Οι σύγχρονες τεχνικές απολύμανσης σχετίζονται με την εφαρμογή του απολυμαντικού σε αέρια μορφή, καθώς η μέθοδος αυτή έχει μεγαλύτερη ικανότητα διείσδυσης που μπορεί να διευκολύνει τον καλύτερο έλεγχο των παθογόνων μικροοργανισμών στα φρέσκα προϊόντα.

Σε αυτή την κατηγορία απολυμαντικών ανήκει και το υπεροξειδίο του υδρογόνου, το οποίο ως υγρό έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως και σήμερα χρησιμοποιείται κυρίως στην αέρια μορφή μετά από ψεκασμό. Το υπεροξειδίο του υδρογόνου είναι γνωστό ως αντισηπτικό λόγω των κυτταροτοξικών επιδράσεων του σε πολλούς μικροοργανισμούς όπως είναι τα βακτήρια. Η δράση του ως απολυμαντικό είναι ευρέως διαδεδομένη (Halliwell & Gutteridge, 1999) και σήμερα χρησιμοποιείται κατά κόρον στη βιομηχανία τροφίμων για την τήρηση των κανόνων υγιεινής και ασφάλειας των τελικών προϊόντων. Το υπεροξειδίο του υδρογόνου με την αποδεδειγμένη οξειδωτική του ικανότητα εμπλέκεται σε μία ευρεία ποικιλία αντιδράσεων που αφορούν όλα τα στάδια της ανάπτυξης των φυτών, των φρούτων και γενικά όλων εκείνων των πρώτων υλών από τα οποία θα προκύψει το τελικό προϊόν προς κατανάλωση (Kuźniak & Urbanek, 2000; Neill et al, 2002a; Neill et al, 2002b; Apel & Hirt, 2004; Hung et al., 2005). Από χημικής απόψεως, το υπεροξειδίο του υδρογόνου είναι το προϊόν αναγωγής δύο ηλεκτρονίων του O_2 . Έχει τη δυνατότητα παροχής οξυγόνου για χημική αντίδραση, αλλά όχι όπως οι ελεύθερες ρίζες (Halliwell et al. 2000) και σε σύγκριση με το υπεροξειδίο, O_2^* και με τη ρίζα υδροξυλίου, $\cdot OH$ είναι σχετικά «ασφαλές». Απουσία στοιχείων μετάπτωσης, είναι σταθερή και αδρανής χημική ένωση, ακόμα και σε υψηλές περιεκτικότητες.

Μέχρι σήμερα, το υπεροξειδίο του υδρογόνου έχει δείξει σημαντική δράση εναντίον βακτηρίων, μυκήτων, ζυμών, σπόρια μυκήτων και ιών (Block, 2001; McDonnell & Russell, 1999). Μάλιστα υπάρχουν και τρόφιμα όπως το μέλι με

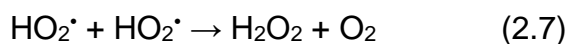
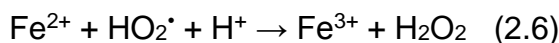
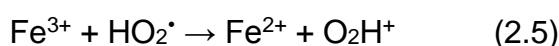
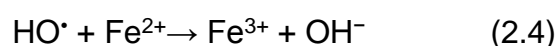
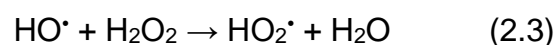
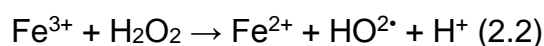
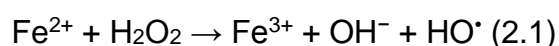
φυσική περιεκτικότητα σε υπεροξειδίο του υδρογόνου, τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί για την καταστροφή παθογόνων μικροοργανισμών (Manzoori et al., 2006; Taormina et al., 2001). Γενικά, προτιμάται η αέρια μορφή, καθώς παράγονται λιγότερο τοξικά παραπροϊόντα, η οποία έχει χρησιμοποιηθεί σε ιατρικά εργαστήρια, σε φαρμακοβιομηχανίες και σε άλλους παρεμφερείς τομείς (Klapes & Vesley, 1990; Charles et al. 1991; Smilanick et al., 1994; French et al., 2004).. Παρόλα αυτά η χρήση σε βιομηχανίες τροφίμων δεν είναι ακόμα ευρέως διαδεδομένη λόγω κάποιων κανόνων ασυμβατότητας. Σκοπός επομένως της παρούσας εργασίας είναι να παρουσιαστεί μια πλήρης βιβλιογραφική ανασκόπηση σε θέματα χρήσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου σαν μέσον αποτοξικοποίησης βιολογικών πρώτων υλών. Εντούτοις μέχρι σήμερα το υπεροξειδίο του υδρογόνου δεν κατατάσσεται στις πρώτες ύλες που επιτρέπεται να χρησιμοποιούνται στα συστατικά παραγωγής βιολογικών προϊόντων. Η εργασία αυτή θα ασχοληθεί με τη χρήση του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε όλους εκείνους τους τομείς που αφορούν τις πρώτες ύλες παραγωγής βιολογικών προϊόντων κάνοντας για πρώτη φορά πλήρη ανασκόπηση «από το χωράφι έως το πιρούνι» (field to fork) και δευτερευόντως στα σημεία αμφισβήτησης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

Η ΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

2.1 Συστήματα Fenton

Η διαδικασία Fenton πρωτοπεριγράφηκε το 1894 από τον HJH Fenton, ο οποίος επιθυμούσε την ανάπτυξη μεθόδου προσδιορισμού του τρυγικού οξέος με χρήση του υπεροξειδίου του υδρογόνου ως οξειδωτικό και του θειικού άλατος ως καταλύτη (Fenton, 1894). Ο μηχανισμός όπως αρχικά προτάθηκε από τους Haber και Weiss (1934) για την διάσπαση του H₂O₂ σε όξινο διάλυμα, απουσία φωτός και οργανικής ουσίας, αποτελείται από την ακολουθία των αντιδράσεων 2.1-2.7.



Στα συστήματα Fenton ορισμένοι παράγοντες παίζουν πολύ σπουδαίο ρόλο. Ο σημαντικότερος από αυτούς είναι η τιμή του pH. Οι βέλτιστες συνθήκες επιτυγχάνονται σε τιμές pH μικρότερες από 4. Σε υψηλότερες τιμές ο τρισθενής σίδηρος μετατρέπεται σε ίζημα που αποτελείται κυρίως από υδροξυλικές ενώσεις (Garrido-Ramirez et al., 2010). Η συζήτηση κατά πόσο οι υδροξυλικές ρίζες ή τα συστήματα [Fe^{IV} = O]²⁺ παίζουν τον κυρίαρχο ρόλο στη διαδικασία Fenton απασχολεί την επιστημονική κοινότητα τις τελευταίες δεκαετίες. Μια σημαντική παραλλαγή της αντίδρασης Fenton περιλαμβάνει τη δέσμευση ενός μετάλλου σε ένα βιολογικό μόριο το οποίο όμως έχει την ικανότητα να οξειδωθεί. Στην περίπτωση αυτή, οι αντιδράσεις καταλύονται από το δεσμευμένο μέταλλο με οξειδωτικές ιδιότητες, όπως παρατηρείται για παράδειγμα στην καταλυόμενη οξείδωση του DNA από το χαλκό καθώς και στην οξείδωση της πρωτεΐνης από ένα σύστημα αποτελούμενο από μείγμα

σιδήρου / ασκορβικού οξέος (Oszajca et al., 2016; Chevion, 1998; Stadtman, 1990) .

Η διαδικασία αποσύνθεσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου για την *in situ* παραγωγή των ριζών υδροξυλίου, καταλυόμενη από ιόντα σιδήρου έχει χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα για προηγμένες διεργασίες οξειδωσης (Advanced Oxidation Processes ή AOPs) σε διάφορες εφαρμογές, που αφορούν το περιβάλλον, τον πρωτογενή τομέα και την διαδικασία παραγωγής τροφίμων. Μια ποικιλία διαφορετικών μορφών του σιδήρου (άλατα και οξειδία του Fe^{2+} ή Fe^{3+}) έχουν χρησιμοποιηθεί για διάφορες διεργασίες όπως της αποικοδόμησης των φαινολών, της διάσπασης των φυτοφαρμάκων, της καταστροφής μικροοργανισμών, την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και τη διάσπαση των αναδυόμενων ρύπων (Miralles-Cuevas, 2014; Oh et al., 2014; Méndez-Arriaga et al. 2010; Bach et al., 2010; Zapata et al., 2009; Huang et al., 2008).

Ωστόσο, η απαίτηση για όξινες συνθήκες περιορίζει την εφαρμογή των προηγμένων διεργασιών οξειδωσης. Για το λόγο αυτό, ερευνήθηκαν εναλλακτικά καταλυτικά συστήματα που προσομοιάζαν το σύστημα Fenton με χρήση διαφόρων μετάλλων μεταπτώσης για την ενεργοποίηση του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Ο ιδανικός καταλύτης Fenton θα πρέπει να παρουσιάζει μια σειρά από ιδιότητες, όπως διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις σταθερές σε μία ευρεία περιοχή pH και οι οποίες να επιτρέπουν την αναγέννηση της δραστικής μορφής του μέσω ενός απλού οξειδοαναγωγικού κύκλου.

Τα ακόλουθα οξειδοαναγωγικά συστήματα έχουν αναφερθεί για την κατάλυση των αντιδράσεων τύπου Fenton: Cu^{II}/Cu^I , Ti^{IV}/Ti^{III} , Co^{III}/Co^{II} , Mn^{IV}/Mn^{II} , Ce^{IV}/Ce^{III} , $Cr^{VI}/Cr^{V,IV,III}$, Ru^{III}/Ru^{II} , Al^{III}/Al^0 , (Oszajca et al., 2016). Τα συγκεκριμένα συστήματα μπορούν να λειτουργούν επίσης σε ουδέτερα ή αλκαλικά διαλύματα. Οι μηχανισμοί του μετασχηματισμού υπεροξειδίου του υδρογόνου είναι, ωστόσο, ειδικοί για κάθε σύστημα. Οι συγκεκριμένες διαδικασίες ελέγχονται από το pH και τα συστατικά του συστήματος και ειδικότερα από τις θέσεις υποκατάστασης των μεταλλικών ιόντων στα σύμπλοκα. Κάθε καταλύτης διαφορετικός από τα ιόντα του σιδήρου έχει τα μειονεκτήματα του τα οποία αντισταθμίζουν το πλεονέκτημα της δυνατότητας

εφαρμογής τους σε ευρεία περιοχή pH. Ως εκ τούτου, η εύρεση του κατάλληλου συστήματος με υψηλή οξειδωτική ικανότητα ως προς το υπεροξειδίο του υδρογόνου, το οποίο όμως παράλληλα θα είναι φιλικό ως προς το περιβάλλον με χαμηλό κόστος αποτελεί αντικείμενο της σύγχρονης έρευνας.

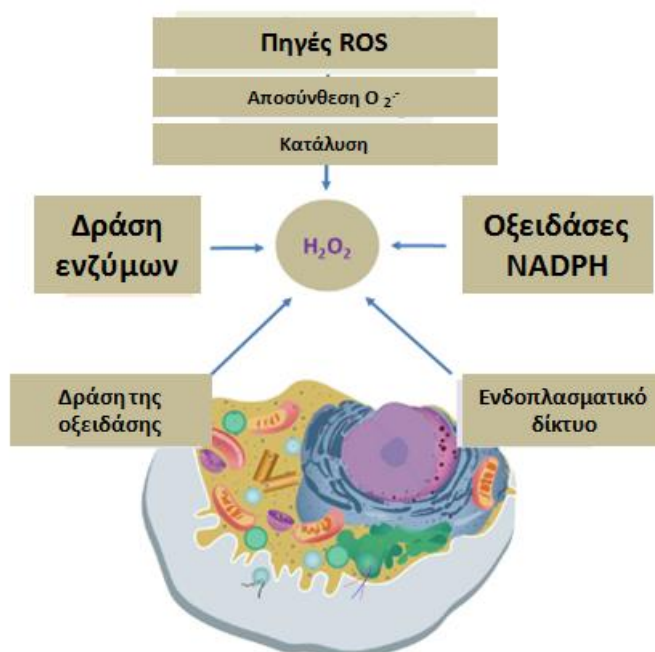
2.2 Ο αποδεδειγμένος βιολογικός ρόλος του υπεροξειδίου του υδρογόνου

Το υπεροξειδίο του υδρογόνου αποτελεί μια σημαντική πηγή δραστηρικής μορφής οξυγόνου (Reactive Oxygen Species ή ROS) που σχηματίζεται στα κύτταρα ζώων από διάφορες ενδοκυτταρικές πηγές, καθώς και στα φυτά κυρίως στα μιτοχόνδρια και τους χλωροπλάστες. Η δράση του H₂O₂ είναι ευρέως γνωστή στη βιολογία και την ιατρική, που περιλαμβάνει τον ομαλό κυτταρικό πολλαπλασιασμό μέχρι και την επούλωση κυτταρικών ζημιών. Από την άλλη όμως, ανώμαλη παραγωγή H₂O₂ προκαλεί οξειδωτικό στρες και τραυματισμό των ιστών, συμβάλλοντας έτσι στην εμφάνιση της παθοφυσιολογίας.

Ως ένα σημαντικό προϊόν της φαγοκυτταρικής διαδικασίας, το H₂O₂ εμπλέκεται στην εξόντωση των παθογόνων εισβολέων μέσω του σχηματισμού υποχλωριώδους οξέος, μιας πολύ πιο ισχυρής οξειδωτικής μορφής. Το H₂O₂ μπορεί επίσης να σκοτώσει τους μικροοργανισμούς μέσω του σχηματισμού της υδροξυλικής ρίζας μέσω της αντίδρασης Fenton, όπως ήδη περιγράφηκε (αντιδράσεις 2.1-2.7). Εκτός από τις αντισηπτικές του ιδιότητες, μια πρόσφατη μελέτη απέδειξε και τη δράση του ως ισχυρό χημειοελεκτικό για τα λευκοκύτταρα ενισχύοντας το ανοσοποιητικό σύστημα (Hopkins, 2017; Kim et al., 2016).

Οι δραστηρές μορφές οξυγόνου που προέρχονται από τα μιτοχόνδρια έχουν πρόσφατα αποδειχθεί ότι παίζουν σημαντικό ρόλο στην προσαρμοστική ανοσία, συμπεριλαμβανομένης της ενεργοποίησης των T κυττάρων και το σχηματισμό μνήμης και άλλων παρόμοιων διεργασιών που ενισχύουν το ανοσοποιητικό σύστημα (Okoye et al., 2015; Jang et al., 2015; Sena et al., 2013). Παρόλο που η ακριβής διαδικασία με την οποία οι δραστηρές μορφές οξυγόνου εμπλέκονται στη διαδικασία ενεργοποίησης του ανοσοποιητικού συστήματος δεν είναι γνωστή, είναι σίγουρο ότι το H₂O₂ φαίνεται να είναι η

σημαντικότερη ROS που δρα σαν ένα μόριο σηματοδότησης για τη ρύθμιση της προσαρμοστικής ανοσίας (Gill et al., 2013). Επιπλέον δράσεις του H_2O_2 σχετίζονται με τη βλαστική κυτταρική βιολογία, όπου ενώ σε υψηλά επίπεδα περιεκτικότητας H_2O_2 μειώνεται η διάρκεια ζωής τους, σε φυσιολογικά επίπεδα ρυθμίζεται ο σωστός πολλαπλασιασμός τους. Στο σχήμα 2.1 παρουσιάζεται η διαδικασία παραγωγής του υπεροξειδίου του υδρογόνου μέσα στα κύτταρα.



Σχήμα 2.1: Κυτταρικές πηγές υπεροξειδίου του υδρογόνου (Hopkins et al., 2017).

Επομένως η αξία του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε δομικά μοντέλα οργανισμών είναι ιδιαίτερα σημαντική. Για το λόγο αυτό, και επειδή επιπλέον η εμπορική του διάθεση είναι εύκολη, το H_2O_2 είναι ίσως το πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενο χημικό για τη μελέτη του οξειδωτικού στρες σε πειραματικά μοντέλα. Πράγματι, ένα μεγάλο μέρος της τρέχουσας επιστημονικής γνώσης στο οξειδωτικό στρες των κυττάρων προκύπτει από μελέτες που χρησιμοποιούν H_2O_2 .

2.3 Σύμπλοκα μαγγανίου και βιολογική δράση

Η διαθεσιμότητα των πολλών οξειδωτικών καταστάσεων, με σταθερότητα σε σχετικά στενό εύρος pH και εύκολα μετατρέψιμες η μία στην άλλη, έχει ως αποτέλεσμα να κάνει το μαγγάνιο ένα ιδιαίτερος χρήσιμο καταλυτικό κέντρο. Παρά το γεγονός ότι η ισχυρή οξειδοαναγωγική του δράση μπορεί να

οδηγήσει σε άμεση οξείδωση του υποστρώματος, έχει την ικανότητα παραγωγής ακόμα πιο δραστικών μορφών που στη συνέχεια εμπλέκονται σε βιοχημικές αντιδράσεις και σε περιβαλλοντικές ή βιομηχανικές διεργασίες. Σε αυτές τις περιπτώσεις, το ιόν μαγγανίου επιστρέφει ως επί το πλείστον στη βασική του μορφή σε σχέση με τις επικρατούσες συνθήκες, κλείνοντας έτσι τον καταλυτικό του κύκλο.

Η αλληλεπίδραση του μαγγανίου με το υπεροξείδιο του υδρογόνου μπορεί να οδηγήσει, ανάλογα με την κατάσταση οξειδώσεως του ιόντος και τις συνθήκες αντίδρασης, τόσο στην οξείδωση όσο και στην αναγωγή του μετάλλου. Τα δισθενή και τρισθενή ιόντα του μαγγανίου αντιδρούν με το H₂O₂ και σχηματίζουν οξο-σύμπλοκα, όπως Mn^{IV}=O και Mn^V=O όπως παρουσιάζεται κατά γενικό τρόπο στην εξίσωση 2.8:



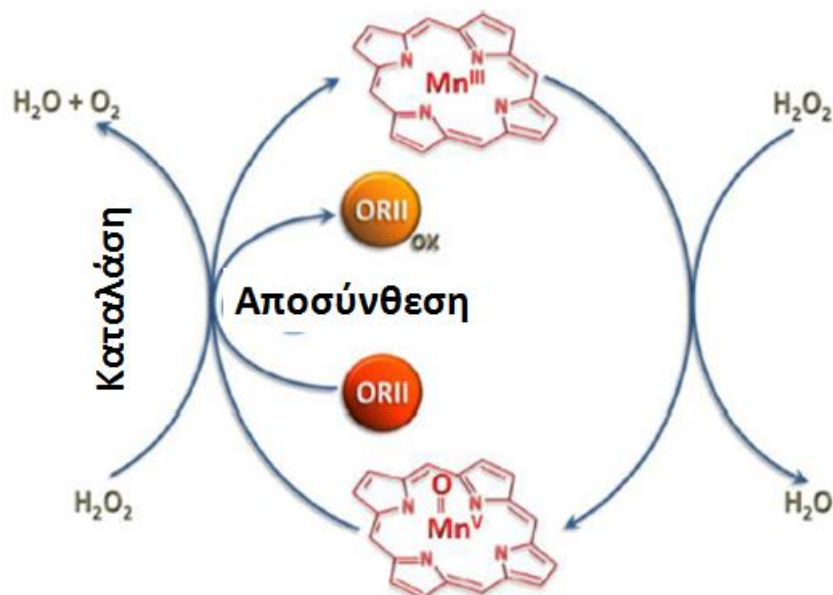
Σε αντάλλαγμα, πολλά σύμπλοκα μαγγανίου με υψηλό σθένους υφίστανται διάσπαση μετά από αντίδραση με το υπεροξείδιο του υδρογόνου σε νερό, οξυγόνο και δισθενές ή τρισθενές ιόν μαγγανίου, «αποκαλύπτοντας» έτσι τη δράση του ενζύμου της καταλάσης (εξίσωση 2.9).



Λαμβάνοντας υπόψη τον ιδιαίτερο ρόλο που διαδραματίζουν οι τετραπυρρόλες τόσο στα βιολογικά συστήματα όσο και στις βιομηχανικές καταλυτικές διεργασίες, ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε για να διερευνηθεί η επίδραση του υποκαταστάτη της πορφυρίνης στις ιδιότητες του μεταλλικού κέντρου. Στην περίπτωση του μαγγανίου, αποκαλύφθηκε ότι το σύμπλεγμα Mn(III)/πορφυρίνη παρουσία H₂O₂ εμφανίζει ταυτόχρονα και υψηλή δραστηριότητα καταλάσης και υψηλή ικανότητα για την οξείδωση του υποστρώματος (Oszajca et al., 2016). Τέτοιες ιδιότητες αποκτώνται μέσω της διάσπασης του H₂O₂, με αποτέλεσμα την φυγή ηλεκτρονίων από το κεντρικό ιόν μετάλλου και το σχηματισμό των μορφών Mn^V=O. Η ύπαρξη των συγκεκριμένων μορφών επιβεβαιώθηκε μέσω φασματοσκοπικών και ηλεκτροχημικών μεθόδων (Albin et al., 2003; Nam et al., 2002).

Η μορφή Mn^V=O, ωστόσο, δεν είναι η μόνη με υψηλή δραστηριότητα που εντοπίζεται στα συστήματα υπεροξειδίου/Mn/πορφυρίνης. Η μορφή του εξαρτάται έντονα τόσο από το οξειδωτικό δυναμικό όσο και από τις συνθήκες

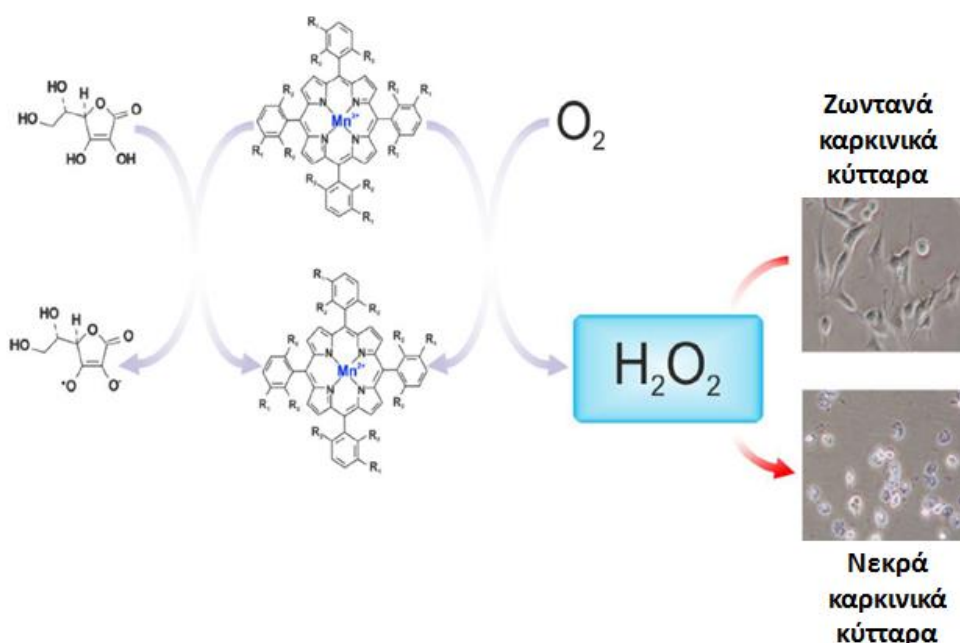
της αντίδρασης. Συνεπώς, σε σύμπλοκα πορφυρίνης, το Mn(III) μπορεί να οξειδωθεί είτε σε $Mn^{IV}=O$ είτε σε $Mn^{V}=O$. Στο σχήμα 2.2 παρουσιάζεται ο καταλυτικός κύκλος του Mn.



Σχήμα 2.2: Καταλυτικός κύκλος Mn στα συστήματα υπεροξειδίου/Mn/πορφυρίνης (Oszejca et al., 2016).

Οι διαφορετικοί τρόποι με τους οποίους το μαγγάνιο μπορεί να αλληλεπιδράσει με το υπεροξείδιο του υδρογόνου για την ανάπτυξη καταλυτικών συστημάτων σε φυσικά βιολογικά συστήματα αποτελεί τον βασικό πυρήνα της έμπνευσης ώστε αυτή η φυσική διεργασία να βοηθήσει σε βασικούς στόχους της βιομηχανίας τροφίμων και περιβάλλοντος. Στόχος είναι οι πρώτες ύλες παραγωγής τροφίμων αλλά και τα τελικά προϊόντα να υποστούν μια παρόμοια διεργασία έτσι ώστε να σκοτωθούν παθογόνοι μικροοργανισμοί και να αυξηθεί η διατηρησιμότητα τους. Αρκετά ένζυμα όπως η δισμουτάση του υπεροξειδίου, η καταλάση και άλλες υπεροξειδάσες, συμμετέχουν ενεργά στην προστασία της ζωής από τις δραστικές μορφές οξυγόνου. Η δέσμευση των δραστικών μορφών οξυγόνου από τα ιόντα μαγγανίου εμφανίζεται με μια άμεση αντίδραση οξείδωσης και διευκολύνει τόσο τη διάσπαση των υψηλής ενέργειας δεσμών καθώς και τη δέσμευση των πρωτονίων. Πρακτικά, η δομική και λειτουργική ομοιότητα του Fe-και του Mn-υπεροξειδίου δισμουτάσης υποστηρίζει την υπόθεση ότι οι μηχανισμοί και στις δύο περιπτώσεις είναι σχεδόν πανομοιότυποι.

Η έρευνα λοιπόν εστιάζει στην προσπάθεια χρήσης των συμπλόκων του μαγγανίου στον τομέα της μακράς διατήρησης των τροφίμων μέσω του μηχανισμού καταστροφής μικροοργανισμών ή ασθενών και καρκινικών κυττάρων από άρρωστα ζώα ή φυτά. Μάλιστα, η θεραπευτική δράση των συμπλεγμάτων μαγγανίου-πορφυρίνης έχει διαπιστωθεί ιδιαίτερα ισχυρή όταν συνυπάρχουν ισχυρά αντιοξειδωτικά όπως η βιταμίνη Ε και το ασκορβικό οξύ. Πιο συγκεκριμένα, η θεραπευτική ικανότητα του υπεροξειδίου του υδρογόνου, που αποτελεί το προϊόν της οξειδωσης του ασκορβικού οξέος παρουσία μαγγανίου-πορφυρίνης ως καταλύτη, είναι ιδιαίτερα ισχυρή και έχει χρησιμοποιηθεί ακόμα και για τη θεραπεία ασθενειών όπως ο καρκίνος σε συνδυασμό με τις κλασσικές ακτινοβολίες και χημειοθεραπείες (Evans et al., 2014). Στο Σχήμα 2.3 παρουσιάζεται ο μηχανισμός εξόντωσης καρκινικών κυττάρων μέσω παραγωγής του υπεροξειδίου του υδρογόνου παρουσία ασκορβικού οξέος και συμπλέγματος μαγγανίου-πορφυρίνης ως καταλύτη.

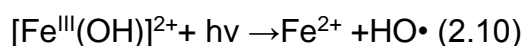


Σχήμα 2.3: Μηχανισμός εξόντωσης καρκινικών κυττάρων μέσω παραγωγής του υπεροξειδίου του υδρογόνου (Oszejca et al., 2016).

2.4 Επίδραση φωτός και άλλων μεταλλικών συστατικών στην δράση του H₂O₂

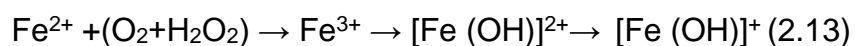
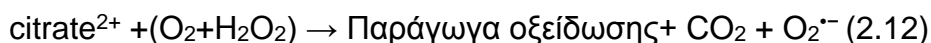
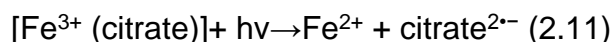
Η παρουσία μετάλλων και φωτός παίζουν σημαντικότατο ρόλο στην παραγωγή αλλά και την ενεργοποίηση του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Η

χρήση υπεριώδους ακτινοβολία (Ultraviolet ή UV) αποτελεί ένα από τα συνηθέστερα μέσα για την εξόντωση μικροοργανισμών ειδικά στη βιομηχανία τροφίμων. Ακόμα και οι γραμμές παραγωγής των εργοστασίων είναι εφοδιασμένες με λυχνίες UV ειδικά στο χώρο εισόδου του νερού παραγωγής. Το μεγάλο μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι οι μικροοργανισμοί αδρανοποιούνται και στη συνέχεια μόλις η ακτινοβολία σταματήσει αρχίζουν και πάλι τη δράση τους. Για το λόγο αυτό πλέον η λυχνία χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με οξειδωτικές ουσίες και ως επί το πλείστον υπεροξειδίου του υδρογόνου. Μάλιστα, σημαντική μεταβολή στην παραγωγή υδροξυλικών ριζών πετυχαίνεται με τη φωτόλυση του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε μήκος κύματος μικρότερο από τα 260 nm. Ανάμεσα στις διάφορες τροποποιήσεις της κλασσικής διαδικασίας Fenton, η photo-Fenton βρίσκει σήμερα τεράστιες εφαρμογές στο χώρο της βιομηχανίας πρώτων υλών αλλά και τελικών προϊόντων τροφίμων. Η διαδικασία περιλαμβάνει τη διοχέτευση υπεριώδους ακτινοβολίας με μήκος κύματος μικρότερο από 350 nm σε συστήματα που περιέχουν τρισθενές σίδηρο (Brillas et al., 2009).



Παρουσία του υπεροξειδίου του υδρογόνου ο δισθενής σίδηρος υπόκειται σε μια κλασσική διαδικασία Fenton παράγοντας επιπρόσθετες ποσότητες υδροξυλικών ριζών. Για το λόγο αυτό αν συγκρίνουμε την κλασσική διαδικασία Fenton από τη photo-Fenton, παρατηρείται ότι στη δεύτερη παίρνουν μέρος και οι δύο οξειδωτικές καταστάσεις του σιδήρου για την παραγωγή των υδροξυλικών ριζών. Κάτω από αυτές τις συνθήκες οι περισσότεροι οργανικοί ρύποι υφίστανται ολική διάσπαση και αδρανοποίηση. Μάλιστα, ορισμένοι οργανικοί ρύποι που αλληλεπιδρούν με τον τρισθενή σίδηρο, οξειδώνονται απευθείας χωρίς την συμμετοχή των υδροξυλικών ριζών. Στις περισσότερες των περιπτώσεων το μόνο πρόβλημα που υπάρχει είναι η περιοχή του pH και η επιμόλυνση των τροφίμων και των νερών με σίδηρο. Η διαδικασία photo-Fenton είναι περισσότερο αποτελεσματική σε περιοχή pH γύρω από το 3 και το κόστος για να δημιουργηθούν συστήματα που αρχικά θα οξειδώνονται και στη συνέχεια θα εξουδετερώνουν την οξύτητα είναι ιδιαίτερα υψηλό (Oszajca et al., 2016)..

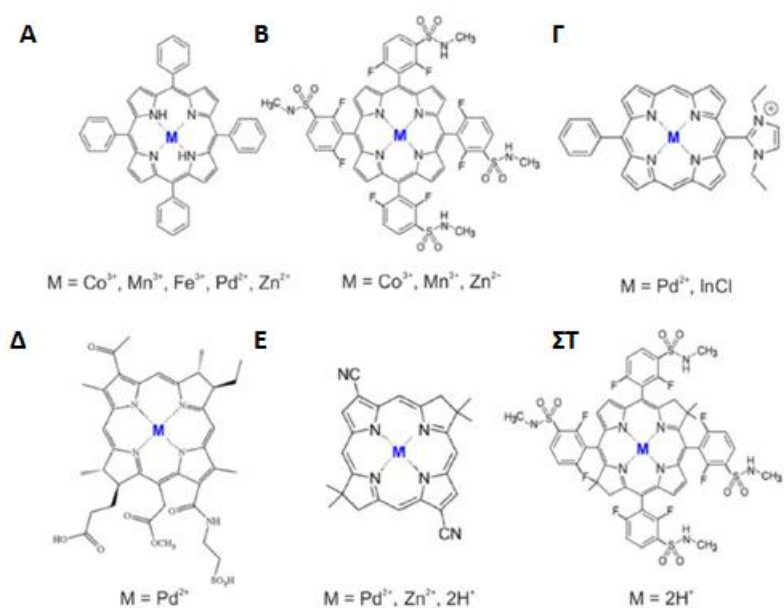
Ιδιαίτερα σοβαρός είναι ο περιορισμός της χρήσης της διαδικασίας photo-Fenton λόγω των απαιτήσεων σε χαμηλό pH στο χώρο διατήρησης τροφίμων και βιολογικών πρώτων υλών για μεγάλο χρονικό διάστημα μέσω καταστροφής των παθογόνων μικροοργανισμών. Απουσία υποκαταστών σιδήρου σε ουδέτερα ή σχεδόν ουδέτερα διαλύματα οδηγεί στη μετατροπή του δισθενή σιδήρου σε τρισθενή μέσω του διαλελυμένου οξυγόνου και του σχηματισμού ένυδρων οξειδίων του τρισθενή σιδήρου. Σε αυτές τις περιπτώσεις βακτήρια και μύκητες μπορούν να επιβιώσουν ακόμα και παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας. Το πρόβλημα ίσως μπορεί να λυθεί με τη χρήση οργανικών υποκαταστατών, αλλά σε αυτή την περίπτωση μειώνεται πολύ η δραστηριότητα του συστήματος photo-Fenton, καθώς απαιτείται πλέον η συνεργιστική δράση του υπεροξειδίου του υδρογόνου και των υδροξυλικών ριζών. Πρόσφατα, ένα τέτοιο σύστημα περιγράφηκε από τον Pulgarin και τους συνεργάτες του (2016) που χρησιμοποίησαν έναν αποτελεσματικό τρόπο αδρανοποίησης βακτηρίων παρουσία του συμπλόκου τρισθενούς σιδήρου με κιτρικό οξύ. Ο μηχανισμός που πρότειναν παρουσιάζεται στις αντιδράσεις 2.11-2.13.



Η παρουσία κιτρικού εξασφαλίζει τη διαλυτότητα του σιδήρου, αλλά παρόλο αυτά ποσότητες σιδήρου παρουσία φωτός μπορούν και πάλι να δημιουργήσουν υδροξυλικά σύμπλοκα πριν τη δημιουργία των διαλυτών αυτών μορφών. Τέλος, η λύση και σε αυτό το πρόβλημα μπορεί να είναι η χρήση υπεριώδους ακτινοβολία τύπου A (320-400 nm) που συμβάλλει στην αποτελεσματική απελευθέρωση του σιδήρου.

Όπως και στην κλασσική μέθοδο Fenton έτσι και στην τροποποιημένη photo-Fenton διεργασία, το κεντρικό μεταλλικό ιόν παίζει σημαντικό ρόλο. Η επιλογή του κατάλληλου μεταλλικού ιόντος επιτρέπει να γίνεται ορθά η όλη καταλυτική διαδικασία. Τα μεταλλικά συμπλέγματα μπορούν να δράσουν ως ευαίσθητοι φωτοαισθητήρες μέσω ενεργειακή και ηλεκτρονική μεταφορά. Όπως ήδη αναφέρθηκε η φωτοαναγέννηση των δραστικών μορφών οξυγόνου απαιτεί την ύπαρξη πολυπυρολλών. Η εισαγωγή ενός μεταλλικού ιόντος στον

φωτοευαίσθητο πυρολλικό δακτύλιο έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή των ιδιοτήτων τόσο της θεμελιώδους όσο και των διεγερμένων καταστάσεων με τέτοιο τρόπο ώστε εκτός από τις φυσικοχημικές και φωτοχημικές ιδιότητες να μεταβληθεί και η υδροφοβικότητα και η σταθερότητα, παράμετροι ιδιαίτερα σημαντικοί για βιολογικά και περιβαλλοντικά συστήματα. Οι κλειστοί μεταλλικοί δακτύλιοι φθορίζουν γενικά λιγότερο. Οι περισσότερες φωτοχημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στις χαμηλότερα ενεργειακά διεγερμένες καταστάσεις καθώς σε αυτές ο χρόνος ζωής των μορίων είναι μεγαλύτερος. Χαρακτηριστικές μορφές μεταλλοπορφυρινών παρουσιάζονται στο σχήμα 2.4.



Σχήμα 2.4: Χαρακτηριστικές μορφές μεταλλοπορφυρινών (Oszaajca et al., 2016).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

Η ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΤΡΟΦΙΜΑ

3.1 Τρόπος χρήσης του H₂O₂

Πολλά από τα τρόφιμα και ποτά που καταναλώνονται σήμερα έχουν υποστεί προκατεργασία με υπεροξειδίο του υδρογόνου. Στην κατηγορία αυτών των τροφίμων ανήκουν προϊόντα όπως μαργαρίνη, τυρί, τσάι, κρασί. Το υπεροξειδίο του υδρογόνου χρησιμοποιείται και για τη δημιουργία ασηπτικά συσκευασμένων τροφίμων, όπως γάλα, χυμούς και άλλα. Γενικά χρησιμοποιείται:

- Για την αποστείρωση των συσκευασιών έτσι ώστε να αυξηθεί η διατηρησιμότητα ενός τροφίμου.
- Για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων υπολειμμάτων συντηρητικών ή απολυμαντικών που έχουν χρησιμοποιηθεί, πχ διοξειδίο του θείου και χλώριο.
- Για την βελτίωση του χρώματος των τροφίμων.

Το υπεροξειδίο του υδρογόνου που επιτρέπεται να χρησιμοποιείται ή να έρχεται σε επαφή με τρόφιμα ή πρώτες ύλες για τρόφιμα πρέπει να είναι υψηλής καθαρότητας και να είναι σύμφωνο με τον κώδικα χημικών που επιτρέπεται να έρχεται σε επαφή με τρόφιμα (Food Chemical Codex). Για να μπορεί να χρησιμοποιηθεί το υπεροξειδίο του υδρογόνου για τρόφιμα θα πρέπει να ακολουθεί τις παρακάτω προδιαγραφές (Πίνακας 3.1), ενώ στον Πίνακα 3.2 παρουσιάζονται οι διάφοροι εγκεκριμένοι τρόποι χρήσης του.

Πίνακας 3.1: Προδιαγραφές χρήσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου.

Παράμετροι	Προδιαγραφές
%Περιεκτικότητα σε H ₂ O ₂	Όπως ορίζεται από τον προμηθευτή
Οξύτητα εκφρασμένη σε H ₂ SO ₄	<0,03% (κ.β)
Μόλυβδος	<4 ppm
Σίδηρος	<0,5 ppm
Φωσφορικά	<0,005% (κ.β)
Στερεό υπόλειμμα	<0,006% (κ.β)
Κασσίτερος	<10 ppm

Όταν το υπεροξείδιο του υδρογόνου χρησιμοποιείται στη βιομηχανία τροφίμων, η δοσολογία πρέπει να ελέγχεται ώστε να ελαχιστοποιείται η ποσότητα υπολειμματικότητας. Όποια περίσσεια συνήθως απομακρύνεται στα επόμενα στάδια πλύσης ή αποσυντίθεται σε οξυγόνο και νερό στα τελικά στάδια επεξεργασίας, όπως κατά τη διάρκεια της ξήρανσης. Οι μέθοδοι προσδιορισμού της υπολειμματικότητας H₂O₂, είναι συνήθως απλές και υπάρχουν πολλά διεθνή πρότυπα ή ακόμα και έτοιμα τεστάκια εξέτασης.

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι εύκολα διαλυτό στο νερό και επομένως η χρήση του ως υδατικό διάλυμα στην προκατεργασία των τροφίμων είναι εύκολη. Η εύκολη διαλυτότητα του καθιστά εύκολο και τον τρόπο εναπόθεσης του στο τρόφιμο με κοινές τεχνικές επεξεργασίας, όπως ο ψεκασμός, η εμφύσηση ή η ανάμειξη. Με το σωστό χειρισμό, το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι ασφαλές και εύκολο στη χρήση, αρκεί να μην καταποθεί. Επιπλέον, όταν απαιτείται η χρήση ενός ισχυρότερου οξειδωτικού, μπορεί να μετατραπεί σε υδροξυλική ρίζα, ενώ όταν χρησιμοποιείται ως λευκαντικό μετατρέπεται σε υπερευδροξυλική ρίζα.

Η ποσότητα χορήγησης πρέπει να είναι τέτοια ώστε να επαρκεί για την δράση του, χωρίς όμως να αφήνει σημαντικά υπολείμματα. Μπορεί να προστεθεί είτε απλά με χρήση της βαρύτητας είτε μέσω ειδικών αντλιών φτιαγμένες από αλουμίνιο, ανοξειδωτο χάλυβα ή πολυαιθυλένιο.

Πίνακας 3.2: Εγκεκριμένοι τρόποι χρήσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου.

Τρόπος χρήσης	Τρόφιμο	Μέγιστη περιεκτικότητα χρήσης
Αποστείρωση	Τρόφιμα σε ασηπτικές συσκευασίες	<0,05 ppm
Αντιμικροβιακό αντιδραστήριο	Γάλα για τυροκόμηση	0,05% (κ.β)
	Ξύδι (για απομάκρυνση των θειωδών ιόντων του κρασιού)	Επαρκής ποσότητα
	Τυρόγαλο	0,04% (κ.β)
Οξειδοαναγωγικό αντιδραστήριο	Άμυλο	0,15% (κ.β)
	Αυγά	Επαρκής ποσότητα
	Κρασί	Επαρκής ποσότητα
	Σιρόπι καλαμποκιού	0,15% (κ.β)
	Άμυλο (για απομάκρυνση των θειωδών ιόντων)	0,15% (κ.β)
Αντιδραστήριο λεύκανσης	Άμυλο (Τροποποίηση)	0,95% (κ.β)
	Γαλακτωματοποιητές	1,25% (κ.β)
	Πόδια βόειων	Επαρκής ποσότητα
	Ρέγγα	Επαρκής ποσότητα
	Ρόφημα τσάι στιγμής	Επαρκής ποσότητα
	Χρωματισμένο τυρόγαλο	0,05% (κ.β)
	Άμυλο	0,95% (κ.β)
Λεκιθίνη	Επαρκής ποσότητα	

3.2 Η δράση του H₂O₂ εναντίον συγκεκριμένων μικροβίων

Η εφαρμογή του υπεροξειδίου του υδρογόνου, όπως ήδη αναφέρθηκε δεν παράγει υπολείμματα καθώς αποσυντίθεται σε νερό και οξυγόνο. Στον ευκαρυωτικό ιστό των φυτών και των ζώων, η καταλάση προκαλεί αυτή την αντίδραση να συμβεί γρήγορα, ή οι υπεροξειδάσες χρησιμοποιούν το υπεροξείδιο του υδρογόνου ως υπόστρωμα. Ωστόσο, το υπεροξείδιο του υδρογόνου μπορεί να είναι φυτοτοξικό σε ορισμένα προϊόντα, δεδομένου ότι μπορεί να προκαλέσει εκτεταμένη μεταβολή χρώματος στα φρέσκα προϊόντα (Feliziani et al. 2016). Για παράδειγμα, κατά την παρατεταμένη έκθεση σε ατμούς υπεροξειδίου του υδρογόνου τα επιτραπέζια σταφύλια μετατράπηκαν από κίτρινο-πράσινο χρώμα σε κίτρινο καφέ (Rij and Forney, 1995). Αυτός ο αποχρωματισμός παρατηρήθηκε για πρώτη φορά στο στέλεχος του ιστού και με αύξηση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου ο αποχρωματισμός αναπτύχθηκε σε όλη την επιφάνεια του φρούτου καθώς και σε όλους τους εσωτερικούς ιστούς. Τα επιτραπέζια σταφύλια μπόρεσαν να ανεχθούν έκθεση σε ατμούς υπεροξειδίου του υδρογόνου συγκέντρωσης 0,27 mg/L στους 40 °C για 24 h, αλλά εμφάνισαν σημαντικές βλάβες σε έκθεση με συγκεντρώσεις 0,55 mg/L ή μεγαλύτερες στους 40 °C για 6 h (Rij and Forney, 1995).

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου χρησιμοποιήθηκε για τη διατήρηση φρέσκων και φρεσκοκομμένων προϊόντων, επειδή είναι εύκολα φθαρτά και πολύ επιρρεπή σε μολύνσεις από μικροοργανισμούς που μεταδίδονται σε τρόφιμα. Η αποτελεσματικότητα του υπεροξειδίου του υδρογόνου ως απολυμαντικό αναφέρθηκε ενάντια σε βακτήρια όπως η *Salmonella spp.* (Ukuku, 2004), η *E. Coli* (Sapers et al., 2003), η *B. Subtilis* (Malik et al., 2013) και πολλά άλλα (Parish et al., 2003).

Πραγματοποιήθηκαν πολυάριθμες πειραματικές δοκιμές για την επίδραση του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε φυτοπαθογόνους μύκητες, τόσο *in vitro* όσο και *in vivo* (Πίνακας 3.3). Μια διαδοχική οξειδωτική θεραπεία, με υποχλωριώδες νάτριο, υπεροξείδιο του υδρογόνου και ενός δισθενούς άλατος του χαλκού είχε ως αποτέλεσμα την αναστολή της *in vitro* ανάπτυξης και βλάστησης των *P. digitatum* και *P. Expansum* (Cerioni et al., 2009, Cerioni κ.ά., 2013α). Με την αύξηση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του

υδρογόνου, η βλάστηση και η κατανάλωση οξυγόνου του *P. digitatum* παρεμποδίστηκε, ενώ η διαπερατότητα της μεμβράνης, η παραγωγή και η περιεκτικότητα των δραστικών του ειδών αυξήθηκαν.

Επιπλέον, η έκθεση των σπορίων *B. Cinerea* σε ατμούς υπεροξειδίου του υδρογόνου στους 20-30 °C είχε ως αποτέλεσμα να σκοτωθεί το 99% των σπόρων σε 10,5 και 5,7 λεπτά σε έκθεση με συγκεντρώσεις 0,27 και 0,55 mg/L, αντίστοιχα (Rij and Forney, 1995). Γενικά, ο ρυθμός βλάστησης των σπορίων *B. Cinerea* μειώθηκε λογαριθμικά όταν ο χρόνος έκθεσης στο υπεροξείδιο του υδρογόνου ήταν αυξημένος (Rij and Forney, 1995). Από την άλλη, η αναστολή της βλάστησης του *P. digitatum* αποδείχτηκε ότι εξαρτάται τόσο από το pH του διαλύματος του υπεροξειδίου του υδρογόνου όσο και από το χρόνο έκθεσης. Πιο συγκεκριμένα, αυξήθηκε σε χαμηλό pH και με παρατεταμένο χρόνο έκθεσης (Kanetis et al., 2008). Πράγματι, σε pH 6 και 7, έκθεση διάρκειας 4 λεπτών δεν οδήγησαν σε βλάστηση, ενώ, σε pH 8, το 6,9% των κονιδίων ήταν ακόμα ορατά. Σε pH 5, καμία βλάστηση δεν παρατηρήθηκε μετά από έκθεση 2 λεπτών (Kanetis et al., 2008). Το υπεροξείδιο του υδρογόνου κατέστειλε επίσης και τη βλάστηση των σπορίων *Cladosporium cucumerinum* και *Magnaporthe grisea*. Η μυκητιακή του τοξικότητα μειώθηκε με την αραίωση του και σχεδόν εξαφανίστηκε σε συγκέντρωση χαμηλότερη των 0,34 mg/L (Averyanov et al., 2007).

Ομοίως, η ανάπτυξη του *Phytophthora erythroseptica*, στον οποίο οφείλεται η ροζ σήψη της πατάτας, αναστέλλεται πλήρως σε συγκέντρωση ίση με 2% (Al-Mughrabi, 2006). Γενικά, οι αποθηκευμένες πατάτες που υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με υπεροξείδιο του υδρογόνου δεν ανέπτυξαν δυσμενείς ιδιότητες, όπως αλλαγή χρώματος, ροζ ή μαλακή σήψη. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου, όμως, δεν έλεγξε το φαινόμενο της ξηρής σήψης *Fusarium* (Gachango et al., 2012). Συγκεκριμένα, το ποσοστό των κονδύλων που έχουν μολυνθεί από το *Helminthosporium Solani*, ήταν μόλις 2% μετά από 6 μήνες φύλαξης εκτεθειμένα σε ατμούς 10% υπεροξειδίου του υδρογόνου. Με χρήση νέφους υπεροξειδίου του υδρογόνου σε ποσότητα ίση με 5,4 g/L (με ρυθμό 8 ώρες/ημέρα) για 2 εβδομάδες και στη συνέχεια μία φορά την εβδομάδα (8 ώρες) σε αποθηκευμένες πατάτες για 4 μήνες, η εμφάνιση του πρώιμου μαρασμού, που προκαλείται από τον μύκητα *Alternaria Solani*, μειώθηκε έως

και 10% σε σύγκριση με τις μη επεξεργασμένες πατάτες (Al-Mughrabi, 2005). Ομοίως, όταν οι φράουλες εκτέθηκαν σε νέφος υπεροξειδίου του υδρογόνου περιεκτικότητας 2 mL/L για 1 ώρα το ποσοστό αποσύνθεσης μειώθηκε στο 14,5% (Vardar et al., 2012).

Η ερευνητική ομάδα των Smilanick και συνεργατών του (1995) ανέφεραν ότι η πράσινη μούχλα των λεμονιών δεν μπόρεσε να ελεχθεί αποτελεσματικά με εμφάπτιση σε διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου συγκεντρώσεων έως και 15% στους 25 ° C για 10, 30 και 90 δευτερόλεπτα. Επιπλέον, το μεγαλύτερο χρονικό διάστημα των 90 δευτερολέπτων, προκάλεσε βλάβες στα λεμόνια ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου που χρησιμοποιήθηκε.

Οι πράσινοι και μπλε μύκητες στα λεμόνια ελέγχθηκαν επαρκώς από το υπεροξείδιο του υδρογόνου όταν όμως αυτό συνδυάστηκε με ανόργανα ή οργανικά άλατα, όπως σορβικό κάλιο και όξινο ανθρακικό νάτριο ή κάλιο. Οι προκατεργασίες είτε με διαλύματα σορβικού καλίου είτε με συνδυασμένη χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου και άλατος του καλίου φαίνεται να αποτελούν τις πιο σημαντικές θεραπείες εναντίον μικροοργανισμών, καθώς αποδείχτηκε ότι ελέγχουν τις περισσότερες ασθένειες των λεμονιών μετά τη συγκομιδή τους.

Μια διαδοχική οξειδωτική θεραπεία, χρησιμοποιώντας υποχλωριώδες νάτριο και υπεροξείδιο του υδρογόνου παρουσία ενός δισθενούς άλατος του χαλκού πέτυχε την αναστολή της ανάπτυξης του *P. Digitatum* και του *P. expansum*, σε λεμόνια (Cerioni et al., 2012) και μήλα (Cerioni κ.ά., 2013α), αντίστοιχα. Ειδικότερα, η θεραπεία που οδήγησε στη μείωση της ανάπτυξης των μικροοργανισμών κατά 50% στα λεμόνια, περιελάμβανε τη χρήση δύο διαδοχικών λουτρών χρονικής διάρκειας 2 λεπτών το καθένα (το πρώτο περιείχε 200 mg/L υποχλωριώδους νατρίου, ακολουθούμενο από ένα δεύτερο που περιείχε 20 g/L υπεροξείδιο του υδρογόνου παρουσία 0,95 g/L θειικού χαλκού). Όταν μάλιστα η διαδικασία συνδυάστηκε και με ένα τρίτο λουτρό 2 λεπτών που περιείχε 30 g/L υποχλωριώδους νατρίου στους 37 °C επέφερε μείωση εμφάνισης της πράσινης μούχλας κατά 5% (Cerioni et al, 2012). Ωστόσο, από πρακτική άποψη, αυτή η διαδοχική προκατεργασία των πρώτων υλών ή των τελικών προϊόντων δεν είναι εύκολα εφαρμόσιμη.

Οι ατμοί του υπεροξειδίου του υδρογόνου έχουν χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτική λύση στη χρήση της φορμαλδεΐδης στην συσκευασία εσπεριδοειδών. Η αντικατάσταση επιβάλλεται λόγω της έκθεσης του εργαζόμενου στους τοξικούς ατμούς της φορμαλδεΐδης. Μία περιεκτικότητα υπεροξειδίου του υδρογόνου της τάξης των 4,4 g/m³ ισοδυναμεί με την αποστειρωτική αποτελεσματικότητα της φορμαλδεΐδης, που οδηγεί σε ποσοστό μείωσης 95% της ανάπτυξης του *P. digitatum* (Smilanick et al. 2014). Παρόλα αυτά, η χρήση του υπεροξειδίου του υδρογόνου προκαλούν ερεθισμό στα μάτια και ζημιά στον πνεύμονα και για το λόγο αυτό η έκθεση κατά τη διάρκεια μίας εργάσιμης ημέρας (8h) δεν πρέπει να ξεπερνάει το 1 μL/L.

Πρόσφατη έρευνα της ερευνητικής ομάδας Sun και των συνεργατών του απέδειξε ότι η εξωγενής εφαρμογή του H₂O₂ μπορεί να προκαλέσει μείωση στο στρες λόγω ξηρασίας σε φυτά αγγουριάς. Το φαινόμενο αυτό αποδόθηκε στην παρουσία του H₂O₂ που οδήγησε στην αύξηση της αντιοξειδωτικής δράσης και στην εξουδετέρωση της τοξικότητας των ενεργών ειδών οξυγόνου. Επιπλέον, η αυξημένη ικανότητα οσμωτικής ρύθμισης λόγω της συσσώρευσης H₂O₂ από τα φύλλα μείωσαν τις δυσμενείς επιδράσεις από την ξηρασία και οδήγησε σε αύξηση της φωτοσυνθετικής ικανότητας. Ο συνδυασμός μάλιστα του υπεροξειδίου του υδρογόνου με συστατικά αιθέριων ελαίων φυτικής προέλευσης όπως θυμόλη οδηγεί στην αδρανοποίηση της *Listeria monocytogenes*, όπως απέδειξε πρόσφατη μελέτη του Uradhyay και των συνεργατών του (2014).

Σημαντική και αποδεδειγμένη είναι η δράση του υπεροξειδίου του υδρογόνου ενάντια και σε άλλους μικροοργανισμούς όπως η *Salmonella* και η *Esc. Coli*. Τα λαχανικά και τα φρούτα είναι εκτεθειμένα σε αυτούς τους μικροοργανισμούς μέσω της τροφικής αλυσίδας. Έρευνες απέδειξαν τη μείωση του πληθυσμού της σαλμονέλας και της *Esc. Coli* σε πεπόνια, σε βιολογικά φρέσκα λαχανικά, σε σπανάκι και σε μύρτιλα (Ukuku, 2004; Huang et al., 2012; Li and Wu, 2013; Back et al. 2014).

Πίνακας 3.3: Ενδεικτική χρήση του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε διάφορα φρούτα.

Προϊόν	Μέθοδος χρήσης	Συγκέντρωση	Παθογόνος μικροοργανισμός	Φυτοτοξικότητα
Σταφύλια	Με ατμούς στους 40 °C για 10 λεπτά	1,1 mg /L	<i>Botrytis cinerea</i>	Όχι
Σταφύλια	Με ατμούς στους 20, 30, 40 °C για 2, 6, 12, ή 24 h	0,27, 0,55, 1,07 mg/L	<i>B. cinerea</i>	Ναι σε δόσεις >0,27 mg/L και για έκθεση μεγαλύτερη από 2 h.
Φράουλα	Ατμοί για 60 λεπτά	0,3, 0,5, 0,75 και 1 mL/ L	Επιφανειακοί επιμολυντές, κυρίως <i>B. cinerea</i>	Όχι
Δαμάσκηνα	Ατμοί για 10-20 λεπτά	3,1 mg/L	Επιφανειακοί επιμολυντές	Ναι
Λεμόνια	Διαδοχικές θερμάνσεις και συνδυασμού υπερχλωρικού νατρίου και υπεροξειδίου του υδρογόνου παρουσία χαλκού	Ποικίλει	<i>Penicillium digitatum, Penicillium italicum, Lasiodiplodia theobromae, Diaporthe citri, Geotrichum citri-aurantii, P. digitatum</i>	Όχι
Πατάτες	Ψεκασμός ή ατμοί για 10 ώρες το μήνα ή μη συνεχόμενοι ατμοί	27% ή 10% ή 0,5%, αντίστοιχα	<i>Phytophthora infestans, Phytophthora erythroseptica, Pythium ultimum, Fusarium sambucinum, Alternaria solani</i>	Όχι
Καρότα	Ψεκασμός	20%	<i>Thielaviopsis basicola</i>	Ναι
Πιπεριά	Εμβάπτιση για 30 min	34, 170, 510 mg/L	Όχι εξειδικευμένη αντιμετώπιση μικροβίων	Όχι

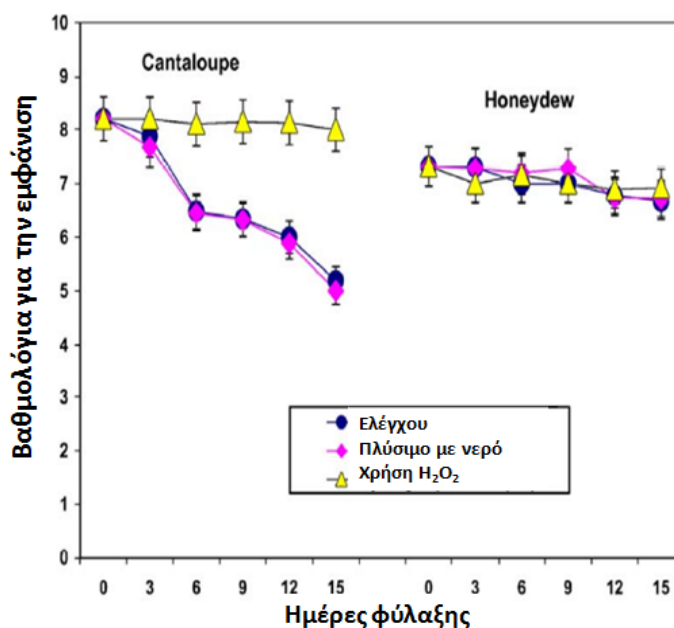
3.3 Η δράση του H₂O₂ στις οργανοληπτικές ιδιότητες του τροφίμου

Η χρήση του υπεροξειδίου του υδρογόνου εκτός των θετικών επιδράσεων στο τρόφιμο έχει αρνητικές συνέπειες στη γενικότερη εμφάνιση του τροφίμου καθώς και στις οργανοληπτικές ιδιότητες του. Οι αρνητικές αυτές επιδράσεις εξαρτώνται άμεσα από τη συγκέντρωση του, τον τρόπο χρήσης του, τον χρόνο και τη θερμοκρασία έκθεσης. Για το λόγο αυτό αποδείχτηκε ότι αν η χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου γίνει σύμφωνα με τα προτεινόμενα από τη διεθνή βιβλιογραφία και με βάση τη διεθνή νομοθεσία τότε μπορεί να οδηγήσει σε προϊόντα με καλύτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά από ότι τα μη επεξεργασμένα.

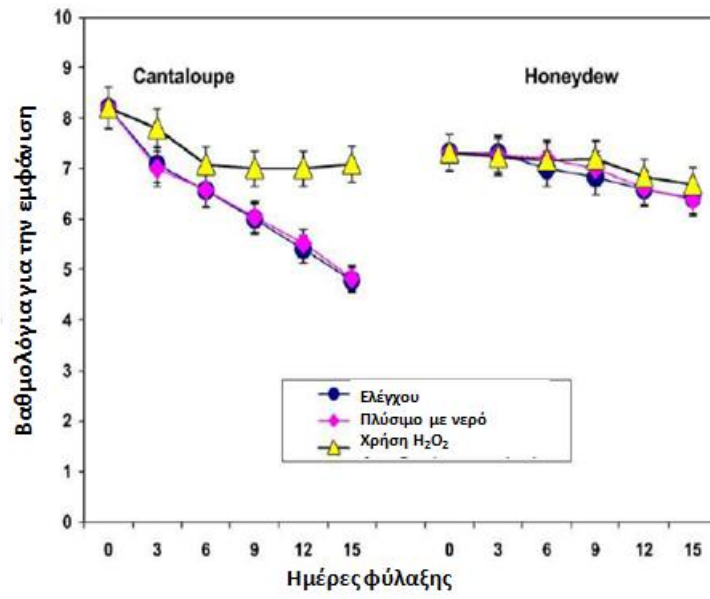
Χαρακτηριστική είναι η εργασία που πραγματοποιήθηκε από τον Ukuku (2004). Στη συγκεκριμένη μελέτη, μελετήθηκε η επίδραση του υπεροξειδίου του υδρογόνου στη μείωση του πληθυσμού της σαλμονέλας σε ολόκληρα και φρέσκο-κομμένα πεπόνια καθώς και στην εμφάνιση και τη γενικότερη αποδοχή του προϊόντος κατά την αποθήκευση σε διάφορες θερμοκρασίες και για διάφορες ημέρες.

Στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε πάνελ γευσιγνωσίας αποτελούμενο από πέντε άτομα. Τα φρεσκοκομμένα πεπόνια επεξεργάστηκαν με υπεροξείδιο του υδρογόνου και βαθμολογήθηκαν ως προς την εμφάνιση, τη γεύση και τη γενικότερη αποδοχή τους. Ένας βαθμός μεταξύ 1 (μη αποδεκτό) και 9 (άριστο) δόθηκε σε κάθε διαφορετικό δείγμα που επιλέχθηκε. Τα διαφορετικά δείγματα είχαν φυλαχθεί στους 5 °C για 0, 3, 6, 9, 12 και 15 ημέρες. Κάθε διαφορετική ημέρα το πάνελ λάμβανε ένα δείγμα που είχε επεξεργαστεί με υπεροξείδιο του υδρογόνου και ένα μη επεξεργασμένο δείγμα ως δείγμα αναφοράς. Δύο διαφορετικά είδη πεπονιού μελετήθηκαν: α) τύπου κανταλούπε και β) τύπου Χάνεϊντιου. Η βαθμολογία για τα επεξεργασμένα με υπεροξείδιο του υδρογόνου πεπόνια τύπου κανταλούπε ήταν υψηλότερη σε σχέση με τα αντίστοιχα δείγματα αναφοράς, αλλά και με αυτά που είχαν απλά πλυθεί με νερό. Η διαφοροποίηση στη βαθμολογία ήταν στατιστικά σημαντική ήδη μετά την έκτη ημέρα φύλαξης στους 5 °C. Από την άλλη πλευρά δεν ίσχυε το ίδιο για τα πεπόνια τύπου Χάνεϊντιου όπου η βαθμολογία για όλα τα δείγματα ήταν στατιστικά ίδια και κυμάνθηκε από περίπου 7,5 κατά την πρώτη ημέρα κοπής έως 6,8 κατά τη

δεκατηπέμπτη ημέρα φύλαξης στους 5 °C. Παρόμοια αποτελέσματα λήφθηκαν κατά τη διάρκεια φύλαξης στους 10 °C, όπου και πάλι τα φρεσκοκομμένα πεπόνια τύπου κανταλούπε βαθμολογήθηκαν με υψηλότερη βαθμολογία σε σχέση με τα αντίστοιχα δείγματα αναφοράς και τα δείγματα που είχαν πλυθεί με νερό, ενώ τα αντίστοιχα δείγματα πεπονιών τύπου Χάνεϊντιου δεν διαφοροποιήθηκαν στη βαθμολογία ακόμα και μετά από 15 ημέρες φύλαξης (Σχήματα 3.1 και 3.2) (Ukuku, 2004).

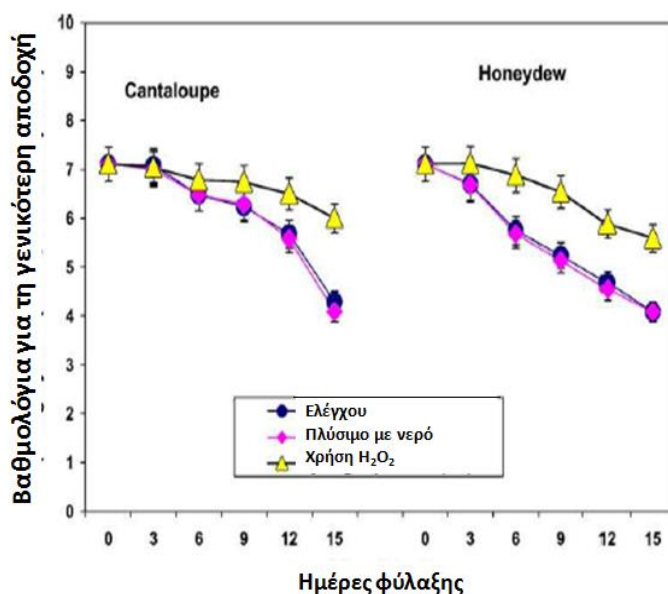


Σχήμα 3.1: Βαθμολογία πάνελ γευσιγνωσίας για την εμφάνιση σε δείγματα που φυλάχθηκαν στους 5 °C (Ukuku, 2004).



Σχήμα 3.2: Βαθμολογία πάνελ γευσιγνωσίας για την εμφάνιση σε δείγματα που φυλάχθηκαν στους 10 °C (Ukuku, 2004).

Σε ότι αφορά τη γενικότερη αποδοχή του προϊόντος η βαθμολογία διαφοροποιήθηκε σημαντικά μετά την δωδέκατη ημέρα για τα φρεσκοκομμένα πεπόνια τύπου κανταλούπε και από την έκτη ημέρα για τα πεπόνια τύπου Χάνεϊντιου σε θερμοκρασία φύλαξης 5 °C (Σχήμα 3.3) (Ukuku, 2004).



Σχήμα 3.3: Βαθμολογία πάνελ γευσιγνωσίας για τη γενικότερη αποδοχή σε δείγματα που φυλάχθηκαν στους 5 °C (Ukuku, 2004).

Συμπερασματικά, αποδεικνύεται ότι η χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου μπορεί να βελτιώσει την εμφάνιση και τη γενικότερη αποδοχή ενός τροφίμου μέσω μείωσης φαινομένων αποσύνθεσης των τροφίμων από την επίδραση μικροοργανισμών.

3.4 Τρόφιμα με φυσική περιεκτικότητα σε H₂O₂ και η αποδεδειγμένη δράση τους

Η αποδεδειγμένη δράση του υπεροξειδίου του υδρογόνου είναι γνωστή και μέσα από τη φυσική του παρουσία σε τρόφιμα. Κύριος εκπρόσωπος αυτής της κατηγορίας είναι το μέλι. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου παράγεται από την ενζυματική οξείδωση της γλυκόζης παρουσία του ενζύμου οξειδάση της γλυκόζης. Κάθε μέλι, ανάλογα με τη βοτανική του προέλευση περιέχει και διαφορετική ποσότητα υπεροξειδίου του υδρογόνου. Το πιο γνωστό μέλι με ισχυρή αντιμικροβιακή δράση είναι το Manuka. Η αντιμικροβιακή δράση του

μελιού έχει δοκιμαστεί ενάντια σε πληθώρα μικροοργανισμών. Στον πίνακα 3.4 παρουσιάζονται αναλυτικά όλα τα μέλια με σημαντική περιεκτικότητα σε υπεροξείδιο του υδρογόνου που έχουν μελετηθεί ενάντια σε συγκεκριμένους μικροοργανισμούς όπως λεπτομερώς περιγράφονται στην άριστη ανασκόπηση του Carter και των συνεργατών του (2016).

Πίνακας 3.4: Μικροοργανισμοί που αντιμετωπιστήκαν από το μέλι λόγω παρουσίας υπεροξειδίου του υδρογόνου.

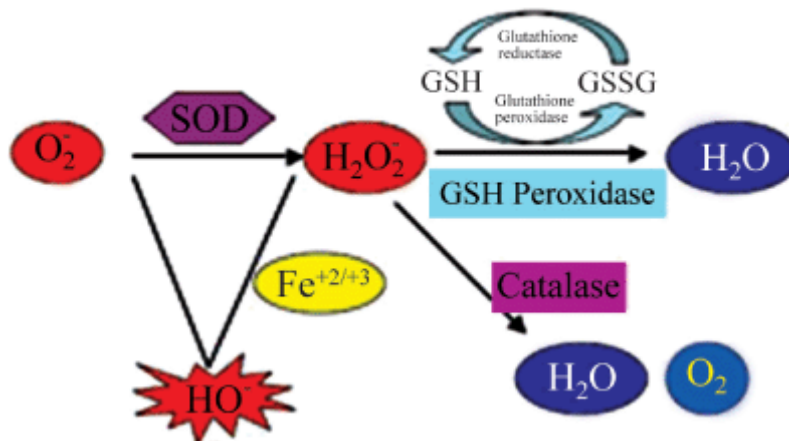
<i>Acinetobacter baumannii</i>	<i>Enterobacter clocae</i>
<i>Acinetobacter calcoaceticus</i>	<i>Enterobacter clocae</i>
<i>Actinomyces pyogenes</i>	<i>Enterococcus faecalis</i>
<i>Alcaligenes faecalis</i>	<i>Enterococcus sp.</i>
<i>Bacillus cereus</i>	<i>Escherichia coli</i>
<i>Bacillus stearothermophilus</i>	<i>Escherichia coli 0157:H7</i>
<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Helicobacter pylori</i>
<i>Burkholderia ambifaria</i>	<i>Klebsiella pneumonia</i>
<i>Burkholderia anthina</i>	<i>Listeria monocytogenes</i>
<i>Burkholderia cenocepacia</i>	<i>Morganella morganii</i>
<i>Burkholderia cepacia</i>	<i>Nocardia asteroides</i>
<i>Burkholderia cepaciacomplex</i>	<i>Proteus mirabilis</i>
<i>Burkholderia cepaciagroupK</i>	<i>Proteus vulgaris</i>
<i>Burkholderia multivorans</i>	<i>Pseudomonas spp.</i>
<i>Burkholderia pyrrocinia</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
<i>Burkholderia stabilis</i>	<i>Salmonella enteritidis</i>
<i>Burkholderia vietnamensis</i>	<i>Salmonella typhimurium</i>
<i>Citrobacter freundii</i>	<i>Serratia marcescens</i>
<i>Clostridium difficile</i>	<i>Shigella flexneri</i>
<i>Enterobacter aerogenes</i>	<i>Shigella sonnei</i>
<i>Enterobacter agglomerans</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>

3.5 Η δράση του H₂O₂ στο οξειδωτικό stress των φυτών

Ο χρόνος ζωής του υπεροξειδίου του υδρογόνου στους ιστούς δεν είναι αρκετά μεγάλος εξαιτίας της δράσης των ενζύμων καταλάση και υπεροξειδάση. Σε αντίθεση με το κυτόπλασμα το εξωκυτταρικό διάστημα λόγω της οξύτητας του δεν περιέχει μεγάλα ποσοστά ενζύμων που διασπούν του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Για το λόγο αυτό στο συγκεκριμένο χώρο παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου και κατά συνέπεια οδηγεί σε αύξηση του οξειδωτικού στρες. Σύγχρονες εργασίες δείχνουν ότι η συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου αυξάνεται από 0,03-1 μM (σε συνθήκες ανάπαυσης) σε 0,1-10 mM (υπό συνθήκες στρες). Μεγάλες διαφοροποιήσεις στην συμπεριφορά και την κινητική του υπεροξειδίου του υδρογόνου παρατηρούνται κατά τη διάρκεια εφαρμογής του στρεσογόνου παράγοντα. Το υπεροξειδίου του υδρογόνου ανιχνεύεται έως και μέρες αργότερα από την στρεσογόνο κατάσταση.

Ανάλογα το μέρος του φυτού που μετράται η περιεκτικότητα είναι ιδιαίτερα σημαντική. Τα σημεία δράσης της υπεροξειδάσης είναι τα πρώτα στα οποία παράγεται το υπεροξειδίου του υδρογόνου κατά τη διάρκεια του στρες. Σήμερα, είναι γενικά αποδεκτό ότι μερικές υπεροξειδάσες της Τάξης III, όπως κάποιες αμινοοξειδάσες και πολυάμινοοξειδάσες που περιέχουν χαλκό είναι υπεύθυνες για την παραγωγή δραστικών μορφών οξυγόνου όταν εκτεθούν σε καταστάσεις στρες όπως μεγάλη περιεκτικότητα σε αλάτι, βαριά έκθεση σε φως, επίδραση βαρέων μετάλλων και άλλων καταστάσεων.

Για να γίνει όμως αντιληπτή η δράση του υπεροξειδίου του υδρογόνου πρέπει να δούμε τις μεταβολές που υφίσταται ένας φυτικός οργανισμός κατά την στρεσογόνο περίοδο (Demidchik, 2015).



Σχήμα 3.4: Αλληλουχία αντιδράσεων κατά τη διάρκεια του οξειδωτικού στρες,

3.5.1 Οξείδωση λιπιδίων

Σε συνθήκες οξειδωτικού στρες ο κάθε ζωντανός οργανισμός υφίσταται σημαντικές μεταβολές στην περιεκτικότητά του σε πρωτεΐνες, νουκλεοτίδια, υδατάνθρακες και λιπίδια. Ανάμεσα σε αυτές, η οξείδωση των λιπιδίων είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς είναι η εναρκτήρια δύναμη για το σχηματισμό ελεύθερων ριζών μέσω αλυσιδωτών αντιδράσεων. Η οξείδωση των λιπιδίων συνήθως περιλαμβάνει τρία διαδοχικά στάδια: την έναρξη, τη διάδοση και τον τερματισμό. Το στάδιο της έναρξης περιλαμβάνει τη λήψη ενός ατόμου υδρογόνου από το μόριο του λιπιδίου, που μπορεί να προκληθεί από τις υδροξυλικές ή άλλες ρίζες, αλλά ποτέ από το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Το υδρογόνο λαμβάνεται από την μεθυλομάδα (-CH₂-) παρέχοντας τη ρίζα (-CH[•]-) η οποία συμβολίζεται ως L[•]. Στη συνέχεια, τα φωσφολιπίδια είναι εύκολοι στόχοι για την οξείδωση των λιπιδίων καθώς περιέχουν διπλό δεσμό που εξασθενεί τον απλό δεσμό μεταξύ άνθρακα και υδρογόνου. Η ρίζα L[•] ενεργοποιεί το οξυγόνο δημιουργώντας την ενδιάμεση ρίζα (LOO[•]), το οποίο αντιδρώντας με το υδρογόνο γειτονικού λιπαρού οξέος δημιουργεί την ένωση LOOH και μια δεύτερη ρίζα L[•] (Catalá, 2006). Η αντίδραση αυτή προκαλεί έναρξη του σταδίου της διάδοσης όπου η ένωση LOOH υφίσταται αναγωγική αντίδραση από στοιχεία μετάπτωσης (κυρίως το σίδηρο και το χαλκό) και σχηματίζει μια λιπιδιοαλκοξυλική ρίζα (LO[•]), η οποία είναι επίσης δραστική και προκαλεί περαιτέρω αντίδραση με γειτονικά λιπαρά οξέα. Ένας ακόμα σημαντικός μηχανισμός της οξείδωσης των λιπιδίων είναι μέσω απευθείας

αντίδρασης των διπλών δεσμών με οξυγόνο (Krieger-Liszkay et al., 2008; Farmer and Mueller, 2013).

Η οξείδωση των λιπιδίων οδηγεί σε καταστροφή των μεμβρανών και κατάρρευση των λειτουργιών τους, ακολουθούμενη από την οξείδωση και τη δυσλειτουργία των πρωτεϊνών, DNA και RNA (Farmer and Mueller, 2013). Τα τελικά προϊόντα της οξείδωσης των λιπιδίων είναι «επιθετικές ενώσεις», ως αλδεϋδικά δευτερογενή προϊόντα, τα οποία αποτελούν εκκινήτες του οξειδωτικού στρες.

3.5.2 Μετατροπή πρωτεϊνών

Οι δραστικές μορφές του οξυγόνου μπορούν να οξειδώσουν τα αμινοξέα. Μια τέτοια οξείδωση μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικές μεταβολές συγκεκριμένων μεταβολικών και δομικών διεργασιών. Η οξείδωση των πρωτεϊνών έχει επίσης σαν αποτέλεσμα και την συσσώρευση τοξικών πρωτεϊνών.

Η αντίστροφη αντίδραση της οξείδωσης των πρωτεϊνών δεν είναι καλά κατανοητή, εξαιτίας της έλλειψης αναλυτικών τεχνικών μελέτης της δομής τους μέσα στο κύτταρο. Γενικά, πιστεύεται ότι οι περισσότερες ζημιές που οφείλονται στην οξείδωση των πρωτεϊνών είναι μη αναστρέψιμες με εξαίρεση των αμινοξέων που περιέχουν θείο, όπως η μεθειονίνη και η κυστεΐνη. Η οξείδωση των διάφορων αμινοξέων έχουν διαφορετικές δομικές συνέπειες. Για παράδειγμα, η μεθειονίνη είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στις δραστικές μορφές οξυγόνου, με αποτέλεσμα να οξειδώνεται εύκολα, αλλά η μετατροπή της δεν επηρεάζει τη γενικότερη λειτουργία του. Από την άλλη μεριά, η οξείδωση της κυστεΐνης έχει πολύ σοβαρές συνέπειες σε πολλές λειτουργίες των πρωτεϊνών (Demidchik, 2015).

Η εισαγωγή καρβονυλομάδας είναι η πιο σημαντική οξειδωτική μετατροπή των αμινοξέων. Η συγκεκριμένη διεργασία απαιτεί υψηλή ενέργεια και οδηγεί σε σημαντικές μεταβολές στη δομή των πρωτεϊνών και σημαντικές φυτοπαθολογικές καταστάσεις μέσω παραγωγής δραστικών κετονών ή αλδεϋδών. Η οξείδωση των πλευρικών αλυσίδων των αμινοξέων φαίνεται να είναι το πρώτο στάδιο της διαδικασίας καταστροφής των πρωτεϊνών μέσω καρβονυλίωσης. Το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει αντίδραση των πρωτεϊνών με αλδεϋδες που παράγονται κατά την οξείδωση των λιπιδίων. Η

καρβονυλίωση έχει σημαντική επίδραση στην ομαλή λειτουργία των ενζύμων και των πρωτεϊνών με αποτέλεσμα την αλλαγή των οργανοληπτικών και φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των τροφίμων και των βιολογικών πρώτων υλών (Demidchik, 2015).

3.5.3 Επίδραση στους υδατάνθρακες

Γενικά η επίδραση του οξειδωτικού στρες στους υδατάνθρακες δεν έχει ευρέως μελετηθεί. Είναι όμως γενικά αποδεκτό ότι η οξείδωση των υδατανθράκων είναι καταστροφική για τα φυτά, που αποτελούν κυρίαρχη βιολογική πρώτη ύλη για την παραγωγή τροφίμων. Η μορφή του δισθενούς χαλκού, παρουσία υδροξυλικής ρίζας, αντιδρούν μη ενζυματικά με ξυλογλυκάνες και πηκτίνες, προκαλώντας διάσπασή τους σε μέρη και καταστρέφοντας τα κυτταρικά τοιχώματα. Η αντίδραση αυτή είναι επιθυμητή καθώς προάγει την ανάπτυξη και ωρίμανση των φρούτων, αλλά υπό συνθήκες οξειδωτικού στρες όπου η περιεκτικότητα χαλκού και σιδήρου αυξάνει μπορεί να οδηγήσει σε φυτοπαθολογικές καταστάσεις.

Οι μόνο- και δισακχαρίτες πιθανόν δρουν ως παγίδες για τις δραστικές ενώσεις του οξυγόνου. Η ικανότητα τους να δρουν ως παγίδες της υδροξυλικής ρίζας είναι αυξημένη στη μαλτόζη, σακχαρόζη, φρουκτόζη και γλυκόζη και μειώνεται σημαντικά στη σορβιτόλη. Ο ακριβής μεταβολισμός των υδατανθράκων δεν είναι γνωστός και δεν μπορεί να αποδειχτεί η συσχέτιση μεταξύ οξειδωτικού στρες και μεταβολών των υδατανθράκων. Παρόλα αυτά η συσσώρευση κάποιων σακχάρων όπως της μαννιτόλης φαίνεται να σχετίζεται με αυξημένη αντίσταση στο οξειδωτικό στρες (Couée et al., 2006).

3.5.4 Μηχανισμοί δράσης ενάντια οξειδωτικού στρες

Τα φυτά έχουν συγκεκριμένες στρατηγικές για να αντιμετωπίσουν το οξειδωτικό στρες. Αρχικά μέσω παραγωγής αντιοξειδωτικών και ενζύμων που έχουν την ικανότητα της απευθείας δέσμευσης των δραστικών μορφών οξυγόνου και των ελεύθερων ριζών. Οι ενώσεις αυτές δρουν συνεργιστικά με μέταλλα όπως ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, το μαγγάνιο, παρουσία συγκεκριμένων ενζύμων, στα ήδη αναφερθέντα συστήματα Fenton. Άλλες μορφές μη ενζυματικών αντιοξειδωτικών, όπως το ασκορβικό οξύ, η βιταμίνη E και άλλα φλαβονοειδή, έχουν μη εξειδικευμένη δράση ενάντια στις

δραστικές ομάδες οξυγόνου. Η «πρώτη γραμμή άμυνας» πάντως αποτελούν τα συστατικά εκείνα που μειώνουν την καταλυτική δράση των μετάλλων μετάπτωσης, όπως είναι οι μεταλλοθειονίνες. Επίσης, τα φυτά και τα ζώα έχουν τη δυνατότητα παραγωγής ισομερών μορφών πρωτεϊνών και λιπιδίων μέσω συγκεκριμένων γενετικών μεταβολών. Η τελευταία αναγνωρισμένη μορφή προστασίας είναι ότι οι ζωντανοί οργανισμοί έχουν τη δυνατότητα να προστατεύονται από το οξειδωτικό στρες με χρήση της επιφάνειας των νεκρών κυττάρων. Με αυτόν τον τρόπο δημιουργείται μια προστασία ενάντια σε μολύνσεις από μύκητες και βαρέα μέταλλα (Demidchik, 2015).

3.5.5 Η ευθύνη του υπεροξειδίου του υδρογόνου

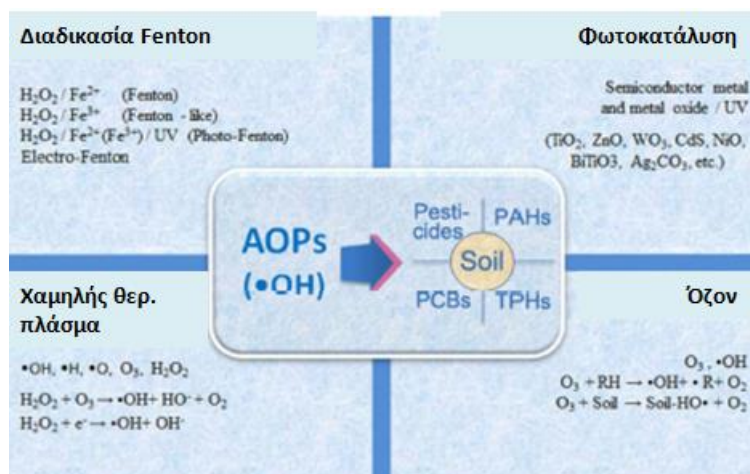
Το υπεροξειδίο του υδρογόνου παίζει το σημαντικότερο ρόλο στην παραγωγή δραστικών μορφών οξυγόνου που μπορεί να οδηγήσει στη διάσπαση των δομικών μονάδων των κυττάρων μέσω παραγωγής της υδροξυλικής ρίζας παρουσία μετάλλων όπως ο χαλκός και ο σίδηρος. Εκτός από εξωγενείς παράγοντες όπως η υπεριώδης ακτινοβολία, το όζον και η παρουσία μετάλλων μετάπτωσης, οι δραστικές μορφές του οξυγόνου παράγονται και από φωτοσυστήματα, μιτοχονδριακά συμπλέγματα, μεταφορά ηλεκτρονίων και άλλα. Η σύγχρονη γενετική απέδειξε ότι οι δραστικές μορφές οξυγόνου που προέρχονται από το υπεροξειδίο του υδρογόνου προκαλούν σήματα που μετατρέπονται σε εντολή εκκίνησης διαδικασιών όπως αύξησης της συγκέντρωσης ασβεστίου και καλίου. Απαιτείται όμως επιπλέον έρευνα ώστε να αποδειχτεί ο ακριβής ρόλος μεταξύ των δραστικών μορφών οξυγόνου και των μηχανισμών ενεργοποίησης για την καταπολέμηση του οξειδωτικού στρες (Demidchik, 2015).

3.6 Η δράση του H₂O₂ ως εδαφοβελτιωτικού για την παραγωγή βιολογικών φρούτων και λαχανικών

Η αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων υδάτων έχει αποκτήσει σήμερα μεγαλύτερη προσοχή ως αποτέλεσμα της ύπαρξης χιλιάδων περιοχών που έχουν μετατραπεί σε αποθήκες ρυπαντών εξαιτίας της διάθεσης βιομηχανικών αποβλήτων (Σχήμα 3.5) Η πιο κοινή μέθοδος για την αποκατάσταση ενός ρυπασμένου χώρου ήταν η εκσκαφή που ακολουθείται από διαδικασίες βελτίωσης όπως η υγειονομική ταφή ή η καύση. Ωστόσο, η

διαδικασία αυτή μπορεί να προκαλέσει δευτερογενή ρύπανση μέσω δημιουργίας προϊόντων καύσης όπως είναι τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια.

Η βιολογική επεξεργασία εδαφών έχει αναπτυχθεί ιδιαίτερα κατά την τελευταία εικοσαετία, αλλά έχει περιορισμένη εφαρμογή σε βιοαποικοδομήσιμα υλικά και αργή απόκριση σε ψυχρά κλίματα. Για το λόγο αυτό αναπτύχθηκαν οι διαδικασίες χημικής οξειδωσης οι οποίες υπερτερούν έναντι της βιοαποκατάστασης πάνω σε αυτά τα θέματα. Ειδικά, η καταλυόμενη διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου οδηγεί στο σχηματισμό της υδροξυλικής ρίζας που είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό και ο μηχανισμός σχηματισμού βασίζεται στη θεωρία του Fenton. Στο σχήμα 3.5 παρουσιάζονται σχηματικά οι κυριότερες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται σήμερα για την απορρύπανση εδαφών, όπως περιγράφονται στην πρόσφατη άριστη ανασκόπηση της ομάδας Cheng και των συνεργατών του (2016).



Σχήμα 3.5: Βασικές διεργασίες τύπου AOPs για καθαρισμό εδαφών (Cheng et al. 2016).

Η απορρύπανση των εδαφών και των υδάτων αποτελεί πλέον παγκόσμιο στοίχημα και σχεδιάζεται ορθά μέσω κυβερνητικών σχεδιασμών. Ο λόγος είναι εύκολα κατανοητός, αν αναλογιστεί κάποιος την τροφική αλυσίδα (Σχήμα 3.6). Η τροφή που λαμβάνει ο άνθρωπος είναι άμεσα συνυφασμένη με το περιβάλλον του καθώς οι πρώτες ύλες έρχονται σε επαφή με το έδαφος και με το νερό. Επομένως, κύριος στόχος είναι η δημιουργία ασφαλέστερων προϊόντων μέσω δημιουργίας ενός βιώσιμου οικοσυστήματος.



Σχήμα 3.6: Η τροφική αλυσίδα.

Τα πλεονεκτήματα των διεργασιών AOPs έναντι των άλλων κλασικών χημικών και βιολογικών διαδικασιών είναι η φιλικότητά τους προς το περιβάλλον και είναι ικανά να αντιμετωπίσουν μεγάλο ποσοστό οργανικών και αναδύμενων ρύπων. Η πλειονότητα των συγκεκριμένων διεργασιών στηρίζεται στην παραγωγή υδροξυλικών ριζών με αναγωγικό δυναμικό 2,8 V. Η υδροξυλική ρίζα έχει τη δυνατότητα να αντιδρά με τους οργανικούς ρύπους 10^6 - 10^{12} φορές ταχύτερα από το όζον, αποτελώντας ένα από τα σημαντικότερα εργαλεία στην απορρύπανση των εδαφών (Cheng et al. 2016).

3.6.1 Η δράση του H_2O_2 ενάντια στα φυτοφάρμακα για την παραγωγή βιολογικών προϊόντων

Η διαδικασία Fenton έχει αποτελέσει από τις βασικότερες μεθόδους απορρύπανσης εδαφών από φυτοφάρμακα. Για παράδειγμα, η ερευνητική ομάδα Miller και των συνεργατών του (1996) δημοσίευσε την εργασία της πάνω στο χειρισμό εδαφών με σκοπό την απομάκρυνση της δραστικής ουσίας πεντυμεθαλίν. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι σχεδόν όλο το ποσοστό της συγκεκριμένης ουσίας απομακρύνθηκε από το έδαφος. Επόμενες μελέτες έδειξαν παρόμοια θεαματικά αποτελέσματα για φυτοφάρμακα όπως το DDT, diuron, 2,4-dichlorophenol και pentachlorophenol (Cheng et al. 2016). Σε μερικές εργασίες προτείνονται τα συστήματα που προσομοιάζουν τα αντίστοιχα Fenton. Σε αυτές τις εργασίες αποδείχτηκε υψηλή απομάκρυνση των φυτοφαρμάκων χρησιμοποιώντας σχεδόν ουδέτερες τιμές pH και χρήση διαφόρων μετάλλων ως χηλικούς υποκαταστάτες. Η απευθείας χρήση όμως υπεροξειδίου του υδρογόνου μέσω των συστημάτων Fenton, είναι καταστροφική για τους καλούς μικροοργανισμούς που ζουν στο έδαφος. Για να αντιμετωπιστεί αυτός ο περιορισμός χρησιμοποιήθηκε ένας συνδυασμός

διεργασιών με έκπλυση του εδάφους και στην συνέχεια με χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου. Με αυτό το συνδυασμό επιτεύχθηκε για παράδειγμα απομάκρυνση ποσοστού 95% του DDT με χρήση της οξειδωσης Fenton και στη συνέχεια με έκπλυση του εδάφους με Triton X-100 (Di Palma et al., 2003). Σε αυτούς τους συνδυασμούς πολύ σημαντικό ρόλο παίζει και ο διαλύτης εκχύλισης. Όταν χρησιμοποιήθηκε αιθανόλη ως διαλύτης η απόδοση απομάκρυνσης της ατραζίνης έπεσε στο 28%. Επιπλέον, η υδροξυλική ρίζα δεν είναι εκλεκτική μόνο ως προς τους οργανικούς ρύπους, αλλά μπορεί να αντιδράσει και με μέταλλα χρήσιμα για τη σωστή ανάπτυξη των φυτών, όπως σίδηρος, μαγγάνιο, ψευδάργυρος, ασβέστιο και μαγνήσιο (Cheng et al. 2016).

Μερικοί ερευνητές προχώρησαν ακόμα περισσότερο και μελέτησαν την απορρύπανση των εδαφών από τα φυτοφάρμακα με τη χρήση του συστήματος photo-Fenton. Για παράδειγμα η ερευνητική ομάδα του Huston και των συνεργατών του παρατήρησε την πλήρη απομάκρυνση δεκατριών φυτοφαρμάκων μετά από οξειδωση 30 min (Huston and Pignatello, 1999). Μάλιστα, επιπλέον μελέτες απέδειξαν ότι η χρήση συστήματος photo-Fenton είναι αποδοτικότερη από την κλασική μέθοδο Fenton καθώς έχει υψηλότερη απόδοση σε μικρότερο χρόνο .

Επιπλέον, μελετήθηκε και η επίδραση των χαρακτηριστικών του εδάφους στην ικανότητα απομάκρυνσης των φυτοφαρμάκων με χρήση της οξειδωσης Fenton. Τα αποτελέσματα απέδειξαν ότι εδάφη με χαμηλή περιεκτικότητα οργανικού άνθρακα και pH είχαν υψηλότερη απόδοση στην απορρύπανση του με τη χρήση του συστήματος Fenton. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ικανότητα της οργανικής ουσίας να δρα ως ελεύθερη ρίζα, με αποτέλεσμα να δρα ανταγωνιστικά με τις φυτοπροστατευτικές ουσίες. Κατά τη διάρκεια της οξειδωσης Fenton συνήθως αυξάνει το περιεχόμενο του εδάφους σε ολικό οργανικό άνθρακα, COD, BOD και νιτρικά κατά ένα συντελεστή περίπου ίσο με 10 (Cheng et al. 2016).

3.6.2 Η δράση του H_2O_2 ενάντια σε πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs)

Πολλές αναφορές έχουν δείξει ότι η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης των PAHs από το έδαφος με οξειδωση Fenton επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τις ιδιότητες των PAHs. Όσον αφορά τις ιδιότητες των PAHs, οι υψηλού μοριακού βάρους είναι περισσότερο λιπόφιλοι σε σχέση με τους αντίστοιχους χαμηλού μοριακού βάρους. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η εκρόφιση των μοριακών PAHs από το έδαφος είναι το αργό στάδιο της διαδικασίας, λόγω της χημικής οξειδωσης που λαμβάνει χώρα. Παρόλα αυτά τα χαμηλού μοριακού βάρους αποικοδομούνται γρηγορότερα σε σχέση με τα υψηλού μοριακού βάρους. Πιο συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το ποσοστό μείωσης των PAHs ήταν 89% και 59% για ενώσεις με 2 και 3 δακτυλίους, αντίστοιχα. ενώ για ενώσεις με 4, 5 και 6 δακτυλίους τα ποσοστά μειώθηκαν δραστικά και κυμάνθηκαν μεταξύ 0% και 38%. Στην ίδια μελέτη αποδείχτηκε επίσης ότι το ανθρακένιο (3 δακτύλιοι), το πυρένιο (4 δακτύλιοι) και το βενζο(α)πυρένιο (5 δακτύλιοι) διασπάστηκαν πιο εύκολα σε σχέση με αντίστοιχους παρόμοιας δομής (Jonsson et al., 2007). Σε παρόμοιες μελέτες, όπως παρουσιάζονται στην ανασκόπηση του Cheng και των συνεργατών του ο ρυθμός αποικοδόμησης 16 PAHs ποικίλλει από 27% έως 98%, με το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης να εμφανίζεται στους PAHs με χαμηλό μοριακό βάρος. Συμπερασματικά, ο χρόνος διάσπασης των PAHs με υψηλό μοριακό βάρος είναι πολύ μεγαλύτερος, λόγω μικρότερης κινητικότητας τους και επομένως αργής οξειδωσης τους από τα συστήματα Fenton. Ωστόσο, υπάρχουν κάποιες εξαιρέσεις σε αυτό τον κανόνα, όπως για παράδειγμα, το βενζο(α)πυρένιο οξειδώθηκε πολύ γρηγορότερα με χρήση της αντίδρασης Fenton από μερικούς μικρότερου μοριακού βάρους PAHs. Αυτό συμβαίνει επειδή το βενζο(α)πυρένιο έχει υψηλότερο δυναμικό ιονισμού από άλλους PAHs με πέντε ή και λιγότερους δακτυλίους (Cheng et al. 2016).

Μελέτες έχουν αποδείξει ότι η τροποποιημένη οξειδωση Fenton μπορεί να επιτύχει καλύτερη απόδοση απομάκρυνσης των ρυπαντών σε σχέση με την κλασική οξειδωση του Fenton. Σε ορισμένες περιπτώσεις, με την προσθήκη χημικών αντιδραστηρίων επιτυγχάνεται η αποτροπή της καταβύθισης του σιδήρου και παράγονται μερικές δραστικές ρίζες μαζί με την υδροξυλική ρίζα.

Ανάμεσα στις άλλες χημικές ενώσεις έχει προταθεί και η χρήση του πυροφωσφορικού νατρίου ως ανόργανου χημικού συμπλόκου το οποίο αποδείχτηκε ότι βελτίωσε σημαντικά την απόδοση αποικοδόμησης των PAHs. Η κατεχόλη επίσης χρησιμοποιήθηκε ως χημικό αντιδραστήριο και η απόδοση της έναντι της αποικοδόμησης των PAHs ξεπέρασε το 95%.

Μια πιο σύγχρονη προσέγγιση περιλαμβάνει τη προθέρμανση στους 60-100 °C) και τη ταυτόχρονη οξειδωση Fenton και χρησιμοποιείται συνήθως για την αντιμετώπιση των εδαφών μεγάλης ηλικίας που παρουσιάζουν χαμηλά επίπεδα διαθεσιμότητας σε PAHs. Όπως και στην περίπτωση απομάκρυνσης των φυτοφαρμάκων έτσι και στην περίπτωση των PAHs τα χαρακτηριστικά του εδάφους παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην ικανότητα απομάκρυνσης τους. Γενικά, μετά την κατεργασία με Fenton παρατηρήθηκε μείωση της οργανικής ύλης του εδάφους και κατά συνέπεια μείωση και του λόγου C/N. Η μείωση της περιεκτικότητας του εδάφους σε άζωτο δεν ήταν σημαντική αφού ο άνθρακας μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα. Από την άλλη πλευρά, το κύριο μειονέκτημα της χρήσης υπεροξειδίου του άνθρακα είναι η μείωση του pH του εδάφους (Cheng et al. 2016).

3.6.3 Η δράση του H_2O_2 ενάντια σε πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs)

Τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια είναι ενώσεις που χρησιμοποιούνται κυρίως σε πυκνωτές, μετασχηματιστές και λιπαντικά. Είναι ιδιαίτερα τοξικές ενώσεις και η απόθεση τους σε χώρους υγειονομικής ταφής προκαλούν σημαντικά προβλήματα στο γενικότερο οικοσύστημα.

Σε σύγχρονες μελέτες έχει αναφερθεί μεγάλο ποσοστό αποικοδόμησης των PCBs όταν η επεξεργασία των ρυπασμένων εδαφών γινόταν άμεσα με χρήση της διαδικασίας Fenton. Συγκεκριμένα, όπως παρουσιάζεται στη βιβλιογραφική ανασκόπηση της ερευνητικής ομάδας του Cheng και των συνεργατών του (2016) τα PCBs διασπάστηκαν σε ποσοστό 53% κατά την πρώτη μισή ώρα ενώ το ποσοστό έφτασε έως και το 98% σε διάστημα από μία έως και 3 ημέρες. Ο χρόνος διάσπασης πιθανώς επηρεάζεται από το ποσοστό παραγωγής της υδροξυλικής ρίζας, το οποίο βρέθηκε ότι μειώνεται με το χρόνο και επομένως η άμεση οξειδωση του Fenton είναι μια χρονοβόρα διαδικασία για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών από PCBs.

Προκειμένου να βελτιωθεί η επεξεργασία, χρησιμοποιήθηκαν τόσο η photo-Fenton όσο και η τροποποιημένη οξειδωση Fenton. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η photo-Fenton οξειδωση των PCBs με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας (254 nm) πέτυχε τη διάσπαση των PCBs σε ποσοστό 98% και σε μόλις 30 λεπτά, ενώ σε μία άλλη έρευνα η απομάκρυνση των PCBs επιτεύχθηκε σε ποσοστό 100% χρησιμοποιώντας τη διαδικασία photo-Fenton. Μάλιστα στη συγκεκριμένη μελέτη δεν εντοπίστηκαν επικίνδυνα κατάλοιπα. Και σε αυτή την περίπτωση σημαντικό ρόλο παίζει τόσο η συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου, όσο και του μετάλλου, ώστε να επιτευχθεί μέγιστη απομάκρυνση των οργανικών ρύπων με ελάχιστη απομάκρυνση οργανικών ρύπων (Cheng et al. 2016).

3.6.4 Η δράση του H_2O_2 ενάντια στους ολικούς πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες (TPH)

Σήμερα η ρύπανση από πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες αποτελεί ένα από τα κύρια περιβαλλοντικά προβλήματα, όχι μόνο λόγω της τοξικότητάς τους, αλλά και λόγω των σημαντικών ποσοτήτων που απελευθερώνονται από διάφορες πηγές. Οι TPH αποτελούν σοβαρό ανασταλτικό παράγοντα στην ανάπτυξη των φυτών και είναι επίσης σημαντική πηγή ρύπανσης των υπόγειων υδάτων.

Μεταξύ όλων των χημικών τεχνολογιών για την αποκατάσταση εδαφών από τους TPH, η οξειδωση Fenton μπορεί να οδηγήσει στις καλύτερες αποδόσεις με το χαμηλότερο κόστος. Διαφορετικά είδη καταλυτών σιδήρου συμπεριλαμβανομένου του θειικού σιδήρου, του τρισθενούς σιδήρου και του υπερχλωρικού σιδήρου έχουν μελετηθεί. Ανάμεσα στους χρησιμοποιούμενους καταλύτες μεγαλύτερη απόδοση παρείχαν ο νιτρικός σίδηρος και ο υπερχλωρικός σίδηρος. Οι Tsai και Kao (2009) αξιολόγησαν τις δυνατότητες της εφαρμογής της οξειδωσης τύπου Fenton χρησιμοποιώντας ειδικό καταλύτη (απόβλητα σκωρίας βασικού οξυγόνου) για την αντιμετώπιση του ρυπασμένων εδαφών με νίζελ. Τα πειράματα έδειξαν υψηλές αποδόσεις (96%), που αποδόθηκαν στο γεγονός ότι ο κλίβανος περιέχει μια σημαντική ποσότητα διαλυτού και άμορφου σιδήρου. Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται οι υπέρηχοι οι οποίοι σε συνδυασμό με την οξειδωση Fenton οδήγησαν σε σημαντική μείωση της συγκέντρωσης των TPH, μέσω παραγωγής της υδροξυλικής ρίζας.

Σήμερα προτείνεται και ο συνδυασμός της οξειδωσης Fenton με διαδικασίες βιολογικής αποκατάστασης. Οι παραδοσιακές διαδικασίες Fenton αποδείχθηκαν αποτελεσματικές, αλλά απαιτούν σημαντική ποσότητα χημικών ουσιών. Όταν όμως συνδυαστούν με βιολογικές μεθόδους το κόστος μειώνεται σημαντικά, ενώ η μέθοδος είναι ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον. Η αντίδραση όμως τις περισσότερες φορές είναι εξώθερμη με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας του εδάφους με συνέπεια τη καταστροφή των χρήσιμων μικροοργανισμών (Cheng et al. 2016). Προκειμένου να αποφευχθεί η μεγάλη αύξηση της θερμοκρασίας λόγω αυξημένων συγκεντρώσεων H_2O_2 η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου γίνεται σταδιακά (Cheng et al. 2016).

3.7 Αρνητικές επιδράσεις του H_2O_2 -Έλεγχος κρίσιμων παραμέτρων

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου όπως αναλυτικά έχει παρουσιαστεί στην παρούσα εργασία παίζει πολύ σημαντικό ρόλο σε πληθώρα διεργασιών. Σήμερα, στην αγορά χρησιμοποιείται ως πόσιμο διάλυμα με την ένδειξη κατάλληλο για τρόφιμα (Food Grade). Ο FDA έχει ήδη από το 2006 προειδοποιήσει το καταναλωτικό κοινό να μην αγοράζει υπεροξείδιο του υδρογόνου για ιατρικούς λόγους. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου όταν χρησιμοποιείται σε μεγάλες συγκεντρώσεις, ιδιαίτερα όταν καταποθεί, προκαλεί σοβαρές βλάβες στον οργανισμό. Συγκεκριμένα, μπορεί να προκαλέσει σοβαρές βλάβες στο στομάχι και γενικότερα στο γαστρεντερικό σύστημα. Επίσης, η απευθείας κατάποση υπεροξειδίου του υδρογόνου μπορεί να προκαλέσει αύξηση της αρτηριακής πίεσης μέσω δημιουργίας φουσαλιδών στο αίμα, ενώ ακόμα και η έκθεση σε ατμούς μπορεί να δημιουργήσει αλλεργικές αντιδράσεις (Σχήμα 3.7).



Σχήμα 3.7: Αλλεργικές αντιδράσεις από έκθεση σε υπεροξειδίο του υδρογόνου.

Σήμερα, δύο εταιρείες εκμεταλλεύονται εμπορικά το πόσιμο διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου, οι Frad-35, Inc. και DFWX. Ο FDA έχει αποφανθεί ότι η περιεκτικότητα που αναγράφεται στα συγκεκριμένα σκευάσματα δεν είναι συμβατή και εγκεκριμένη για ανθρώπινη κατανάλωση.

Σε συγκέντρωση 5% (w/w) προκαλεί εγκαύματα, με τα συμπτώματα να χειροτερεύουν όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση. Πιθανή επαφή με τα μάτια μπορεί να οδηγήσει σε μόνιμη βλάβη, ειδικά σε περιεκτικότητες μεγαλύτερες από 6% (w/w).

Το άλλο σοβαρό μειονέκτημα χρήσης του υπεροξειδίου του άνθρακα είτε ως φυτοπροστατευτικού είτε ως εδαφοβελτιωτικού είναι η μη εκλεκτική καταστροφή μικροοργανισμών. Για παράδειγμα, αν χρησιμοποιηθεί για συντήρηση σε τρόφιμα αρτοποιίας και ζαχαροπλαστικής καταστρέφει και τις ζύμες οι οποίες δίνουν την υφή φουσκώματος στο ψωμί. Στα εδάφη αν χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό καταστρέφει και την καλή μικροβιακή χλωρίδα με αποτέλεσμα να έχουμε επιπτώσεις στην απόδοση των καλλιεργειών.

Σοβαρό είναι και το πρόβλημα φύλαξης του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Οι συνθήκες φύλαξης πρέπει να είναι ιδιαίτερα προσεγμένες καθώς το

υπεροξειδίο του υδρογόνου είναι ιδιαίτερα εκρηκτικό ακόμα και όταν χρησιμοποιείται υπό τις οδηγίες του προμηθευτή.

Για το λόγο αυτό, όταν χρησιμοποιείται το υπεροξειδίο του υδρογόνου θα πρέπει να γίνεται προσεκτικός έλεγχος ορισμένων κρίσιμων παραμέτρων όπως η περιεκτικότητα του είτε σε μορφή διαλύματος είτε σε αέρια μορφή. Η φύλαξη του πρέπει να είναι σε συνθήκες θερμοκρασίας δωματίου και μακριά από οξέα ή πηγές θέρμανσης. Επίσης, το υπεροξειδίο του υδρογόνου δεν πρέπει να φυλάσσεται μαζί με τρόφιμα για τον κίνδυνο επιμόλυνσης και κατάποσης από τον άνθρωπο. Το υπεροξειδίο του υδρογόνου δεν θα πρέπει να φυλάσσεται σε έντονο φως, καθώς θα προκληθεί διάσπαση του. Επίσης δεν θα πρέπει να έρχεται σε επαφή με μεταλλικές επιφάνειες καθώς τις διαβρώνει. Στον πίνακα 3.5 παρουσιάζονται ορισμένα υλικά με τα οποία το υπεροξειδίο του υδρογόνου δεν θα πρέπει να έρχεται σε επαφή.

Πίνακας 3.5: Ενώσεις και μέταλλα που δεν πρέπει να έρχονται σε επαφή με το H₂O₂.

RuO ₄	HgO
Mn ₂ O ₃ , MnO ₂	Pt
FeO, Fe ₂ O ₃	Os
CoO	Ir
NiO, Ni ₂ O ₃	Pd
PbO, Pb(OH) ₂	Rh
Au	Ag

Τα κλειστά δοχεία υπεροξειδίου του υδρογόνου πρέπει να μην ανοίγονται μέχρι τη χρήση τους, ενώ τα ανοιχτά να φυλάσσονται στις κατάλληλες συνθήκες. Τα άδεια δοχεία που περιείχαν το υπεροξειδίο του υδρογόνου δεν πρέπει να επαναχρησιμοποιούνται και κυρίως δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται για φύλαξη άλλων υλικών ή χημικών. Σε μικρές ποσότητες φυλάσσονται σε ειδικά πλαστικά δοχεία ενώ όταν απαιτείται η φύλαξη σε μεγάλες δεξαμενές αυτές πρέπει να τηρούν τα απαιτούμενα συστήματα ασφαλείας όπως προτείνονται από τα διεθνή συστήματα ISO (Σχήματα 3.8 και 3.9).



Σχήμα 3.8: Δοχεία φύλαξης εσωτερικών χώρων (Solvay Interox).



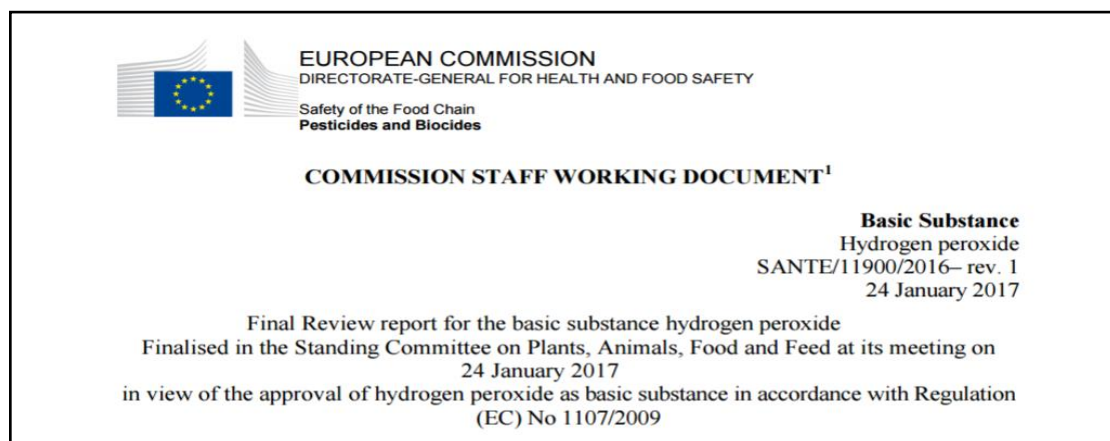
Σχήμα 3.9: Δεξαμενές φύλαξης εξωτερικών χώρων (Solvay Interox).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΠΟΥ ΔΙΕΠΕΙ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

4.1 Η υφιστάμενη νομοθεσία

Το υπεροξειδίο του υδρογόνου έχει προκαλέσει πολλές διχόνοιες και αμφισβητήσεις ανάμεσα στους Ευρωπαϊκούς θεσμούς και την επιστημονική κοινότητα σε ότι αφορά την επιτρεπόμενη χρήση του και τα ανώτατα όρια που θα πρέπει να ισχύσουν. Τον Ιανουάριο του 2017 εκδόθηκε η τελική αναφορά (Σχήμα 4.1) της Ευρωπαϊκής Επιτροπής σχετικά με την επιτρεπόμενη ή μη χρήση του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε φυτά, ζώα, τρόφιμα και ζωοτροφές έχοντας πάντα υπόψη και την Ευρωπαϊκή νομοθεσία (EC) 1107/2009 (Κανονισμός 1107/2009; EFSA 2016; European Commission 2017).



Σχήμα 4.1: Η τελική αναφορά της Ε.Ε για τη χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου.



Σχήμα 4.2: Η τελική αναφορά της Ευρωπαϊκής αρχής για την ασφάλεια των τροφίμων σε σχέση με τη χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου.

Σύμφωνα με τις διατάξεις του άρθρου 23 παράγραφος 3 του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1107/2009, η Επιτροπή έλαβε στις 9 Δεκεμβρίου 2015 αίτηση από το κέντρο “Institut Technique de L'Agriculture Biologique (ITAB)”, για την έγκριση ή μη του υπεροξειδίου του υδρογόνου ως βασική ουσία. Η αίτηση στάλθηκε στην Ευρωπαϊκή αρχή για την ασφάλεια των τροφίμων και τα τελικά αποτελέσματα ανακοινώθηκαν στο συγκεκριμένο τεχνικό υπόμνημα (European Commission 2017).

Τα αποτελέσματα απέδειξαν ότι υπάρχουν σαφείς ενδείξεις ότι η χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου πληροί τα κριτήρια του άρθρου 23 του Κανονισμού 1107/2009, δηλαδή «τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα που περιέχουν δραστικές ουσίες μπορούν να παρασκευάζονται με πολλούς τρόπους και να χρησιμοποιούνται σε ποικίλα φυτά και φυτικά προϊόντα υπό διαφορετικές γεωργικές, φυτουγειονομικές και περιβαλλοντικές (καθώς και κλιματικές) συνθήκες. Επομένως, οι άδειες φυτοπροστατευτικών προϊόντων θα πρέπει να χορηγούνται από τα κράτη μέλη» (Κανονισμός 1107/2009). Από την άλλη πλευρά, το υπεροξείδιο του υδρογόνου δεν πληροί τα κριτήρια αποδοχής τους ως «τρόφιμο» όπως ορίζεται στο άρθρο 2 του Ευρωπαϊκού κανονισμού 178/2002, με το οποίο κρίνεται ότι για να χαρακτηριστεί μία ουσία ως τρόφιμο θα «πρέπει να εξασφαλίζεται υψηλό επίπεδο προστασίας της ανθρώπινης ζωής και υγείας κατά την άσκηση των κοινοτικών πολιτικών» (Κανονισμός 178/2002).

Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα της EFSA η Ευρωπαϊκή αρχή αποφάσισε ότι η χρήση του υπεροξειδίου του υδρογόνου ως βασικό συστατικό για τη φυτοπροστασία και τη χρησιμοποίηση του στη βιολογική καλλιέργεια δεν αποτελεί κίνδυνο για τη δημόσια υγεία. Μάλιστα, η έρευνα απέδειξε ότι η χρήση του στις βιολογικές καλλιέργειες δεν αφήνει κατάλοιπα στα τρόφιμα. Τα αποτελέσματα επίσης έδειξαν ότι η χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου δεν είναι ικανή να προκαλέσει ενδοκρινολογικές νευροτοξικές ή ανοσολογικές δυσλειτουργίες. Πρέπει να τονιστεί όμως ότι το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι χρήσιμο στην προστασία των φυτών ως προϊόν αραιωμένο με νερό, αλλά δεν αποτελεί κύριο φυτοπροστατευτικό και δεν θα πρέπει να διατίθεται στην αγορά με αυτή την ένδειξη. Τα σημεία αμφισβήτησης όμως παραμένουν σχετικά με τη γενικότερη χρήση του υπεροξειδίου του υδρογόνου

και θα συζητηθούν λεπτομερώς στο επόμενο κεφάλαιο. Αυτή η αμφισβήτηση δυναμώνει από το γεγονός ότι η EFSA τονίζει ότι τα αποτελέσματα για την επικινδυνότητα αφορούν μόνο τις συγκεκριμένες χρήσεις που αιτήθηκαν (Πίνακας 4.1) για διερεύνηση και όχι άλλες χρήσεις του υπεροξειδίου και ότι πρέπει να υπάρξει περαιτέρω μελέτη (EFSA 2016).

Πίνακας 4.1: Επιτρεπόμενες χρήσεις H₂O₂ με βάση τα υφιστάμενα δεδομένα.

Καρπός που μπορεί να χρησιμοποιηθεί	Μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση	Τρόπος χρήσης	Χρόνος χρήσης
Λαχανικά τύπου Solanaceae spp, όπως τομάτα, πιπεριά	<5%	Συνήθως σε υγρή μορφή	Πριν την κοπή
Μαρούλι	<5%	Υγρή μορφή για χρήση σε σπόρους	Στους σπόρους λίγο πριν τη βλάστηση
Φυτά κηπουρικής καλλιέργειας	<5%	Υγρή μορφή για χρήση σε σπόρους	Στους σπόρους λίγο πριν τη βλάστηση

Όπως παρουσιάζεται στον πίνακα 4.1 το μέγιστο επιτρεπόμενο επίπεδο συγκέντρωσης υπεροξειδίου του υδρογόνου δεν πρέπει να ξεπερνάει το 5% (w/w).

Η συγκεκριμένη νομοθεσία και το τεχνικό υπόμνημα είναι ότι πιο πρόσφατο υπάρχει στο θέμα των βιολογικών πρώτων υλών και της χρήσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου ως φυτοπροστατευτικό. Παλαιότερα, το υπεροξείδιο του υδρογόνου επιτρεπόταν να χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό και την απολύμανση των κτιρίων και των εγκαταστάσεων όπου υπάρχουν ζώα, π.χ. εξοπλισμού και των σκευών (Κανονισμός 2092/91). Τέλος, με βάση τον Κανονισμός 889/2008, το υπεροξείδιο του υδρογόνου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την Παρασκευή τροφίμων ζωικής προέλευσης και συγκεκριμένα για την παραγωγή ζελατίνης (Κανονισμός 889/2008).

4.2 Δελτίο δεδομένων ασφαλείας

Η διάθεση στην αγορά του υπεροξειδίου του υδρογόνου για τη χρήση του σαν μέσον αποτοξικοποίησης βιολογικών α' υλών θα πρέπει να συνοδεύεται με το αντίστοιχο δελτίο δεδομένων ασφαλείας. Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή νομοθεσία το έτοιμο προς χρήση υλικό θα πρέπει να μην υπερβαίνει την τελική συγκέντρωση 5% (w/w). Το διάλυμα παρακαταθήκης που θα χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή του τελικού διαλύματος θα πρέπει να είναι υψηλής καθαρότητας σύμφωνα με τις απαιτήσεις της κοινής επιτροπής εμπειρογνομόνων για τα πρόσθετα τροφίμων (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives ή FAO/JECFA). Η Ευρωπαϊκή αρχή για την ασφάλεια των τροφίμων δεν μπόρεσε επίσης να καταλήξει στις επιπτώσεις για την υγεία ανθρώπων και ζώων μέσω κατάποσης ή έκθεσης στο υπεροξείδιο του υδρογόνου και κατέληξε ότι δεν μπορεί να θέσει όριο έκθεσης καθώς τα δεδομένα είναι ανεπαρκή. Επομένως αφού το υπεροξείδιο του υδρογόνου χρησιμοποιείται κυρίως ως μέσο αποτοξικοποίησης των πρώτων υλών τροφίμων είτε με τη μορφή ψεκασμού είτε στα εργαλεία κοπής είτε με άλλους τρόπους η έκθεση του ανθρώπου σε αυτό είναι αμελητέα. Επιπλέον, η χρήση του ως βιοκτόνο στα νοσοκομεία ή στις βιομηχανίες τροφίμων είναι επιτρεπτή με βάση την άποψη της επιτροπής βιοκτόνων προϊόντων του Ευρωπαϊκού Οργανισμού χημικών προϊόντων (European Commission 2017).

Η Ευρωπαϊκή αρχή για την ασφάλεια των τροφίμων συνοψίζει τις απαιτήσεις και τις ιδιότητες του έτοιμου προς χρήση διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου μέσω ενός παραρτήματος που θα πρέπει να συμπεριλαμβάνονται στο δελτίο δεδομένων ασφαλείας. Οι παρακάτω συνθήκες επιβάλλονται για την ορθολογική του χρήση.

- Θα πρέπει να χρησιμοποιείται μόνο ως μυκητοκτόνο ή βακτηριοκτόνο για την προκατεργασία σπόρων και την αποτοξικοποίηση των εργαλείων κοπής.
- Η χρήση του υπεροξειδίου του υδρογόνου πρέπει να γίνεται σύμφωνα με τις οδηγίες του δελτίου δεδομένων ασφαλείας.

Οι πληροφορίες της παρούσας έκθεσης ενδέχεται να απαιτούν επικαιροποίηση κατά καιρούς, προκειμένου να ληφθούν υπόψη οι τεχνικές και

επιστημονικές εξελίξεις καθώς και τα αποτελέσματα της εξέτασης των πληροφοριών που υποβλήθηκαν στην Επιτροπή στο πλαίσιο του άρθρου 23 του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1107/2009. Κάθε τέτοια προσαρμογή θα οριστικοποιηθεί στη μόνιμη επιτροπή φυτών, ζώων, τροφίμων και ζωοτροφών, ανάλογα με την περίπτωση, σε σχέση με οποιαδήποτε τροποποίηση των όρων έγκρισης για το υπεροξειδίο του υδρογόνου στο μέρος Γ του παραρτήματος του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 540/2011.

Πίνακας 4.2: Ταυτότητα και ιδιότητες του υπεροξειδίου του υδρογόνου τα οποία πρέπει να συμπεριλαμβάνονται στο δελτίο δεδομένων ασφαλείας.

Κοινή ονομασία	Υπεροξειδίο του υδρογόνου
Χημική ονομασία (IUPAC)	Υπεροξειδίο του υδρογόνου
Χημική ονομασία (CA)	Υπεροξειδίο του υδρογόνου
CAS No	7722-84-1
CIPAC No και EEC No	Δεν υπάρχει
Προσδιορισμός κατά FAO	Δεν υπάρχει
Καθαρότητα	Έτοιμο διάλυμα στο νερό (<5%). Το διάλυμα παρακαταθήκης θα πρέπει να είναι σύμφωνο με το FAO JECFA
Μοριακός τύπος	H ₂ O ₂
Σχετικές προσμείξεις	Δεν αναφέρονται
Μοριακό βάρος	34,01 g/mol
Διάλυμα χρήσης	5% έτοιμο διάλυμα
Λόγος χρήσης	Μυκητοκτόνο, βακτηριοκτόνο

Στον επόμενο πίνακα (Πίνακας 4.3) παρατίθεται αναλυτικά η μορφή που θα πρέπει να έχει το δελτίο δεδομένων ασφαλείας που επιβάλλεται να έχει το υπεροξειδίο του υδρογόνου όταν χρησιμοποιείται για την αποτοξικοποίηση των βιολογικών πρώτων υλών.

Πίνακας 4.3: Δελτίο δεδομένων ασφαλείας για τη διακίνηση υπεροξειδίου του υδρογόνου.

1. ΑΝΑΓΝΩΡΙΣΗ ΤΗΣ ΟΥΣΙΑΣ/ΜΙΓΜΑΤΟΣ, ΚΑΙ ΤΗΣ ΕΤΑΙΡΕΙΑΣ/ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΗΣ.		
<ul style="list-style-type: none"> • Αναγνωριστικό προϊόντος: Υπεροξείδιο του υδρογόνου • Εμπορικό όνομα: Υπεροξείδιο του υδρογόνου • Συναφείς προσδιοριζόμενες χρήσεις της ουσίας ή του μείγματος και αντενδεικνυόμενες χρήσεις: Χρήση σαν μυκητοκτόνο ή βακτηριοκτόνο • Στοιχεία του προμηθευτή του δελτίου δεδομένων ασφαλείας. • Κατασκευαστής/Προμηθευτής: • Διεύθυνση: • Τηλέφωνο: • Περισσότερες πληροφορίες διαθέσιμες από: • Τηλέφωνο έκτακτης ανάγκης: • Email: 		
2. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΠΑΝΩ ΣΤΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ.		
CAS: 7722-84-1	≤5%	
Ακίνδυνα συστατικά: Νερό		
CAS: 7722-84-1	≥95%	
<p>Τοξικολογικά δεδομένα για τα συστατικά: Υπεροξείδιο του υδρογόνου: κατάποση (LD50= 2000 mg/kg, σε ποντίκια) επαφή με δέρμα (LD50= 4060 mg/kg, σε αρουραίους και 2000 mg/kg σε γουρούνια) αναπνοή (2000 mg/m³ σε αρουραίους)</p>		
3. ΑΝΑΓΝΩΡΙΣΗ ΚΙΝΔΥΝΩΝ.		
<p>Πιθανές οξείες επιπτώσεις στην υγεία: Πολύ επικίνδυνο σε περίπτωση επαφής με το δέρμα (ερεθιστικό), επαφής με τα μάτια (ερεθιστικό). Επικίνδυνο σε περίπτωση επαφής με το δέρμα (διαβρωτικό), επαφή με οφθαλμούς (διαβρωτικό) και κατάποσης,. Ελαφρώς επικίνδυνο σε περίπτωση εισπνοής (ευαισθητοποίηση πνεύμονα). Μπορεί να δημιουργηθεί υγρασία ή νέφος ψεκασμού που να προκαλέσει βλάβη στους ιστούς ιδιαίτερα στις βλεννογόνες μεμβράνες των οφθαλμών, του στόματος και της αναπνευστικής οδού. Η επαφή με το δέρμα μπορεί να προκαλέσει εγκαύματα. Η εισπνοή της ομίχλης ψεκασμού μπορεί να προκαλέσει σοβαρό ερεθισμό της αναπνευστικής οδού, που χαρακτηρίζεται από βήχα, πνιγμό ή δυσφορία. Η παρατεταμένη έκθεση μπορεί να προκαλέσει εγκαύματα στο δέρμα. Η υπερβολική έκθεση κατά την εισπνοή μπορεί να προκαλέσει αναπνευστική δυσλειτουργία. Η φλεγμονή του ματιού χαρακτηρίζεται από ερυθρότητα, πότισμα και φαγούρα. Η φλεγμονή του δέρματος χαρακτηρίζεται από κνησμό, ερυθρότητα ή περιστασιακά φλύκταινες.</p> <p>Πιθανές χρόνιες βλάβες ΚΑΡΚΙΝΟΓΟΝΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ: Δεν υπάρχουν διαθέσιμα στοιχεία. ΑΝΟΣΟΧΗΜΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ: Δεν υπάρχουν διαθέσιμα στοιχεία. ΤΕΡΑΤΟΓΕΝΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ: Δεν υπάρχουν διαθέσιμα στοιχεία.</p>		

ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ: : Δεν υπάρχουν διαθέσιμα στοιχεία.
Η ουσία είναι τοξική για τους πνεύμονες και τους βλεννογόνους. Επαναλαμβανόμενη ή παρατεταμένη. Η έκθεση στην ουσία μπορεί να προκαλέσει βλάβη στα όργανα στόχους.

4. ΠΡΩΤΕΣ ΒΟΗΘΕΙΕΣ.

Οπτική επαφή:

Ελέγξτε και αφαιρέστε τους φακούς επαφής. Σε περίπτωση επαφής, ξεπλύνετε αμέσως τα μάτια με άφθονο νερό για τουλάχιστον 15 λεπτά. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί κρύο νερό. Ζητήστε αμέσως ιατρική βοήθεια.

Επαφή με το δέρμα:

Σε περίπτωση επαφής, ξεπλύνετε αμέσως το δέρμα με άφθονο νερό για τουλάχιστον 15 λεπτά ενώ αφαιρείτε τα μολυσμένα ρούχα και παπούτσια. Καλύψτε το ερεθισμένο δέρμα. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί κρύο νερό. Πλένετε τα ρούχα πριν επαναχρησιμοποιήσετε. Καθαρίστε σχολαστικά τα παπούτσια πριν από την επαναχρησιμοποίηση. Ζητήστε αμέσως ιατρική βοήθεια.

Σοβαρή επαφή με το δέρμα:

Πλύνετε με ένα απολυμαντικό σαπούνι και καλύψτε το μολυσμένο δέρμα με μια αντιβακτηριδιακή κρέμα. Ζητήστε άμεση ιατρική βοήθεια.

Εισπνοή:

Σε περίπτωση εισπνοής, βγείτε στον καθαρό αέρα. Εάν το άτομο δεν αναπνέει, χορηγήστε τεχνητή αναπνοή. Εάν η αναπνοή είναι δύσκολη, δώστε οξυγόνο. Καλέστε για ιατρική βοήθεια αμέσως.

Σοβαρή εισπνοή:

Μεταφέρετε το θύμα σε ασφαλή περιοχή το συντομότερο δυνατόν. Χαλαρώστε τα σφιχτά ρούχα, όπως κολάρο, γραβάτα, ζώνη ή ζώνη μέσης. Αν η αναπνοή είναι δύσκολη, χορηγήστε οξυγόνο. Αν το θύμα δεν αναπνέει, κάντε τεχνητή αναπνοή. Ζητήστε άμεση ιατρική φροντίδα.

Κατάποση:

ΜΗΝ προκαλείτε εμετό, αν δεν είναι κοντά το ιατρικό προσωπικό. Χαλαρώστε τα σφιχτά ρούχα, όπως κολάρο, γραβάτα, ζώνη ή ζώνη μέσης. Σε περίπτωση εμφάνισης συμπτωμάτων ζητήστε άμεσα ιατρική βοήθεια.

5. ΕΦΛΕΚΤΟ ΚΑΙ ΕΚΡΗΚΤΙΚΟ.

Αναφλεξιμότητα του προϊόντος: Μη εύφλεκτο.

Θερμοκρασία αυτανάφλεξης: Δεν υπάρχει.

Σημείο ανάφλεξης: Δεν υπάρχει.

Εύφλεκτα Όρια: Δεν υπάρχουν.

Προϊόντα καύσης: Δεν υπάρχουν.

Κίνδυνοι πυρκαγιάς παρουσία διαφόρων ουσιών: Καύσιμα υλικά

Κίνδυνοι έκρηξης με την παρουσία διαφόρων ουσιών: Ελαφρώς εκρηκτικό παρουσία ανοικτών φλογών και σπινθήρων θερμότητας, οργανικών υλικών, μετάλλων και οξέων.

6. ΜΕΤΡΑ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΑΤΥΧΗΜΑΤΩΝ.

Μικρή διαρροή:

Αραιώστε με νερό και σκουπίστε ή απορροφήστε με ένα αδρανές ξηρό υλικό και τοποθετήστε το σε κατάλληλο δοχείο διάθεσης αποβλήτων.

Μεγάλη διαρροή:

Διαβρωτικό υγρό. Οξειδωτικό υλικό. Σταματήστε τη διαρροή εάν δεν υπάρχει κίνδυνος. Απορροφήστε με άμμο ή άλλο μη εύφλεκτο υλικό. Μην βάζετε νερό μέσα στο δοχείο. Αποφύγετε την επαφή με καύσιμο υλικό (ξύλο, χαρτί, λάδι, ρούχα ...). Μειώστε τη συγκέντρωση στον αέρα με ψεκασμό με νερό. Μην αγγίζετε το χυμένο υλικό. Χρησιμοποιήστε κουρτίνα ψεκασμού νερού για την εκτροπή της απόκλισης ατμών. Αποφύγετε την είσοδο σε υπονόμους, υπόγεια ή χώρους περιορισμένης προσβασιμότητας. Επικοινωνήστε με τις τοπικές

αρχές.

7. ΧΕΙΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ.

Προφυλάξεις:

Κρατήστε το δοχείο ασφαλισμένο και στεγνό. Κρατήστε το μακριά από τη θερμότητα, από πηγές ανάφλεξης και από εύφλεκτα υλικά. Μην το καταπιείτε. Μην το αναπνέετε. Μην προσθέτετε νερό σε αυτό το προϊόν. Σε περίπτωση ανεπαρκούς εξαερισμού, να φοράτε κατάλληλο αναπνευστικό εξοπλισμό. Σε περίπτωση κατάποσης ζητήστε αμέσως ιατρική βοήθεια και δείξτε το δοχείο ή την ετικέτα. Αποφύγετε την επαφή με το δέρμα και τα μάτια. Φυλάσσετε μακριά από υλικά όπως οξειδωτικά μέσα, αναγωγικά μέσα, καύσιμα υλικά, οργανικά υλικά, μέταλλα, οξέα και αλκάλια.

Αποθήκευση:

Κρατήστε το δοχείο ερμητικά κλειστό. Φυλάσσετε το δοχείο σε δροσερό, καλά αεριζόμενο χώρο. Να μην αποθηκεύεται μαζί με οξέα, αλκάλια, αναγωγικά μέσα και καύσιμα. Να φυλάσσεται σε θερμοκρασία <math>< 8 \text{ }^\circ\text{C}</math>. Ευαίσθητο στο φως, να φυλάσσεται σε δοχεία ανθεκτικά στο φως.

8. ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΠΡΟΣΩΠΙΚΟΥ

Μηχανικοί έλεγχοι:

Παρέχετε εξαερισμό ή άλλα μηχανικά στοιχεία ελέγχου για να διατηρήσετε τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις ατμών κάτω από τις αντίστοιχες οριακές τιμές. Βεβαιωθείτε ότι οι σταθμοί πλύσης ματιών και τα ντους ασφαλείας είναι κοντά στην τοποθεσία του σταθμού εργασίας.

Προσωπική προστασία:

Ασπίδα προσώπου. Πλήρες κοστούμι. Αναπνευστική συσκευή ατμού. Βεβαιωθείτε ότι χρησιμοποιείτε εγκεκριμένο / πιστοποιημένο αναπνευστήρα ή άλλο ισοδύναμο. Γάντια. Μπότες.

Προσωπική προστασία σε περίπτωση μεγάλης διαρροής:

Προστατευτικά γυαλιά. Πλήρες κοστούμι. Αναπνευστική συσκευή ατμού. Μπότες. Γάντια. Για την αποφυγή πρέπει να χρησιμοποιείται μια αυτοδύναμη αναπνευστική συσκευή εισπνοής.

9. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Φυσική κατάσταση και εμφάνιση: Υγρό.

Οσμή: Άοσμο.

Γεύση: Ελαφρώς όξινο, πικρό

Χρώμα: Διαυγές Άχρωμο.

Σημείο βρασμού: $108 \text{ }^\circ\text{C}$

Σημείο τήξης: $-33 \text{ }^\circ\text{C}$

Κρίσιμη θερμοκρασία: Δεν διατίθεται.

Ειδική βαρύτητα: 1,1 (νερό = 1)

Πίεση ατμών: 3,1 kPa ($20 \text{ }^\circ\text{C}$)

Πυκνότητα ατμών: 1,1 (Αέρας = 1)

Μεταβλητότητα: Δεν διατίθεται.

Όριο οσμής: Δεν διατίθεται.

Εύκολα διαλυτό σε κρύο νερό. Διαλυτό σε διαιθυλαιθέρα.

10. ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ

Σταθερότητα: Το προϊόν είναι σταθερό.

Θερμοκρασία αστάθειας: Δεν διατίθεται.

Συνθήκες αστάθειας: Υπερβολική θερμότητα, ασυμβίβαστα υλικά

Ασυμβατότητα με διάφορες ουσίες: Αντιδραστήρια με αναγωγικά μέσα, καύσιμα υλικά, οργανικά υλικά, μέταλλα, οξέα και αλκάλια.

Διαβρωτικότητα: Μη διαβρωτικό παρουσία γυαλιού.

Ειδικές παρατηρήσεις σχετικά με τη δραστηκότητα: Ευαίσθητο στο φως,

ασυμβίβαστο με αναγωγικά υλικά, αιθέρες (διοξάνιο, φουρφουράνιο, τετραϋδροφουράνιο), οξειδωτικά υλικά, μέταλλα (π.χ. κάλιο, νάτριο λίθιο, σίδηρος, χαλκός, ορείχαλκος, χαλκός, χρώμιο, ψευδάργυρος, μόλυβδος, άργυρος, νικέλιο), οξείδια μετάλλων (π.χ. Οξείδιο του κοβαλτίου, οξείδιο σιδήρου, οξείδιο του μολύβδου, υδροξείδιο του μολύβδου, οξείδιο μαγγανίου), μεταλλικά άλατα (π.χ., υπερμαγγανικό ασβέστιο, άλατα του σιδήρου), μαγγάνιο, αμίαντο, βανάδιο, λευκόχρυσο, βολφράμιο, μολυβδαίνιο, τριαιθυλαμίνη, παλλάδιο, πυροφωσφορικό νάτριο, καρβοξυλικά οξέα, κυκλοπενταδιένιο, μυρμηκικό οξύ, σκουριά, κετόνες, ανθρακικό νάτριο, αλκοόλες, βορικό νάτριο, ανιλίνη, σκουριά, νιτρικό οξύ, πυροφωσφορικό νάτριο, ενώσεις εξασθενούς χρωμίου, τετραϋδροφουράνιο, οργανικό φθοριούχο νάτριο, υπερμαγγανικό κάλιο, ουρία, χλωροσουλφονικό οξύ, διοξείδιο μαγγανίου, σεληνίδιο υδρογόνου, άνθρακας, άνθρακας, αλκάλια, κυκλοπενταδιένιο, γλυκερίνη, κυανίδια (κάλιο, κυανίδιο, κυανιούχο νάτριο), ενώσεις αζώτου.

Ειδικές παρατηρήσεις σχετικά με τη διαβρωτικότητα: Δεν διατίθεται.

Πολυμερισμός: Δεν θα συμβεί .

11. ΤΟΞΙΚΟΛΟΓΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

Διαδρομές εισόδου: Απορροφάται μέσω του δέρματος και των οφθαλμών.

Τοξικότητα στα ζώα:

Οξεία τοξικότητα από του στόματος (LD50): 6667 mg/kg (Ποντίκι) (Υπολογισμένη τιμή για το μείγμα). Οξεία δερματική τοξικότητα (LD50): 6667 mg/kg (Χοίρος). Χρόνιες επιδράσεις στους ανθρώπους:

ΚΑΡΚΙΝΟΓΕΝΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ: Κλάση A3 (αποδεδειγμένη για ζώα). Δεν ταξινομείται για τον άνθρωπο).

ΜΕΤΑΛΛΑΞΙΟΓΟΝΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ: Μεταλλαξιγόνο για σωματικά κύτταρα θηλαστικών. Μεταλλαξιγόνο για βακτήρια και/ή ζύμες. Περιέχει υλικό που μπορεί να προκαλέσει βλάβη στα ακόλουθα όργανα: αίμα, ανώτερη αναπνευστική οδό, δέρμα, μάτια, κεντρικό νευρικό σύστημα.

ΆΛΛΕΣ ΤΟΞΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΤΟΥΣ ΑΝΘΡΩΠΟΥΣ:

Πολύ επικίνδυνο σε περίπτωση επαφής με το δέρμα (ερεθιστικό). Επικίνδυνο σε περίπτωση επαφής με το δέρμα (διαβρωτικό) και με τα μάτια (διαβρωτικό), Κατάπωση, εισπνοή (διαβρωτικό για τον πνεύμονα).

ΕΙΔΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΣΤΑ ΖΩΑ: Δεν διατίθεται.

ΕΙΔΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΙΣ ΧΡΟΝΙΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΤΟΥΣ ΑΝΘΡΩΠΟΥΣ: Μπορεί να προκαλέσει καρκίνο και μπορεί να επηρεάσει το γενετικό υλικό με βάση τα δεδομένα για την επίδραση στα ζώα.

ΕΙΔΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΆΛΛΕΣ ΤΟΞΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΤΟΥΣ ΑΝΘΡΩΠΟΥΣ: Οξείες Πιθανές Επιδράσεις στην Υγεία: Δέρμα: Προκαλεί σοβαρό δερματικό ερεθισμό και πιθανά εγκαύματα. Η απορρόφηση από το δέρμα μπορεί να επηρεάσει τη συμπεριφορά/το κεντρικό νευρικό σύστημα (τρόμος, αταξία, σπασμοί), αναπνοή (δύσπνοια, πνευμονική εμβολή), εγκέφαλος. Μάτια: Σοβαρός οφθαλμικός ερεθισμός, επιφανειακή θολότητα, οίδημα του κερατοειδούς και μπορεί να προκαλέσει εγκαύματα. Εισπνοή: Προκαλεί ερεθισμό της αναπνευστικής οδού με βήχα. Μπορεί να προκαλέσει χημικά εγκαύματα στην αναπνευστική οδό. Μπορεί να επηρεάσει τη συμπεριφορά/το κεντρικό νευρικό σύστημα (Αϋπνία, πονοκέφαλος, αταξία, νευρικοί τρόμοι με ακρωτηριασμένα άκρα). Σε υψηλές συγκεντρώσεις, τα αναπνευστικά αποτελέσματα μπορεί να περιλαμβάνουν οξεία πνευμονική βλάβη και πνευμονικό οίδημα. Μπορεί να επηρεάσει το αίμα. Κατάπωση: Προκαλεί ερεθισμό του γαστρεντερικού σωλήνα με ναυτία, έμετο, υπερκινητικότητα και διάρροια. Προκαλεί εγκαύματα γαστρεντερικής οδού. Μπορεί να επηρεάσει το καρδιαγγειακό σύστημα και να προκαλέσει αγγειακό ερεθισμό. Κατάρρευση. Μπορεί να επηρεάσει το αίμα (αλλαγή στον αριθμό των λευκοκυττάρων, χρωματισμένα ή πυρηνοποιημένα ερυθρά αιμοσφαίρια).

Μπορεί να προκαλέσει δυσκολία στην κατάποση, διάταση στο στομάχι και πιθανή διόγκωση των οστών. Μπορεί να επηρεάσει τη συμπεριφορά/το κεντρικό νευρικό σύστημα.

ΧΡΟΝΙΕΣ ΠΙΘΑΝΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ: Η παρατεταμένη ή επαναλαμβανόμενη επαφή με το δέρμα μπορεί να προκαλέσει δερματίτιδα. Επαναλαμβανόμενη επαφή μπορεί επίσης να προκαλέσει βλάβη στον κερατοειδή. Παρατεταμένη ή επαναλαμβανόμενη κατάποση μπορεί να επηρεάσει το μεταβολισμό (απώλεια βάρους). Παρατεταμένη ή επαναλαμβανόμενη εισπνοή μπορεί να επηρεάσει την αναπνοή και το αίμα.

12. ΟΙΚΟΛΟΓΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

Οικοτοξικότητα: Μη διαθέσιμες πληροφορίες.

BOD₅ και COD: Μη διαθέσιμες πληροφορίες.

Προϊόντα βιοαποικοδόμησης: Ενδεχομένως να αναμένονται επιβλαβή βραχυπρόθεσμα / μακροπρόθεσμα προϊόντα αποικοδόμησης.

Τοξικότητα των προϊόντων βιοαποικοδόμησης: Τα προϊόντα αποικοδόμησης είναι λιγότερο τοξικά από το ίδιο το προϊόν.

Ειδικές παρατηρήσεις για τα προϊόντα βιοαποικοδόμησης: Δεν υπάρχουν διαθέσιμα στοιχεία.

13. ΔΙΑΘΕΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Διαχείριση απορριμάτων:

Τα απόβλητα πρέπει να απορρίπτονται σύμφωνα με τους ομοσπονδιακούς, κρατικούς και τοπικούς κανονισμούς περιβαλλοντικού ελέγχου.

14. ΜΕΤΑΦΟΡΑ

Ταξινόμηση DOT: ΚΛΑΣΗ 5.1: Οξειδωτικό υλικό.

Ειδικές διατάξεις για τη μεταφορά: Δεν διατίθεται.

4.3 Τα σημεία αμφισβήτησης

Η συγκεκριμένη εργασία απέδειξε μέσω της βιβλιογραφικής ανασκόπησης αλλά και της εκτεταμένης μελέτης της νομοθεσίας ότι το υπεροξειδίο του υδρογόνου επιτρέπεται να χρησιμοποιείται ως βασικό συστατικό για την προστασία των φυτών και ως μυκητοκτόνο βακτηριοκτόνο. Η συγκεκριμένη εργασία απέδειξε την σημαντική δράση του υπεροξειδίου του υδρογόνου ενάντια σε πληθώρα μικροοργανισμών οι οποίοι εμφανίζονται σε πληθώρα τροφίμων κατά την συντήρησή τους. Επίσης, αποδείχτηκε ότι το υπεροξειδίο του υδρογόνου δεν αφήνει κατάλοιπα σε τρόφιμα ούτε επηρεάζει σημαντικά τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί με πολλές διαφορετικές μορφές. Επομένως, θα πίστευε κανείς ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βελτιωτικό τροφίμων μέσω της αύξησης του χρόνου ζωής, ενώ από τη στιγμή που υπάρχουν και τρόφιμα με φυσική περιεκτικότητα υπεροξειδίου του υδρογόνου, όπως το μέλι, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί και για απευθείας κατάποση ή πρόσθετο τροφίμων μέχρι μιας ορισμένης συγκέντρωσης.

Παρόλα αυτά, μέχρι σήμερα η αμφισβήτηση είναι μεγάλη. Οι εταιρείες που το διανέμουν υπό την ένδειξη “Food grade” έχουν κατηγορηθεί πολλές φορές για τη συγκεκριμένη κίνηση ακόμα και αν προορίζεται για ιατρικούς σκοπούς. Επιπλέον η EFSA έχει τονίσει ότι παρόλο που το υπεροξειδίο του υδρογόνου σε συγκεντρώσεις <5% δεν προκαλεί βλάβες στον άνθρωπο, αναφέρει ότι πρέπει να χρησιμοποιείται μόνο ως βασικό συστατικό προστασίας των φυτών από μύκητες και βακτήρια και ότι θα πρέπει να γίνει νέα μελέτη μέσω αίτησης των αρμόδιων αρχών για περαιτέρω δράσεις. Επιπρόσθετα, η συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου που θα χρησιμοποιηθεί εξαρτάται άμεσα από τις συνθήκες και το τρόφιμο που θα χρησιμοποιηθεί. Υπερβολική ποσότητα υπεροξειδίου του υδρογόνου μπορεί να οδηγήσει σε αλλοίωση του χρώματος του φρέσκου προϊόντος.

Μεγάλη αμφισβήτηση υπάρχει και στο θέμα των παρενεργειών χρήσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου ανάλογα με τα υποστρώματα εφαρμογής. Για παράδειγμα η χρήση του σε γαλακτοκομικά μπορεί να επηρεάσει γεύση, χρώμα και υφή ενώ μπορεί να οδηγήσει και σε μείωση της συγκέντρωσης ζυμών μυκήτων στο τυρί, καθώς και των θρεπτικών μακροστοιχείων μέσω οξειδωτικής δράσης. Σε ότι αφορά τη χρήση του στη βιολογική καλλιέργεια η χρήση του μπορεί να οδηγήσει σε αλλαγή των εδαφολογικών φυσικοχημικών και μηχανικών χαρακτηριστικών μέσω μείωσης της μικροβιακής χλωρίδας, τη μείωση της συγκέντρωσης των μικρο- και μακροστοιχείων.

Για όλα αυτά τα σημεία θα πρέπει να υπάρξει μία μελέτη η οποία να μπορέσει να δώσει απαντήσεις στα εξής ερωτήματα:

- Σε ποια φρούτα και λαχανικά η χρήση συστημάτων τύπου Fenton θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί;
- Ποιοι είναι εκείνοι οι δείκτες ποιότητας που θα καθορίσουν την αποδοχή ή μη του υπεροξειδίου του υδρογόνου ως κατάλληλο για αποτοξικοποίηση των βιολογικών πρώτων υλών;
- Ποιες είναι οι επιπτώσεις από τη χρήση του υπεροξειδίου του υδρογόνου;

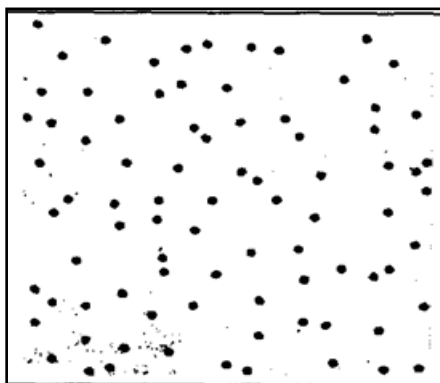
- Ποια συγκέντρωση είναι η κατάλληλη για την αποτοξικοποίηση χωρίς παράλληλη υποβάθμιση του προϊόντος;
- Ποιος είναι ο βέλτιστος τρόπος χρήσης του;
- Πόσο είναι το κόστος χρήσης του υπό τις βέλτιστες συνθήκες;

4.4 Πρόταση ερευνητικής μελέτης και πειραματικού σχεδιασμού

Στόχος της συγκεκριμένης μελέτης είναι ο προσδιορισμός των βέλτιστων συνθηκών για τη χρήση του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε βιολογικές πρώτες ύλες από το «χωράφι έως το πιρούνι» (field to fork), καθώς και τα τρόφιμα που θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν ως υποστρώματα. Για το λόγο αυτό στις επόμενες ενότητες θα περιγραφούν πλήρως οι διαδικασίες που θα πρέπει να ακολουθηθούν για την επίτευξη της συγκεκριμένης μελέτης, η οποία θα μπορούσε να αποτελέσει την αρχή για μία μεταπτυχιακή ή διδακτορική έρευνα.

4.4.1 Επίδραση συστημάτων Fenton στο έδαφος

Με τη συγκεκριμένη εργασία αποδείχτηκε ότι το υπεροξειδίου του υδρογόνου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απορρύπανση εδαφών τα οποία στη συνέχεια θα είναι δυνατά να χρησιμοποιηθούν για βιολογική καλλιέργεια. Οι κύριες όμως επιπτώσεις του υπεροξειδίου του υδρογόνου είναι η μείωση των ποσοστών C, N, και άλλων θρεπτικών συστατικών. Για το λόγο αυτό κρίνεται απαραίτητη η συλλογή δειγμάτων εδάφους από χωράφι και η κατεργασία του με υπεροξειδίο του υδρογόνου διαφόρων συγκεντρώσεων, ενώ δείγμα μη επεξεργασμένο θα διατηρηθεί ως λευκό δείγμα. Η δειγματοληψία θα πρέπει να γίνει όπως δείχνει το σχήμα 4.3 και τα δείγματα θα πρέπει να ληφθούν από δύο διαφορετικά βάθη: α) 0-30 cm, για λαχανικά και β) 30-60 cm για δεντροκαλλιέργειες. Στη συνέχεια τα δείγματα έρχονται στο εργαστήριο για περαιτέρω επεξεργασία και ομογενοποίηση.



Σχήμα 4.3: Τυχαία δειγματοληψία εδάφους.

Οι παράμετροι που θα πρέπει να εξεταστούν πριν και μετά την επεξεργασία του εδάφους είναι:

1. pH-αγωγιμότητα: Ζύγιση 10 g εδάφους και προσθήκη 40 mL απιονισμένου νερού και μέτρηση με τη χρήση πεχαμέτρου, μετά το πέρας μισής περίπου ώρας. Ο εξοπλισμός που θα χρειαστεί είναι ζυγός ακρίβειας 3 ή 4 δεκαδικών και ένα πολύμετρο για ταυτόχρονη μέτρηση pH και αγωγιμότητας. Με τη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία θα μελετηθεί αν το υπεροξείδιο επηρεάζει την οξύτητα ή αλκαλικότητα του εδάφους (μέσω μέτρησης του pH) καθώς και την περιεκτικότητα του σε άλατα (μέσω μέτρησης της αγωγιμότητας). Το υπεροξείδιο του υδρογόνου θα χρησιμοποιηθεί από διάφορες συγκεντρώσεις σε εύρος 0% έως 5%.



Σχήμα 4.4: Αναλυτικός ζυγός 4 δεκαδικών ψηφίων



Σχήμα 4.5: Πολύμετρο για μέτρηση pH και αγωγιμότητας

2. Ολική οργανική ουσία: Ζύγιση περίπου 2,5 g εδάφους που έχει πρώτα ξηρανθεί στους 100 °C και στη συνέχεια χρήση πυριαντηρίου για θέρμανση στους 380 °C. Η απώλεια μάζας πριν και μετά τη πύρωση ισούται με το ποσοστό οργανικού άνθρακα. Ο άνθρακας είναι ιδιαίτερα χρήσιμος στη βιολογική καλλιέργεια και συνήθως συνίσταται η προσθήκη κοπριάς για την αύξηση του ποσοστού του. Με τη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία θα μελετηθεί αν το υπεροξείδιο επηρεάζει την περιεκτικότητα σε οργανική ουσία μέσω οξείδωσης. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου θα χρησιμοποιηθεί από διάφορες συγκεντρώσεις σε εύρος 0% έως 5%.



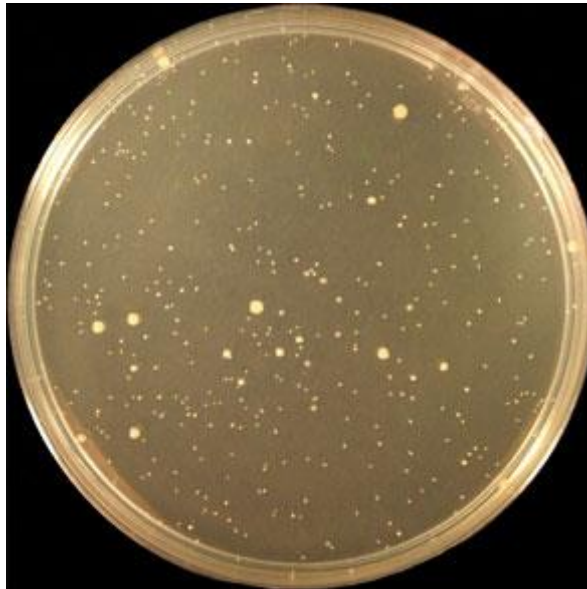
Σχήμα 4.6: Πυριαντήριο για μέτρηση οργανικής ουσίας.

3. Ολικό Άζωτο: Ζύγιση περίπου 5 g εδάφους και χώνευση με τη χρήση θειικού οξέος και καταλύτη θειικού χαλκού σε συσκευή Kjeldahl. Με τη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία θα μελετηθεί αν το υπεροξειδίο επηρεάζει την περιεκτικότητα σε άζωτο μέσω οξείδωσης. Το υπεροξειδίο του υδρογόνου θα χρησιμοποιηθεί από διάφορες συγκεντρώσεις σε εύρος 0% έως 5%.



Σχήμα 4.7: Συσκευή Kjeldahl.

4. Μακροθρεπτικά συστατικά: Ζύγιση περίπου 5 g εδάφους και προσθήκη 50 mL διαλύματος εκχύλισης οξικού αμμωνίου 77 g/L. Με τη συγκεκριμένη διαδικασία θα προσδιοριστούν οι μεταβολές στη συγκέντρωση φωσφόρου, ασβεστίου, βορίου, καλίου και μαγνησίου μετά την προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου. Για τη μέτρηση απαιτούνται φωτόμετρο για προσδιορισμό φωσφόρου και ατομικής απορρόφησης με φλόγα ή γραφίτη για τον προσδιορισμό των μετάλλων. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου θα χρησιμοποιηθεί από διάφορες συγκεντρώσεις σε εύρος 0% έως 5% για εύρεση της βέλτιστης τιμής του.
5. Μικροθρεπτικά συστατικά: Ζύγιση περίπου 5 g εδάφους και προσθήκη 50 mL διαλύματος εκχύλισης DTPA. Με τη συγκεκριμένη διαδικασία θα προσδιοριστούν οι μεταβολές στη συγκέντρωση μικροθρεπτικών συστατικών απαραίτητων για το έδαφος όπως σίδηρος, μαγγάνιο, σίδηρος και χαλκός πριν και μετά την προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου. Για τη μέτρηση απαιτείται η χρήση ατομικής απορρόφησης με φλόγα ή γραφίτη για τον προσδιορισμό των μετάλλων. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου θα χρησιμοποιηθεί από διάφορες συγκεντρώσεις σε εύρος 0% έως 5% για εύρεση της βέλτιστης τιμής του.
6. Μέτρηση υπολειμματικότητας υπεροξειδίου του υδρογόνου: Το έδαφος εκχυλίζεται με 1 mL H₂SO₄ 0,5 M και 5 mL V₂O₅ (0,2% w/v σε 0,5 M H₂SO₄ και μετράται η απορρόφηση στα 454 nm με τη χρήση φωτόμετρου και αφού κατασκευαστεί αντίστοιχη καμπύλη αναφοράς για το υπεροξείδιο του υδρογόνου.
7. Μέτρηση αποικιών μικροβίων: Το έδαφος εκχυλίζεται με καθαρό νερό με αραιώση τουλάχιστον 10.000 φορές και αφού γίνει ανάμειξη σε stomacher, απλώνεται το εκχύλισμα (περίπου 0,5 mL) με ειδικά αποστειρωμένα σιλεό σε τρυβλίο ολικής μικροβιακής χλωρίδας (plate count agar) και μετά από επώαση 24 h στους 37 °C μετρούνται οι αποικίες.



Σχήμα 4.8: Τρυβλίο με θρεπτικό υλικό για μέτρηση ολικής μικροβιακής χλωρίδας.

Η διαφοροποίηση των αποτελεσμάτων πρέπει να κριθεί στατιστικά είτε με χρήση πολυπαραμετρικών τεχνικών και λογισμικών όπως SPSS είτε με χρήση t-test ώστε να αποδειχτεί αν η χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τη σύσταση του εδάφους.

4.4.2 Επίδραση συστημάτων Fenton σε λαχανικά και φρούτα βιολογικής καλλιέργειας

Στο δεύτερο μέρος της πειραματικής διαδικασίας θα πρέπει να επιλεγούν τρόφιμα βιολογικής καλλιέργειας όπως λαχανικά και φρούτα ευρείας κατανάλωσης, τα οποία θα πρέπει να μελετηθούν ως προς την επίδραση τους στην έκθεση υπεροξειδίου του υδρογόνου σε διάφορες περιεκτικότητες και με διάφορους τρόπους έκθεσης (ψεκασμός, εμβάπτιση κ.ά). Παράλληλα δείγματα λαχανικών και φρούτων που δεν έχουν επεξεργαστεί με υπεροξείδιο του υδρογόνου θα μετρηθούν ως λευκά δείγματα. Τα δείγματα θα αφηθούν σε διάφορες θερμοκρασίες από βαθιά κατάψυξη έως και την ακραία θερμοκρασία των 40 °C. Οι παράμετροι που θα αποτελέσουν τους δείκτες ποιότητας παρουσιάζονται παρακάτω:

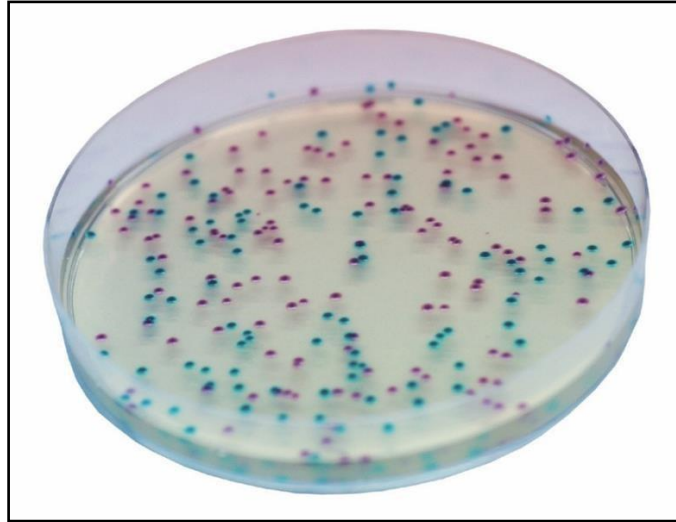
1. Ολική πρωτεΐνη: Ζύγιση περίπου 5 g δείγματος και χώνευση με τη χρήση θειικού οξέος και καταλύτη θειικού χαλκού σε συσκευή Kjeldahl. Με τη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία θα μελετηθεί αν το

υπεροξειδίο επηρεάζει το ποσοστό πρωτεϊνών μέσω μείωσης της καταστροφής τους λόγω αλλοίωσης της φρεσκότητας τους. Να σημειωθεί ότι απαιτείται μεγάλη ποσότητα δείγματος λόγω χαμηλής περιεκτικότητας σε πρωτεΐνες.

2. Ολικό Λίπος και προφίλ λιπαρών οξέων: Ζύγιση περίπου 10 g δείγματος και εκχύλιση σε συσκευή Soxhlet για λήψη λίπους και προσδιορισμό μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων με τη χρήση της αεριοχρωματογραφίας με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας, Με τη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία θα μελετηθεί αν το υπεροξειδίο προστατεύει τα λιπαρά οξέα από την καταστροφή τους. Να σημειωθεί ότι απαιτείται μεγάλη ποσότητα δείγματος λόγω χαμηλής περιεκτικότητας σε λίπος.
3. Μικροβιακή χλωρίδα: Ζύγιση περίπου 10 g δείγματος και εκχύλιση με νερό σε ειδικές σακούλες για stomacher με 10 mL νερού για όλες τις συγκεντρώσεις υπεροξειδίου του υδρογόνου και για όλες τις διαφορετικές θερμοκρασίες. Μέτρηση και παρακολούθηση των αποικιών συγκεκριμένων μικροβίων, όπως *Esc. Coli*, *Staphylococcus aureus*, ζύμες και μύκητες. Οι εικόνες των τριβλίων παρουσιάζονται παρακάτω. Η συγκεκριμένη διαδικασία θα αποδείξει το ρόλο του υπεροξειδίου του υδρογόνου στις διάφορες θερμοκρασίες, συγκεντρώσεις και με τους διάφορους τρόπους χρήσης του.



Σχήμα 4.9: Τριβλίο με θρεπτικό υλικό για μέτρηση των αποικιών *Staphylococcus aureus* (ροζ κουκκίδες).



Σχήμα 4.10: Τρυβλίο με θρεπτικό υλικό για μέτρηση των αποικιών *Esc. Coli* (πράσινες κουκκίδες).



Σχήμα 4.11: Τρυβλίο με θρεπτικό υλικό για μέτρηση των αποικιών ζυμών και μυκήτων.

4. Μέτρηση υπολειματικότητας υπεροξειδίου του υδρογόνου: Τα λαχανικά και φρούτα εκχυλίζονται με 1 mL H_2SO_4 0,5 M και 5 mL V_2O_5 (0,2% w/v σε 0,5 M H_2SO_4 και μετράται η απορρόφηση στα 454 nm με τη χρήση φωτόμετρου και αφού κατασκευαστεί αντίστοιχη καμπύλη αναφοράς για το υπεροξείδιο του υδρογόνου.

Και σε αυτή την περίπτωση η διαφοροποίηση των αποτελεσμάτων πρέπει να κριθεί στατιστικά είτε με χρήση πολυπαραμετρικών τεχνικών και λογισμικών

όπως SPSS είτε με χρήση t-test ώστε να αποδειχτεί αν η χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου μπορεί να επηρεάσει σημαντικά το χρόνο διατηρησιμότητας του προϊόντος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5°

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η συγκεκριμένη εργασία πέτυχε να παρουσιάσει τη σημαντικότητα χρήσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου για την αποτοξικοποίηση των βιολογικών πρώτων υλών. Αποδείχτηκε πως η χρήση του υπεροξειδίου του υδρογόνου έχει μεγάλη αποτελεσματικότητα ενάντια σε διάφορους μικροοργανισμούς χωρίς να επηρεάζει σημαντικά τα φυσικοχημικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των τροφίμων. Επίσης το υπεροξείδιο του υδρογόνου μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φυτοπροστατευτικό αλλά και για την απορρύπανση εδαφών που θα χρησιμοποιηθούν για βιολογικές καλλιέργειες.

Σημαντικό όμως ρόλο παίζει η τελική συγκέντρωση του υπεροξειδίου που θα χρησιμοποιηθεί καθώς και ο τρόπος εφαρμογής του ώστε να μην αλλάξουν οι φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους και του φυτού. Πρέπει να αποσαφηνιστεί μέσω της πειραματικής διαδικασίας που προτάθηκε ποια χαρακτηριστικά των τροφίμων και του εδάφους αλλοιώνονται και ποια όχι μέσω πειραματικών αποδείξεων. Η νομοθεσία προτείνει σαν βέλτιστη συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου <5%, χωρίς να αποσαφηνίζεται αν αυτό αφορά όλα τα τρόφιμα ή αν το όριο είναι ελαστικό ή αυστηρό. Επομένως, η δημιουργία μιας βάσης δεδομένων που θα αφορά συγκεκριμένες χρήσεις και συγκεκριμένα όρια για το υπεροξείδιο του υδρογόνου κρίνεται απαραίτητη.

Συμπερασματικά, η έρευνα απέδειξε ότι η χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου είναι αποτελεσματικό για την πλειονότητα των μικροβίων που μελετήθηκαν στη βιβλιογραφία, το κόστος εγκατάστασης δεν είναι απαγορευτικό, και η υπολειμματικότητα είναι σχεδόν μηδενική.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός Όρος
Advanced Oxidation Processes	Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης
Field to fork	Από το χωράφι στο πιρούνι
Hazard Analysis Critical Control Point	Ανάλυση κινδύνων και κρίσιμα σημεία ελέγχου
Reactive Oxygen Species	Δραστικές μορφές οξυγόνου
Ultraviolet	Υπεριώδης ακτινοβολία
Food Chemical Codex	Κώδικας για χημικά κατάλληλα για τρόφιμα
Polycyclic aromatic hydrocarbons	Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες
Polychlorinated biphenyl	Πολυχλωριωμένα διφαινύλια
Total petroleum hydrocarbons	Ολικοί Πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες
European Food Safety Authority	Ευρωπαϊκή αρχή για την ασφάλεια των τροφίμων
Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives	Κοινή επιτροπή εμπειρογνομόνων για τα πρόσθετα τροφίμων.

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

Ακρωνύμια και ανάπτυξη τους

AOPs	Advanced Oxidation Processes
EK	Ευρωπαϊκός Κανονισμός
HACCP	Hazard Analysis Critical Control Point
ROS	Reactive Oxygen Species
UV	Ultraviolet
PAHs	Polycyclic aromatic hydrocarbons
PCBs	Polychlorinated biphenyl
TPH	Total petroleum hydrocarbons
EFSA	European Food Safety Authority
ITAB	Institut Technique de L'Agriculture Biologique
FAO/JECFA	Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Al-Mughrabi K.I. (2006). Sensitivity to hydrogen peroxide in vitro of North American isolates of *Phytophthora erythroseptica*, the cause of pink rot of potatoes. *The Plant Pathology Journal* 5, 7–10.
- Albin V. and Bedioui F. (2003). First electrochemical evidence of existence of an oxomanganese(V) porphyrin intermediate in the reaction of manganese(III) porphyrin and hydrogen peroxide as a model of enzyme mimetics. *Electrochemistry Communications* 5 (2), 129–132.
- Averyanov A.A., Lapikova V.P., Pasechnik T.D., Kuznetsov V.V. and Baker J. (2007). Suppression of early stages of fungal development by hydrogen peroxide at low concentrations. *The Plant Pathology Journal* 6, 242–247.
- Bach A., Shemer H. and Semiat R. (2010). Kinetics of phenol mineralization by Fenton-like oxidation. *Desalination* 264(3), 188–192.
- Back K.-H., Ha J.-W., Kang D.-H. (2014). Effect of hydrogen peroxide vapor treatment for inactivating *Salmonella Typhimurium*, *Escherichia coli* O157:H7 and *Listeria monocytogenes* on organic fresh lettuce. *Food Control*, 44, 78-85.
- Berger C.N., Sodha S.V., Shaw R.K., Griffin P.M., Pink D., Hand P. and Frankel G. (2010). Fresh fruit and vegetables as vehicles for the transmission of human pathogens. *Environmental Microbiology*, 12(9), 2385-2397.
- Beuchat L.R. (1999). Survival of enterohemorrhagic *Escherichia coli* O157:H7 in bovine feces applied to lettuce and the effectiveness of chlorinated water as a disinfectant. *Journal of Food Protection*, 62(8), 845-849.
- Block S.S. (2001). Peroxygen compounds. Disinfection, sterilization, and preservation. Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins.
- Brillas E., Sires I. and Oturan M.A. (2009). Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical Reviews* 109, 6570–6631.

- Carter D.A., Blair S.E., Cokcetin N.N, Bouzo D., Brooks P., Schothauer R. and Harry E.J. (2016). Therapeutic Manuka Honey: No Longer So Alternative. *Frontiers in Microbiology* 7, 1-11.
- Catalá, A., (2006). An overview of lipid peroxidation with emphasis in outer segments of photoreceptors and the chemiluminescence assay. *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology* 38, 1482–1495.
- Cerioni L., Rapisarda V.A., Hilal M., Prado F.E. and Rodríguez-Montelongo L. (2009). Synergistic antifungal activity of sodium hypochlorite, hydrogen peroxide, and cupric sulfate against *Penicillium digitatum*. *Journal of Food Protection* 8, 1660–1665.
- Cerioni, L., Volentini, S.I., Prado, F.E., Rapisarda, V.A., Rodríguez-Montelongo, L., 2010. Cellular damage induced by a sequential oxidative treatment on *Penicillium digitatum*. *Journal of Applied Microbiology* 109, 1441–1449.
- Cerioni L., Rodríguez-Montelongo L., Ramallo J., Prado F.E., Rapisarda V.A., and Volentini S.I. (2012). Control of lemon green mold by a sequential oxidative treatment and sodium bicarbonate. *Postharvest Biology and Technology* 63, 33–39.
- Cerioni L., Lazarte M.D.L.Á., Villegas J.M., Rodríguez-Montelongo L., Volentini S.I., (2013a). Inhibition of *Penicillium expansum* by an oxidative treatment. *Food Microbiology* 33, 298–301.
- Cerioni L., Sepulveda M., Rubio-Ames Z., Volentini S.I., Rodríguez-Montelongo L., Smilanick J.L., Ramallo J., Rapisarda V.A. (2013b). Control of lemon postharvest diseases by low-toxicity salts combined with hydrogen peroxide and heat. *Postharvest Biology and Technology* 83, 17–21.
- Charles F.F., Roger E.R., Ricardo D.A. and Smilanick J.L. (1991). Vapor phase hydrogen peroxide inhibits postharvest decay of table grapes. *HortScience*, 26(12), 1512-1514.

- Cheng M., Zeng G., Huang D., Lai C., Xu P., Zhang C. and Liu Y. (2016). Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. *Chemical Engineering Journal* 284, 582-598.
- Chevion M. (1988). A site-specific mechanism for free radical induced biological damage: the essential role of redox-active transition metals. *Free Radical Biology and Medicine* 5(1), 27–37.
- Couée I., Sulmon C., Gouesbet G. and ElAmrani A., (2006). Involvement of soluble sugars in reactive oxygen species balance and responses to oxidative stress in plants. *Journal of Experimental Botany* 57,449–459.
- Demidchik V. (2015). Mechanisms of oxidative stress in plants: From classical chemistry to cell biology. *Environmental and Experimental Botany* 109, 212–228.
- Di Palma L., Ferrantelli P. and Petrucci E. (2003). Experimental study of the remediation of atrazine contaminated soils through soil extraction and subsequent peroxidation, *Journal of Hazardous Materials* 99, 265–276.
- Εκτελεστικός Κανονισμός (ΕΕ) αριθ. 540/2011 της επιτροπής της 25ης Μαΐου 2011 σχετικά με την εφαρμογή του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1107/2009 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου όσον αφορά τον κατάλογο των εγκεκριμένων δραστικών ουσιών
- European Food Safety Authority (EFSA) (2016). Outcome of the consultation with Member States and EFSA on the basic substance application for hydrogen peroxide for use in plant protection as fungicide and bactericide in seed treatment and for disinfecting cutting tools. EFSA Supporting publication 2016:EN-1091
- European Commission, Commission staff working document (2017). Final Review report for the basic substance hydrogen peroxide Finalised in the Standing Committee on Plants, Animals, Food and Feed at its meeting on 24 January 2017 in view of the approval of hydrogen peroxide as basic substance in accordance with Regulation (EC) No 1107/2009.

- Evans M.K., Tovmasyan A., Batinic-Haberle I. and Devi G.R. (2014), Mn porphyrin in combination with ascorbate acts as a pro-oxidant and mediates caspase-independent cancer cell death. *Free Radical Biology and Medicine* 68, 302–314.
- Farmer E.E. and Mueller M.J. (2013). ROS-mediated lipid peroxidation and RES-activated signaling. *Annual Review of Plant Biology* 64,429–450.
- Feliziani E, Lichter A., Smilanick J.L. and A. Ippolito. (2016), Disinfecting agents for controlling fruit and vegetable diseases after harvest *Postharvest Biology and Technology* 122, 53–69.
- Fenton H.J.H. (1894). LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society Transactions*, 65, 899-910.
- Foschino R., Nervegna I., Motta A. and Galli, A. (1998). Bactericidal activity of chlorine dioxide against *Escherichia coli* in water and on hard surfaces. *Journal of Food Protection*, 61(6), 668-672.
- French G.L., Otter J.A., Shannon K., Adams N.M.T., Watling, D. and Parks M.J. (2004). Tackling contamination of the hospital environment by methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA): a comparison between conventional terminal cleaning and hydrogen peroxide vapour decontamination. *Journal of Hospital Infection*, 57(1), 31-37.
- Gachango E., Kirk W., Schafer R. and Wharton P. (2012). Evaluation and comparison of biocontrol and conventional fungicides for control of postharvest potato tuber diseases. *Biological Control* 63, 115–120.
- Garrido-Ramirez E.G., Theng B.K.G. and Mora M.L. (2010) Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions — A review *Applied Clay Science* 47(3-4), 182–192.
- Gill T. and Levine A.D. (2013) Mitochondria-derived hydrogen peroxide selectively enhances T cell receptor-initiated signal transduction. *The Journal of Biological Chemistry* 288(36), 26246–26255.
- Gozzi F., Machulek A. Jr, Ferreira V.S., Osugi M.E. Santos A.P.F., Nogueira J.A., Dantas R.F., Esplugas S. and de Oliveira S.C. (2012). Investigation

of chlorimuron-ethyl degradation by Fenton, photo-Fenton and ozonation processes, *Chemical Engineering Journal* 210, 444–450.

Haber F. and Weiss J. (1934) The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 147, 332-351.

Halliwell B. and Gutteridge J.M.C. (1999). The chemistry of free radicals and related 'reactive species'. In *Free radicals in biology and medicine*. pp 36–104. Oxford University Press, Oxford.

Halliwell B., Clement M. and Long L. (2000) Hydrogen peroxide in the human body. *FEBS Letters*, 486(1), 10-13.

Hopkins R.Z. (2017). Hydrogen Peroxide in Biology and Medicine: An Overview, *Reactive Oxygen Species* 3(7), 26-37.

Huang Y., Ye M. and Chen H. (2012). Efficacy of washing with hydrogen peroxide followed by aerosolized antimicrobials as a novel sanitizing process to inactivate *Escherichia coli* O157:H7 on baby spinach. *International Journal of Food Microbiology* 153, 306–313.

Huang C.P. and Huang Y.H. (2008). Comparison of catalytic decomposition of hydrogenperoxide and catalytic degradation of phenol by immobilized iron oxides, *Applied Catalysis A: General* 346, 140–148.

Huston P.L. and Pignatello J.J. (1999). Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction, *Water Research* 33, 1238–1246.

Jang K.J., Mano H., Aoki K., Hayashi T., Muto A, Nambu Y, et al. (2015). Mitochondrial function provides instructive signals for activation-induced B-cell fates. *Nature Communications* 6 (6750) 1-13.

Jonsson S., Persson Y., Frankki S., van Bavel B., Lundstedt S., Haglund P. and Tysklind M. (2007). Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in contaminated soils by Fenton's reagent: a multivariate evaluation of the importance of soil characteristics and PAH properties, *Journal of Hazardous Materials* 149, 86–96.

- Kanetis L., Förster H. and Adaskaveg J.E. (2008). Optimizing efficacy of new postharvest fungicides and evaluation of sanitizing agents for managing citrus green mold. *Plant Disease* 92, 261–269.
- ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) αριθ. 2073/2005 ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ της 15ης Νοεμβρίου 2005 περί μικροβιολογικών κριτηρίων για τα τρόφιμα.
- ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) αριθ. 1107/2009 ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 21ης Οκτωβρίου 2009 σχετικά με τη διάθεση φυτοπροστατευτικών προϊόντων στην αγορά και την κατάργηση των οδηγιών 79/117/ΕΟΚ και 91/414/ΕΟΚ του Συμβουλίου.
- ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) αριθ. 178/2002 ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 28ης Ιανουαρίου 2002 για τον καθορισμό των γενικών αρχών και απαιτήσεων της νομοθεσίας για τα τρόφιμα, για την ίδρυση της Ευρωπαϊκής Αρχής για την Ασφάλεια των Τροφίμων και τον καθορισμό διαδικασιών σε θέματα ασφαλείας τροφίμων
- ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΟΚ) αριθ. 2092/91 ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 24ης Ιουνίου 1991 περί του βιολογικού τρόπου παραγωγής γεωργικών προϊόντων και των σχετικών ενδείξεων στα γεωργικά προϊόντα και στα είδη διατροφής.
- ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) αριθ. 889/2008 ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ της 5ης Σεπτεμβρίου 2008 σχετικά με τη θέσπιση λεπτομερών κανόνων εφαρμογής του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 834/2007 του Συμβουλίου για τη βιολογική παραγωγή και την επισήμανση των βιολογικών προϊόντων όσον αφορά τον βιολογικό τρόπο παραγωγής, την επισήμανση και τον έλεγχο των προϊόντων.
- Kim J.G., Park S.J., Sinnighe Damste J.S., Schouten S., Rijpstra W.I., Jung M.Y. et al. (2016). Hydrogen peroxide detoxification is a key mechanism for growth of ammonia-oxidizing archaea. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA* 113(28), 7888–7893.
- Klapes N.A. and Vesley, D. (1990). Vapor-phase hydrogen peroxide as a surface decontaminant and sterilant. *Applied and Environmental Microbiology*, 56(2), 503-506.

- Krieger-Liszak A., Fufezan C. and Trebst A. (2008). Singlet oxygen production in photo-system II and related protection mechanism. *Photosynthesis Research* 98, 551–564
- Kuźniak E. and Urbanek H. (2000). The involvement of hydrogen peroxide in plant responses to stresses. *Acta Physiologiae Plantarum*, 22(2), 195–203.
- Li Y. and Wu C. (2013). Enhanced inactivation of *Salmonella Typhimurium* from blueberries by combinations of sodium dodecyl sulfate with organic acids or hydrogen peroxide. *Food Research International* 54, 1553–1559
- Lindsay D. and Von Holy A. (1999). Different responses of planktonic and attached *Bacillus subtilis* and *Pseudomonas fluorescens* to sanitizer treatment. *Journal of Food Protection*, 62(4), 368-379.
- Malik D.J. Shaw C.M., Rielly C.D. and Shama, G. (2013). The inactivation of *Bacillus subtilis* spores at low concentrations of hydrogen peroxide vapour. *Journal of Food Engineering* 114, 391–396.
- Manzoori J.L., Amjadi M. and Orooji M (2006). Application of Crude Extract of Kohlrabi (*Brassica oleracea gongylodes*) as a Rich Source of Peroxidase in the Spectrofluorometric Determination of Hydrogen Peroxide in Honey Samples. *Analytical Sciences*, 22(9), 1201-1206.
- McDonnell G. and Russell, A. D. (1999). Antiseptics and disinfectants: activity, action, and resistance. *Clinical Microbiology Reviews*, 12(1), 147-179.
- Méndez-Arriaga F., Esplugas S. and Giménez J. (2010). Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton, *Water Research*, 44, 589–595.
- Miralles-Cuevas S., Oller I., Sánchez Pérez J.A. and Malato S. (2014). Removal of pharmaceuticals from MWTP effluent by nanofiltration and solar photo-Fenton using two different iron complexes at neutral pH. *Water Research*, 64(1), 23–31.

- Miller C.M, Valentine R.L., Roehl M.E. and Alvarez P.J. (1996). Chemical and microbiological assessment of pendimethalin-contaminated soil after treatment with Fenton's reagent. *Water Research* 30, 2579–2586.
- Nam W., Kim I., Lim M.H., Choi H.J., Lee J.S and Jang H.G. (2002). Isolation of an oxomanganese(v) porphyrin intermediate in the reaction of a manganese(III) porphyrin complex and H₂O₂ in aqueous solution. *Chemistry - A European Journal* 8, 2067–2071.
- Neill S., Desikan R. and Hancock J. (2002a) Hydrogen peroxide signalling. *Current Opinion in Plant Biology*, 5(5), 388–395.
- Neill S., Desikan R., Clarke A., Hurst R.D. and Hancock J. (2002b). Hydrogen peroxide and nitric oxide as signalling molecules in plants. *Journal of Experimental Botany*, 53(372), 1237–1247..
- Oh S.-Y. and Shin D.-S. (2014). Treatment of Diesel-Contaminated Soil by Fenton and Persulfate Oxidation with Zero-Valent Iron. *Soil Sediment Contamination* 23, 180–193.
- Okoye I., Wang L., Pallmer K., Richter K., Ichimura T., Haas R., et al. (2015). T cell metabolism: the protein LEM promotes CD8+ T cell immunity through effects on mitochondrial respiration. *Science* 348(6238), 995–1001.
- Oszajca M., Brindell M., Orzeł L., Dabrowski J.M., Spiewak K., Łabuz P., Pacia M., Stochel-Gaudyn A., Macyk W., van Eldik R. and Stochel G. (2016). Mechanistic studies on versatile metal-assisted hydrogen peroxide activation processes for biomedical and environmental incentives. *Coordination Chemistry Reviews* 327–328, 143–165.
- Parish M.E., Beuchat L.R., Suslow T.V. Harris L.J. Garrett, E.H., Farber, J. N. and Busta F.F. (2003). Methods to reduce/eliminate pathogens from fresh and fresh-cut produce. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2(Supplement), 161-173.

- Rij R.E. and Forney, C.F., 1995. Phytotoxicity of vapour phase hydrogen peroxide to Thompson seedless grapes and *Botrytis cinerea* spores. *Crop Protection* 14, 131–135.
- Ruales-Lonfat C., Barona J.F., Sienkiewicz A., Velez J., Benitez L.N. and Pulgarin, C. (2016). Bacterial inactivation with iron citrate complex: A new source of dissolved iron in solar photo-Fenton process at near-neutral and alkaline pH. *Applied Catalysis B: Environmental* 180, 379–390.
- Sapers G.M., Walker P.N., Sites J.E., Annous B.A. and Eblen D.R. (2003). Vapor-phase decontamination of apples inoculated with *Escherichia coli*. *Journal of Food Science* 68,1003–1007.
- Sapers G.M. (2001). Efficacy of washing and sanitizing methods for disinfection of fresh fruit and vegetable products. *Food Technology and Biotechnology*, 39(4), 305-312.
- Sena L.A., Li S., Jairaman A., Prakriya M., Ezponda T., Hildeman D.A. et al. (2013). Mitochondria are required for antigen-specific T cell activation through reactive oxygen species signaling. *Immunity* 38(2), 225-236.
- Smilanick J.L., Margosan D.A. and Henson D.J. (1995). Evaluation of heated solutions of sulfur dioxide, ethanol, and hydrogen peroxide to control postharvest green mold of lemons. *Plant Disease*. 79, 742–747.
- Smilanick J.L., Goates B.J., Denis-Arrue R., Simmons T.F., Peterson G. L. Henson, D. J. and Rij R.E (1994). Germinability of *Tilletia* spp. teliospores after hydrogen peroxide treatment. *Plant Disease*, 78(9), 861-865.
- Smilanick J.L., Mansour M. and Sorenson D., (2014). Performance of fogged disinfectants to inactivate conidia of *Penicillium digitatum* within citrus degreening rooms. *Postharvest Biol. Technol.* 91, 134–140.
- Solvay Interlox, Safety Documentation.

- Stadtman E.R. (1990) Metal ion-catalyzed oxidation of proteins: biochemical mechanism and biological consequences. *Free Radical Biology and Medicine* 9(4), 315–325.
- Sun Y., Wang H., Liu S. and Peng X. (2016). Exogenous application of hydrogen peroxide alleviates drought stress in cucumber seedlings. *South African Journal of Botany* 106, 23–28.
- Taormina P.J. and Beuchat L.R. (1999). Comparison of chemical treatments to eliminate enterohemorrhagic *E. coli* O157:H7 on alfalfa seeds. *Journal of Food Protection*, 62(4), 318-324.
- Taormina P.J., Niemira B.A. and Beuchat L.R. (2001). Inhibitory activity of honey against foodborne pathogens as influenced by the presence of hydrogen peroxide and level of antioxidant power. *International Journal of Food Microbiology*, 69(3), 217-225.
- Tsai T. and Kao C. (2009). Treatment of petroleum-hydrocarbon contaminated soils using hydrogen peroxide oxidation catalyzed by waste basic oxygen furnace slag. *Journal of Hazardous Materials* 170, 466–472.
- Ukuku D.O. (2004). Effect of sanitizing treatments on removal of bacteria from cantaloupe surface: and re-contamination with *Salmonella*. *Food Microbiology*, 23, 289–293.
- Ukuku D.O. (2004). Effect of hydrogen peroxide treatment on microbial quality and appearance of whole and fresh-cut melons contaminated with *Salmonella* spp. *International Journal of Food Microbiology* 95, 137–146.
- Upadhyay A., Upadhyaya I., Mooyottu S., Kollanoor-Johny A., and Venkitanarayanan K. (2014). Efficacy of plant-derived compounds combined with hydrogen peroxide as antimicrobial wash and coating treatment for reducing *Listeria monocytogenes* on cantaloupes. *Food Microbiology* 44 (2014) 47-53.

- Vardar C., Ilhan K., Karabulut O.A. (2012). The application of various disinfectants by fogging for decreasing postharvest diseases of strawberry. *Postharvest Biology and Technology* 66, 30–34.
- Zapata A., Velegraki T., Sánchez-Pérez J.A., Mantzavinos D., Maldonado M.I. and Malato S. (2009). Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability. *Applied Catalysis B: Environmental* 88, 448–454.
- Zhang S. and Farber J.M. (1996). The effects of various disinfectants against *Listeria monocytogenes* on fresh-cut vegetables. *Food Microbiology*, 13(4), 311-321.
- Zottola E.A. (1994). Microbial attachment and biofilm formation: a new problem for the food industry. *Food Technology*, 48, 107-114.