

תכנית מחקר: טכנולוגיה חדשה לאחסון ממושך של ענבי מאכל

אמנון ליכטר המחלקה לחקר תוצרת חקלאית, מכון וולקני
טניה קפלונוב המחלקה לחקר תוצרת חקלאית, מכון וולקני
יוחנן זוטחי המחלקה לחקר תוצרת חקלאית, מכון וולקני
סוזן לוריא המחלקה לחקר תוצרת חקלאית, מכון וולקני

Amnon Lichter Dep of Postharvest Science: vtlicht@agri.gov.il
Tania Kaplunov Dep. of Postharvest Science
Yochanan Zutachi Dep of Postharvest Science
Susan Lurie Dep. of Postharvest Science: slurie43@agri.gov.il

תודות מיוחדות

עזרי לוי – המחלקה לחקר תוצרת חקלאית
גלעד ליבר – המשביר לחקלאי
מר דויד תור
גיא רוזנפלד – ענבי טלי

האם הנך מאשר את ציון הפסקה הבאה בדף הפתיחה לדו"ח **כנ"לא** מחק את המיותר*
הממצאים בדו"ח זה הנם תוצאות ניסויים ואינם מהווים המלצות לחקלאים
חתימת החוקר _____

תקציר

באחסון ממושך של ענבי מאכל משתמשים כיום בטכנולוגיה של נייר המשחרר SO_2 ומגן על הענבים בפני רקבונות. אחד מצווארי הבקבוק בטכנולוגיה זו הוא השתנות איכות הנייר ברמת היצרן והעדר שיטה אנליטית להשוואה בין ניירות של יצרנים שונים והתאמתם לאחסון ענבים. מטרת התכנית היא לפתח שיטה אנליטית למדידת קצב השחרור וכמות ה- SO_2 המשתחררת מנייר כימי ולספק לענפי ענבי המאכל כלי חשוב לבקרת איכות האחסון הממושך של ענבים. התוצאות מראות כי השיטה שפותחה מסוגלת לזהות רמות סף אקוויוולנטיות ל- SO_2 מ"ג סודיום מטאביסולפיט והיא לינארית עד כ-1 גר של המלח. עקומת כיוול של שחרור SO_2 מהמלח איפשרה לקבוע את נוסחת הקו ולאחר קביעה של פרמטרים סטנדרטיים בוצעו מדידות של ניירות כימיים שונים. התוצאות מצביעות כי יש הבדלים ברורים בין ניירות כימיים שונים המאפשרים לקבוע מהם הניירות הכימיים המתאימים למטרות אחסון שונות של ענבים. השיטה היא שיטה ייחודית וליישומה יש השלכות רבות על אחסון ענבים באמצעות ניירות כימיים. מומלץ לחייב את היבואנים לשלוח את הניירות הכימיים לבדיקה לפני יצוא או אחסון ממושך של ענבים.

מבוא ותאור הבעיה

במחקרים שהתבצעו בשנים 2003-2007 נבדקה האפשרות לשנות את הפד המסחרי לשחרור SO_2 באופן שיכפיל את משך הזמן האפקטיבי של שחרור הגז (Lurie et al., 2006; Lichter et al., 2008). התוצאות ממחקרים אלו מדגימות שמטרה זו אכן ניתנת להשגה. במסגרת התכנית נבדקו פרמטרים שונים של האחסון ונמצאה פורמולציה של נייר כימי 'עטוף' שהייתה עדיפה בתנאי מעבדה (VL6). כמו כן הודגם שניתן לקבל שחרור ממושך של SO_2 גם בתנאים של אריזה מאווררת של המשטח ובתנאים אלו הנזק לפרי כתוצאה מהחשיפה הממושכת לגז הופחת באופן משמעותי. חלק ממסקנות המחקר אומצו ברמה המסחרית בהצלחה. לעומת זאת, בשנה השנייה ליישום המסחרי היו תקלות משמעותיות של חסר SO_2 בעקבות שינוי סוג הפד, שימוש בפורמולציה שלא נבדקה בתנאים מסחריים ואי הקפדה על הביצוע המדויק. אחת הבעיות שזוהו בניסויים המסחריים הייתה עלייה איטית מדי של רמות ה- SO_2 במשטחים המסחריים.

בעקבות זאת הוצע בשנת 2006 לשלב עם הפד ה'עטוף' פד לשחרור מהיר של SO_2 על מנת להגן על הפרי בפני רקבונות בשלב ההתחלתי של האחסון. התוצאות מהבדיקות שהתבצעו בשנת 2006 (ראה דו"ח מצורף), מצביעות על כך שהפורמולציה המקורית שהוצעה בדוחות המדען, דהיינו פד VL6 במשטח סגור מלמטה הייתה עדיפה על תנאים של משטח פתוח מלמטה. כמו כן נמצא כי האינטראקציה בין שני סוגי הפד (שחרור מהיר ושחרור איטי) יצרה רמה גבוהה של SO_2 במשטח בערכים שהיו גבוהים בהרבה מסכום הרמות של כל פד לחוד. בניסויים שבוצעו בשנת 2007 נעשו בדיקות עם סוגי פדים ופורמולציות שונות שחלקן הראו

תוצאות טובות אך גם חוסר התאמה מסוים לרמות שהתקבלו בתנאים מסחריים. תוצאות אלו מחזקות את התחושה כי יש לפתח שיטה אנליטית לבדיקה השוואתית של הפדים השונים ועל מנת להבטיח שפדים לא תקינים או לא מתאימים, לא ישמשו לאחסון מסחרי.

השיטה הנקוטה בידנו כיום לבחינת קצב שחרור SO_2 מתבססת על חיקוי תנאי האחסון המסחרי. הנייר הכימי מונח על גבי הפרי בארגזי פלסטיק. הארגזים נעטפים ביחידות של 3 ארגזים וקצב שחרור ה- SO_2 נמדד באמצעות מכשיר אלקטרוכימי השואב את האוויר מתוך הארגזים ומודד את כמות ה- SO_2 בדגימה. שיטה זו שמשה אותנו במשך מספר שנים והיא הובילה לתוצאות טובות למדי (Lurie et al., 2006; Lichter et al., 2008). יתרונות השיטה הם הדמיון לתנאי אחסון מסחריים אך מגבלות השיטה הם רבות: 1. התלות בענבים מחייבת ביצוע הבדיקות במהלך העונה בלבד. 2. השוני בקצב הנשימה של ענבים ממקורות שונים ומזנים שונים משפיע על קצב שחרור המים מהפרי. מאחר ומים אלו, בנוסף ללחות חדר הקירור מכתיבים את קצב שחרור ה- SO_2 , גורם זה תורם רבות לשונות בתוצאות. 3. שיטת דגימה זו היא נקודתית – היא בודקת את ריכוז ה- SO_2 בזמן נתון אך לא את כלל ה- SO_2 המשתחרר מהנייר הכימי במהלך האחסון.

לתעשיית היין יש כיום שיטות אנליטיות מבוססות למדוד את רמת ה- SO_2 במיץ ענבים המבוססות על זיקוק ה- SO_2 מהמיץ וספיחתו הכימית (Association of Official Analytical Chemists International). יש גם כאמור שיטות אלקטרוכימיות טובות למדידת ריכוז ה- SO_2 באוויר. יצרניות הנייר הכימי משתמשות במתקנים המבוססים על הכנסת הנייר הכימי למיכלים סגורים בהם יש לחות גבוהה ומדידה של ריכוז ה- SO_2 המשתחרר בנקודות זמן ספציפיות באמצעות משאבה אלקטרוכימית. בנוסף על העובדה ששיטות אלו הם חסויות הם אינם עומדות בקריטריונים אנליטיים מוחלטים מאחר ואין מדידה רציפה של SO_2 או מדידה של כלל כמות ה- SO_2 המשתחררת מהנייר הכימי.

מטרות המחקר

1. לפתח שיטה לבחינת קצב שחרור SO_2 מנייר כימי לאחסון ענבים.
2. להשוות את רמות ה- SO_2 המשתחררות מניירות כימיים מסחריים.

שיטות

- מטרת המחקר הייתה לפתח מערכת שתאפשר מדידה יעילה ומדויקת של נייר כימי המיובא לישראל. נעשו ניסיונות הקדמיים על מנת לבחון גישות שונות. לאחר תהליך ממושך נבנתה מערכת הכוללת:
- א. מקור אוויר מווסת בלחץ נמוך;
 - ב. מערכת מדי זרימת אוויר מווסתת
 - ג. מעבר האוויר דרך מלכודת מים להרוויית האוויר בלחות

ד. מיכל פליטת SO₂ מנייר כימי או מכמות ידוע של סודיום מטאביסולפיט

ה. מלכודת לספיחת SO₂

האוויר הוזרם דרך המערכת מ-א' עד ה' בקצב קבוע.

המערכת נבנתה על 6 ערוצים מקבילים המאפשרים 6 מדידות בו-זמניות.

במהלך ההרצה של המערכת נבדקו פרמטרים שונים כגון יציבות זרימת האוויר, מיקום תוספת הלחות למערכת, טמפרטורת העבודה, יעילות הספיחה של SO₂ במערכת (נבדקה על ידי הצבת מערכת טורית של מלכודות) ויציבות החומר המחמצן במלכודת לספיחת ה-SO₂.

מדידות כמות ה-SO₂ במערכת התבססו על הפיכת ה-SO₂ לחומצה וטיטרציה אוטומטית של כמות החומצה שהצטברה בתמיסה בפרקי זמן שונים.

בדיקת המערכת התבצעה על ידי תוספת מלח סודיום מטא-ביסולפיט בכמויות שונות על מנת לבחון שונות, לינאריות בתגובה לכמויות משתנות וסף זיהוי.

תוצאות

1. יעילות ספיחה של מלכודת ה-SO₂ – בחיבור טורי של שתי מלכודות SO₂ היה אפשר לזהות

SO₂ רק במלכודת הראשונה. יהיה צורך לחזור על ניסוי זה בעומסים שונים של SO₂.

2. על מנת לבחון את שונות התגובה ב-6 ערוצי הבדיקה הונחו בתחתית מלכודת ה-SO₂ כוסות כימיים שבתוכם 125 מ"ג של סודיום מטאביסולפיט. המיכל נסגר ו-3 מ"ל מים הוספו דרך צינורית הזרימה ישירות לכוס הכימית. צבירת SO₂ נמדדה לאחר 48 ש' (בניסוי מקדים נמצא כי לאחר 24 ש' נותר עדיין מעט מלח פעיל במיכל). התוצאות המוצגות באיור 1 מראות כי טווח התוצאות נע בין 5.98 ל-7.03 מ"ל NaOH. התוצאות בשני הערוצים הראשונים היו גבוהות באופן משמעותי משאר הערוצים. בהשוואה בין הדופליקאטים מאותו ערוץ ההבדלים נעו בין 0.02 ל-0.32 מ"ל. בהשוואה בין ממוצעי שתי החזרות ההפרש היה 0.06 מ"ל NaOH. לא היה כל הבדל בסטיות התקן בין החזרות. אחוז הטעות (סטיות התקן מחולקת בממוצע) עמד על 6.8%. לנוכח ההבדלים בין שתי החזרות הראשונות ל-4 האחרונות הוחלט לבצע את הבדיקות ב-3 חזרות מה שאיפשר בחינה מקבילה של שני טיפולים בו-זמנית.

3. בסיכום של 6 מדידות שונות של מיכלים ללא SO₂ (ביקורת – 0) הממוצע היה 0.094±0.055 מ"ל NaOH. תוצאות אלו לא כוללות מדידה אחת בתחילת הניסויים שעמדה על ערך מצטבר של 1.4 מ"ל. נערכו בדיקות עם 1 מ"ג של המלח אולם עקב בעיות של חוסר יציבות בתוצאות, הערך הנמוך ביותר שנמדד באופן שיטתי היה של 5 מ"ג. מסיכום של 6 מדידות התוצאה שהתקבלה הייתה 0.633±0.187. על פי unpaired t-test הבדלים אלו (בין 0 ו-5 מ"ג סודיום מטאביסולפיט) מובהקים ברמה של P<0.0001. לכן, נכון לתוצאות שבידנו, סף הגילוי של המערכת הוא 5 מ"ג סודיום מטאביסולפיט. מאחר ו-5 מ"ג מהווים 0.1% מנייר כימי של 5 גר', אין צורך במערכת זו בסף נמוך יותר. יחד עם זאת, סביר להניח כי ניתן להגיע לסף נמוך יותר בתלות במספר חזרות מוגדל.

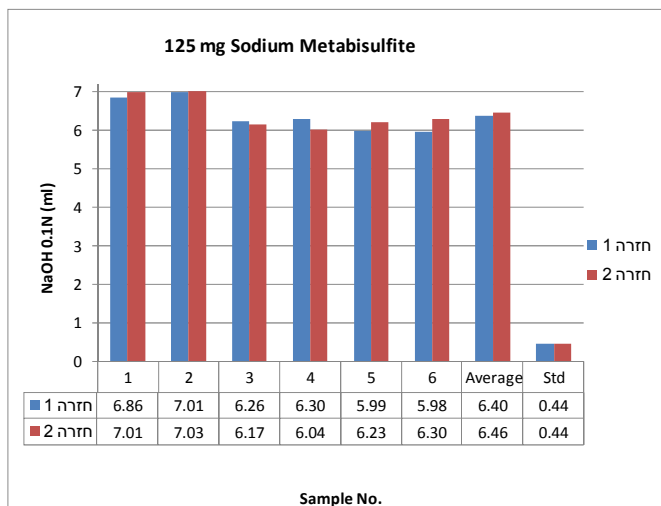
4. עקומות כיול למלח סודיום מטאביסולפיט נבחנו על בסיס של תוצאות שקובצו ממספר ניסויים עם 6 או יותר חזרות לנתון. בחישוב של עקומת כיול לתחום של 0-1250 מ"ג התוצאה הייתה קו מגמה פולינומיאלי בחזקה שנייה עם ערך $R^2=0.9995$ (איור 2). לעומת זאת, בהחסרה של הערך של 1250 מ"ג מעקומת הכיול (איור 2- ימין), התקבל קו מגמה לינארי עם ערך $R^2=0.9996$. תוצאה זו אומרת כי המערכת היא לינארית לחלוטין אולם בשלב מסוים שבין 625 ל-1250 מ"ג סודיום מטאביסולפיט המערכת מאבדת את הלינאריות שלה, יתכן כתוצאה מירידה בכושר הספיחה של המחמצן במלכודת ה- SO_2 . לכן, על מנת להימנע מסיבוכים חישוביים רצוי להישאר בתחום המדידה של עד 625 מ"ג.

5. בהשוואה של שני חצאי ניירות כימיים שונים ושני רבעים של אותם ניירות כימיים שהתבצעה לאחר 24 ש', נמצא כי היו הבדלים גדולים למדי בין שני הניירות הכימיים אך אי אפשר היה לייחס את ההבדלים לניירות הכימיים מאחר וצירוף שני רבעים של אותם ניירות כימיים לא נתן ערך ממוצע (איור 3). לעומת זאת, אפשר לראות כי לא היה הבדל בין בדיקות בדופליקטים ברמה של הטיטרציה של תמיסה מהולה 1:5. תוצאות אלו מלמדות כי עשויה להיות שונות בין הניירות הכימיים ובחלקים שונים של הניירות הכימיים. לחילופין, כל נייר כימי 'נכנס לפעולה' בקצב שונה מעט. במידה וזה אכן המצב, תוצאות מצטברות צריכות לבטל את ההבדלים בין הניירות הכימיים. מסתבר כי בסיכום של 6 זמני מדידה שונים במהלך שבועיים, הכמות המצטברת בנייר כימי א' הייתה 59.6 מ"ל, בנייר כימי ב', 62.9 מ"ל ובנייר המשולב א' ו-ב', 54.9 מ"ל NaOH. תוצאות אלו תומכות בהשערה על קינטיקה משתנה בין הניירות במערכת הבדיקה ועם הניירות הכימיים אחידים גם בתוכם, אפשר לחשוב כי ההבדלים הם במערכת הבדיקה עצמה. בבדיקה מקבילה על פני 4 מועדי בדיקה נערכה השוואה בין מיהול במים של תמיסת התכשיר המחמצן במלכודת ה- SO_2 ובין תמיסת מקור מרוכזת. התוצאות מראות כי המיהול לא גרם לתוצאות שגויות.

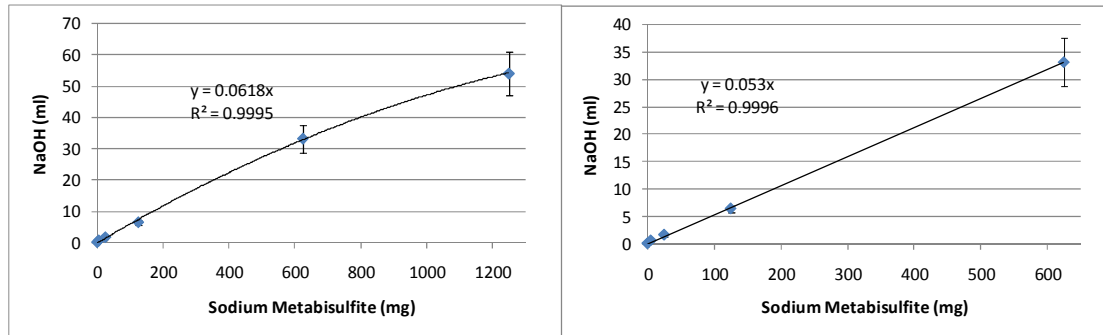
6. בהרחבה של התוצאות באיור 3 נבחן שחרור SO_2 מהנייר הכימי בזמנים שונים ובנייר כימי תואם של יצרנים שונים. התוצאות (איור 4) מראות כי ב-3 הניירות הכימיים שנבדקו היה הבדל מובהק ברמות ה- SO_2 ב-3 הימים הראשונים לעומת הזמנים המאוחרים יותר. מהתוצאות לגבי הניירות הכימיים של Osku ו-UVAS אפשר להתרשם כי רמת ה- SO_2 ביום השני למדידה הייתה מעט גבוהה יותר מהיום הראשון וביום השלישי נמוכה מהיום השני. תוצאה זו מראה כי לתהליך לוקח זמן להתחיל והוא מגיע לשיא התחלתי שמתחיל לדעוך ביום השלישי לבדיקות. לא היה הבדל משמעותי בין היום ה-7 ליום ה-8 לבדיקה ב-3 סוגי הנייר הכימי אך בבדיקה הבודדת שהתבצעה בין היום ה-8 ליום ה-14 הרמה הנצברת של SO_2 מעידה על דעיכה משמעותי בקצב שחרור SO_2 מהנייר הכימי. מסקנה נוספת מתוצאות אלו היא כי יש הבדלים בין הניירות הכימיים של היצרנים השונים. בבדיקה של הנייר הכימי של UVAS נמצא כי הרמה שהצטברה בבדיקה רצופה על פני 3 ימים לא הייתה פחותה מהרמה המחוברת של בדיקה שנערכה לאחר יום או בין יום ל-3 ימים של צבירת

SO₂. המשמעות של תוצאה זו היא כי ניתן לבצע מדידה של הנייר הכימי לאחר 3 ימים ללא חשש כי יעילות המדידה תיפגע.

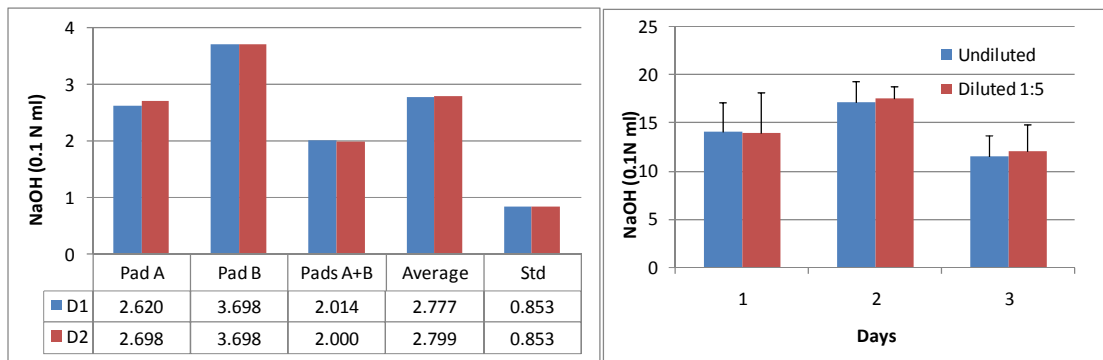
7. למרות שניתן היה לבצע בדיקות נוספות לגבי מועדי הבדיקה המתאימים ביותר לניירות הכימיים, הוחלט משיקולי יעילות הביצוע של הבדיקות על מסגרת בדיקה של 7 ימים. 3 ימי הבדיקה הראשונים הוגדרו כשלב I המייצג את שלב השחרור המהיר של הנייר הכימי. לאחר מכן, הוגדר זמן של יומיים בו המערכת מופעלת ללא מדידה ושלב II המייצג את פאזת השחרור האיטי של הנייר הכימי בזמן שבין 5 ל-7 ימי הבדיקה. באופן זה נערכו מדידות על ניירות כימיים שונים שהיו ברשותנו וחלק מהתוצאות המתאיחס לניירות כימיים לאחסון ממושך של ענבים מסוכם בטבלה 1. התוצאות בטבלה חושבו על בסיס משוואת הקו בעקומת הכיול כשהפקטור שבו נעשה שימוש הוא 53 מ"ל 0.1N NaOH הדרושים לטיטרציה של 1 גר' סודיום מטאביסולפיט. התוצאות מלמדות כי בנייר הכימי של Osku טווח רמות ה-SO₂ בשלב המהיר היה גבוה בהשוואה למרבית הניירות הכימיים האחרים חוץ מהנייר הכימי של מטיסה (8+1). הנייר הכימי מ-2003 שמר על רמה גבוהה יחסית ואחת המדידות של נייר כימי מ-2008 הייתה גבוהה במיוחד. קצב השחרור האופייני לשלב II היה בין שליש לרבע משלב I מלבד הנייר של 2003 שהתאפיין בקצב שחרור חזק יחסית בהתאמה לרמות גבוהות של SO₂ שנמדדו ב-2003. ניירות כימיים של מטיסה שהתקבלו בסוף 2005 מראות על הבדלים עקביים ברמת השלב ה-I בהתאמה לכמות המלח של השלב המהיר על פי הגדרת היצרן. לעומת זאת, בשלב II רמת ה-SO₂ הייתה נמוכה מאד בהשוואה לנייר הכימי של Osku. הנייר הכימי של UVAS התאפיין ברמות בינוניות בשלב I ונמוכות בשלב II. נייר סגול של פרסקה מ-2005 התאפיין ברמות נמוכות בשלב I ורמות נמוכות עד נמוכות מאד בשלב II. בבדיקות של נייר כחול מ-2005 הרמות בשלב I היו גבוהות יותר בהשוואה לנייר הסגול אך עדיין נמוכות בהשוואה לניירות הכימיים של Osku. רמת ה-SO₂ בשלב II הייתה נמוכה. בשני סוגי הניירות הכימיים שהתקבלו בשנת 2008 היו רמות בינוניות או נמוכות בשלב I ורמות גבוהות יותר בשלב II בהשוואה לניירות של 2005.



איור 1: השוואה של 6 ערוצי בדיקת ה-SO₂. בכל מיכל הוכנסו 125 מ"ג של סודיום מטא-ביסולפיט ולאחר 48 ש' בוצעה טיטרציה של החומצה במלכודת ה-SO₂ שכלל 100 מ"ל תמיסה. הערכים מובאים במ"ל נתון הידרוקסיד (0.01N) שנדרש לטיטרציה של החומצה. הטיטרציה בוצעה בדופליקאט בנפח 50 מ"ל.



איור 2: עקומות כיוול של סודיום מטאביסולפיט. שמאל – עקומת כיוול של 6 נקודות עד 1250 מ"ג. ימין – עקומת כיוול של 5 נקודות עד 625 מ"ג.



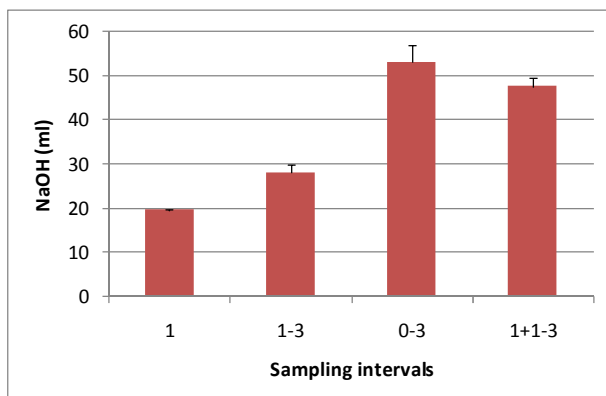
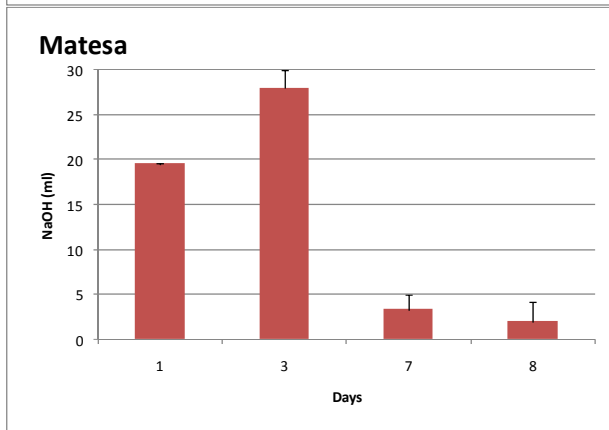
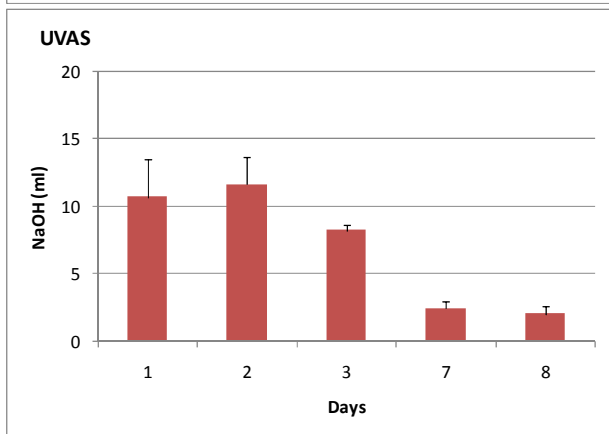
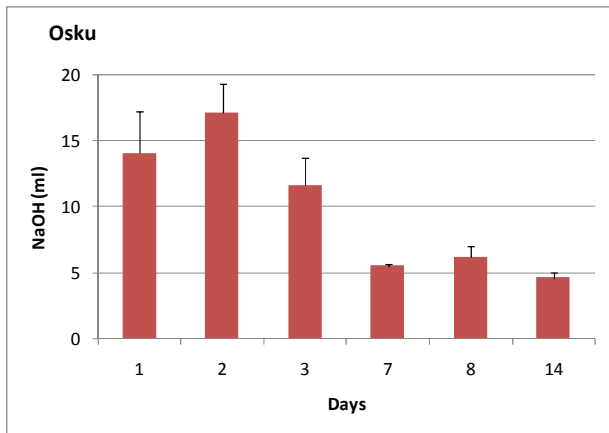
איור 3: שמאל: השוואה בין שני חצאים של ניירות כימיים שונים ושני רבעים של אותם ניירות כימיים. נייר כימי של 'אוסקו' נבדק לאחר 24 ש'. הבדיקה נעשתה בדופליקאט (שני ערוצים לכל נייר כימי) לאחר מיהול של החומר המחמצן ביחס 1:5. ימין: בחינה של כמות ה-SO₂ שנצברה בזמנים שונים (המדידה ביום 2 היא בין יום 1 ל-2). הבורר המחמצן במלכודת ה-SO₂ עבר טיטרציה עם ובלי מיהול במים והניסוי התבצע ב-3 ערוצים (חזרות).

טבלה 1: כמות SO₂ שנמדדה בניירות כימיים שונים. המדידה נעשתה בשני שלבים: במשך 3 ימים ובמשך יומיים עם הפסקה של יומיים בין הבדיקות. המספרים בטבלה הם באקוויולנטים של המלח סודיום מטאביסולפיט בגרמים על פי עקומת הכיוול הימנית באיור 2.

יצרן	הרכב ¹	צבע	שנה ²	גודל	שלב I	שלב II	2 d
אוסקו	9+0.5	סגול	2003	46X26	1.80 ± 0.35	1.05 ± 0.52	
	9+0.5	סגול	2007	46X26	1.73 ± 0.07	0.54 ± 0.05	
	9+0.5	סגול	2008	46X26	2.08 ± 0.07	0.61 ± 0.08	
	9+0.5	סגול	2008	46X26	2.73 ± 0.10	0.71 ± 0.10	
מטיסה	8+1	כחול	2005	46X26	2.14 ± 0.09	0.14 ± 0.03	
	9+0.5	כחול	2005	45X33	0.97 ± 0.06	0.14 ± 0.03	
UVAS	9+0.5	סגול	2007	46X26	1.42 ± 0.15	0.13 ± 0.04	
פרסקה	9+0.5	סגול	2005	46X30	0.74 ± 0.01	0.14 ± 0.02	
	9+0.5	סגול	2005	46X30	0.79 ± 0.08	0.05 ± 0.00	
	7+1	כחול	2005	46X30	1.38 ± 0.24	0.07 ± 0.10	
	7+1	כחול	2005	46X30	0.96 ± 0.01	0.08 ± 0.00	
	10+0.3	סגול	2008	50X38	1.11 ± 0.04	0.18 ± 0.03	
	9+X	כחול	2008	50X38	0.66 ± 0.16	0.18 ± 0.06	

¹ הרכב משוער, ² שנת ייצור משוערת (מוטבעת רק על הנייר הכימי של אוסקו).

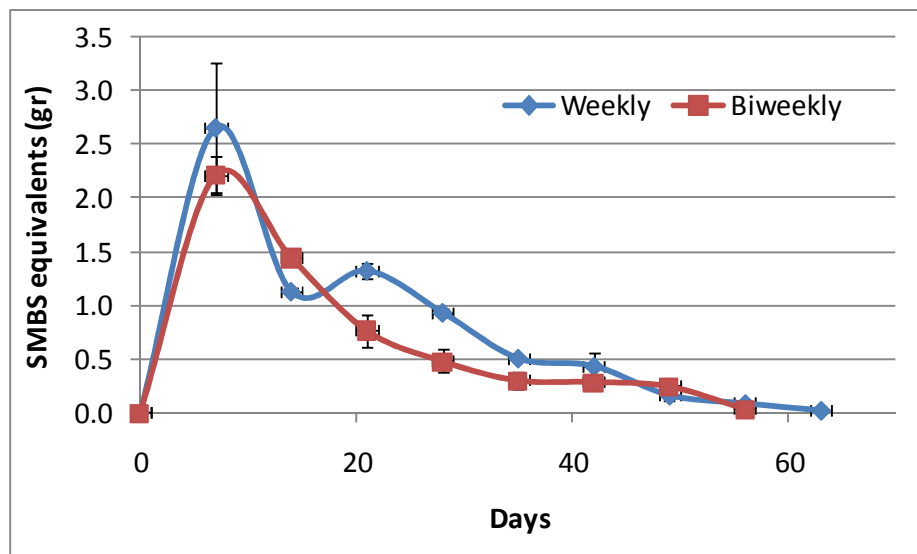
איור 4: קינטיקה של שחרור SO_2 מניירות כימיים שונים. הניסויים התבצעו ב-3 חזרות עם חצי נייר כימי בכל מיכל. למעלה: נייר כימי של Osku באמצע: נייר כימי של UVAS למטה: נייר כימי של מטסה



איור 5: השוואה של כמות SO_2 שנצברה מנייר כימי (UVAS) לאחר יום אחד (1), בין יום אחד ל-3 ימים (1-3) ולאחר 3 ימים ברצף (0-3). העמודה הימנית מייצגת את הערך המחובר של שתי העמודות השמאליות.

8. בניסוי שנערך במהלך חודשיים הוכנסו למערכת הבדיקה חצאי נייר כימי (9+1) של אוסקו ובוצעה בדיקה רציפה של שחרור SO_2 על ידי הניירות. הבדיקות בוצעו אחת לשבוע או פעמיים בשבוע. על מנת להשוות את התוצאות, התוצאות מהבדיקה פעמיים בשבוע חוברו לערך אחד והתוצאות מוצגות באיור 6. על פי תוצאות אלו במרבית המקרים בבדיקה השבועית נמצאה כמות גדולה יותר של SO_2 . תוצאה זו מראה כי אין ירידה בערכים כתוצאה ממדידה המתבססת על צבירה שבועית ולכן עדיף לבצע את הבדיקה בשיטה זו. הסיבה לערכים הנמוכים יותר במדידה הכפולה עשויה להיות בזמן שלוקח למערכת להתייבב מחדש אחרי פתיחתה.

התוצאות מראות על שיא בשחרור SO_2 בשבוע הראשון לבדיקה ולאחריו ירידה הדרגתית בשחרור SO_2 עד לקרוב ל-0 לאחר כחודשיים של בדיקה. על פי התוצאות המוקדמות, מרבית ה- SO_2 משתחרר ב-3 הימים הראשונים של השבוע הראשון. לא נראה בשלב זה כי יש מצב של קצב שחרור קבוע לתקופה מסוימת שהיה מצדיק מדידה בלוח זמנים אחר ממה שבוצע בטבלה 1 אבל יתכן כי אפשר לשפר את מתכונת הבדיקה על סמך התוצאות הללו.



איור 6: שחרור SO_2 מנייר כימי (אוסקו) במשך חודשיים של בדיקות שבועיות ודו-שבועיות. הבדיקות בוצעו ב-10 מ"צ ב-3 חזרות.

מסקנות

1. פותחה שיטה אנליטית לבדיקת קצב השחרור של SO_2 מניירות כימיים לאחסון ענבים.
 2. סף הזיהוי התחתון של השיטה עומד על 5 מ"ג של סודיום מטאביסולפיט והסף הלינארי העליון עומד על סדר גודל של 1 גר' המלח.
 3. נקבעו פרמטרים שונים של השיטה ונמצא כי היא מתאימה לאנליזה של ניירות כימיים.
 4. מסגרת זמן הבדיקה הסטנדרטית שנקבע עומד על שבוע ובתצורה נוכחית ניתן למדוד 2 סוגי ניירות כימיים ב-3 חזרות.
 5. הבדיקה מאפשרת מדידות בכל זמן נתון וכתוצאה מכך ניתן להבטיח כי הניירות הכימיים שמובאים לישראל עומדים בדרישות בהשוואה לניסיון המצטבר באחסון ענבים.
 6. התוצאות מראות כי הניירות הכימיים של Osku המקובלים לאחסון ממושך של ענבי מאכל בישראל מייצרים רמות יחסיות גבוהות של SO_2 הן בשלב I והן בשלב II.
 7. התוצאות מראות כי מרבית הניירות הכימיים האחרים שונים מאד מהניירות של Osku בשלב II.
 8. התוצאות מראות כי ניירות כימיים של פרסקה שהיו בשימוש ב-2005 התאפיינו ברמה נמוכה בשליש לערך בשלב I וביחס נמוך הרבה יותר בשלב II בהשוואה לנייר הכימי של Osku. כזכור, שנת 2005 התאפיינה בנזקים קשים באחסון ממושך של ענבים ובתביעות משפטיות של היבואן. מצב זה היה יכול להימנע במידה והייתה בידי המגדלים שיטה יעילה לבדיקת הניירות הכימיים.
 9. בשנת 2008 נערכו בדיקות של סוגי ניירות שונים, כולל ניירות שהוכנסו לאחסון ממושך של ענבי מאכל. על סמך התוצאות שהתקבלו אפשר היה לקבוע ללא חשש כי רמות ה- SO_2 לא יהיו הגורם המגביל באחסון ממושך של ענבי מאכל.
 10. השיטה הנוכחית מאפשרת גם לייעל את השימוש בניירות כימיים ולהימנע משימוש בניירות המשחררים יותר מדי SO_2 ואשר עשויים לגרום לנזק בטעם ובאיכות הענבים. כדוגמה לכך, נייר הכימי של אוסקו שנבדק בתחילת עונת 2008 נמצא כמשחרר רמות גבוהות מהמקובל אך בבדיקות חוזרות בהמשך העונה על מדגם אחר הרמות נמצאו קרובות יותר למקובל.
- למרות כי הזהירות המדעית מחייבת כיוול נוסף של השיטה ובחינה שלה לאורך זמן, מומלץ לחייב את היבואנים לשלוח לבדיקה כל נייר כימי הנכנס לישראל על מנת להימנע מנזקים עתידיים למגדלים או לצרכנים.

סיכום עם שאלות מנחות

מטרות המחקר לתקופת הדו"ח תוך התייחסות לתוכנית העבודה.
1. פיתוח שיטה למדידת רמות SO ₂ המשתחררות מנייר כימי לאחסון ענבים.
עיקרי הניסויים והתוצאות שהושגו בתקופה אליה מתייחס הדו"ח.
1. פותחה שיטה אנליטית למדידת רמות SO ₂ 2. בוצעה בדיקה השוואתית של 13 ניירות כימיים
המסקנות המדעיות וההשלכות לגבי יישום המחקר והמשכו. האם הושגו מטרות המחקר בתקופת הדו"ח
1. השיטה האנליטית היא יעילה, מקורית ויש לה השלכות משמעותיות על איכות הפרי באחסון.
הבעיות שנתרו לפתרון ו/או השינויים שחלו במהלך העבודה (טכנולוגיים, שיווקיים ואחרים); התייחסות המשך המחקר לגביהן, האם יושגו מטרות המחקר בתקופה שנתרה לביצוע תוכנית המחקר.
1. יש להמשיך ולבחון את השיטה ופרמטרים שונים שלה.
האם הוחל כבר בהפצת הידע שנוצר בתקופת הדו"ח - יש לפרט: פרסומים – כמקובל בביליורפיה, פטנטים - יש לציין מס' פטנט, הרצאות וימי עיון - יש לפרט מקום ותאריך.
נבדקו ניירות כימיים שהיו מיועדים לאחסון ב-2008 ונמצא שהם עומדים בדרישות בהשוואה לניירות כימיים משנים קודמות.
פרסום הדו"ח: אני ממליץ לפרסם את הדו"ח: מוגבל
האם בכוונתך להגיש תכנית המשך: כן

ספרות מצוטטת

- Association of Official Analytical Chemists International. 2005. Sulfites in foods– optimized Monier-Williams. Method 990.28. 18th ed. AOAC International, Gaithersburg, MD.
- Lurie, S., Kaplunov, T., Zutachi, Y., and Lichter, A. (2006). Kinetics of SO₂ release from generator pads in various table grape packages. *Alon Hanotea*. 60, 41-46.
- Lichter, A., Zutachi, Y., Kaplunov, T., and Lurie, S (2008). Extended Storage of Grapes: Simple Technology for Long Term Storage of 'Red Globe' Grapes. *Alon Hanotea*. 62, 200-205.