

Versneld afbreken van residuen van gewasbeschermingsmiddelen op appel en peer

P.F. de Jong¹, S. Bastiaan-Net²

¹Praktijkonderzoek Plant en Omgeving, Bloembollen, Boomkwekerij en Fruit

²Wageningen UR, Food & Biobased Research

Praktijkonderzoek Plant & Omgeving
Bloembollen, Boomkwekerij en Fruit
Juni 2010

Rapportnr.
2010-14

© 2010 Wageningen, Stichting Dienst Landbouwkundig Onderzoek (DLO)

Alle intellectuele eigendomsrechten en auteursrechten op de inhoud van dit document behoren uitsluitend toe aan de Stichting Dienst Landbouwkundig Onderzoek (DLO). Elke openbaarmaking, reproductie, verspreiding en/of ongeoorloofd gebruik van de informatie beschreven in dit document is niet toegestaan zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van DLO.

Voor nadere informatie gelieve contact op te nemen met: DLO in het bijzonder onderzoeksinstituut Praktijkonderzoek Plant & Omgeving / Plant Research International, Business Unit Bloembollen, Boomkwekerij en Fruit

DLO is niet aansprakelijk voor eventuele schadelijke gevolgen die kunnen ontstaan bij gebruik van gegevens uit deze uitgave.

Rapportnummer 2010-14; € 15,- -



PPO Projectnummer: 3261072500
PT-nr: 13267

Praktijkonderzoek Plant & Omgeving B.V.

Bloembollen, Boomkwekerij & Fruit

Adres : Lingewal 1, 6668 LA Randwijk
: Postbus 200, 6670 AE Zetten

Tel. : 0488 - 47 37 02

Fax : 0488 - 47 37 17

E-mail : infofruit.ppo@wur.nl

Internet : www.ppo.wur.nl

Inhoudsopgave

pagina

| | |
|--|----|
| SAMENVATTING..... | 5 |
| 1 INLEIDING | 7 |
| 2 FASE 1: KENNISONTWIKKELING RESIDU VERWIJDERING..... | 9 |
| 2.1 Wassen..... | 9 |
| 2.2 Waterstofperoxide en ozon..... | 10 |
| 2.3 UV-C | 11 |
| 2.4 Combineren van technieken..... | 12 |
| 2.5 Aanbevelingen | 12 |
| 3 FASE 2: VEELBELOVENDE TECHNIEKEN GESCHIKT MAKEN..... | 13 |
| 3.1 Proefopstelling | 13 |
| 3.1.1 Redoxmeting | 14 |
| 3.2 Afbraak van gewasbeschermingsmiddelen in water | 14 |
| 3.2.1 Materiaal en methoden..... | 14 |
| 3.2.2 Resultaten en discussie..... | 14 |
| 3.3 Afbraak van residu op vruchten..... | 20 |
| 3.3.1 Mogelijke schade van ozon op vruchten..... | 20 |
| 3.3.2 Behandeling vruchten met ozon via spuitdoppen..... | 20 |
| 3.3.3 Behandeling vruchten met ozon via dompeling | 22 |
| 3.3.4 Behandeling vruchten met ozon via dompeling in combinatie met zeep | 24 |
| 3.3.5 Mogelijke schade van zeep op vruchten..... | 26 |
| 3.3.6 Optimalisatie dompelbehandeling vruchten met ozon in combinatie met zeep | 28 |
| 3.3.7 Dompelbehandeling vruchten met zeep vergeleken met lange ozonbehandeling..... | 31 |
| 4 AFBRAAK VAN RESIDU VAN PRAKTIJKPARTIJEN | 35 |
| 4.1.1 Behandeling van praktijkpartijen met zeep en ozon..... | 35 |
| 5 DISCUSSIE | 37 |
| 5.1 Conclusies | 38 |
| 5.2 Aanbevelingen | 38 |
| 6 LITERATUUR..... | 39 |
| BIJLAGE 'RESULTATEN VAN HOEVEELHEID RESIDUEN UITGESPLITST PER MIDDEL' | 41 |
| Behandeling vruchten met ozon via dompeling in combinatie met zeep..... | 41 |
| Optimalisatie dompelbehandeling vruchten met ozon in combinatie met zeep..... | 42 |
| Elstar..... | 42 |
| Conference | 44 |
| Dompelbehandeling met zeep vergeleken met lange ozonbehandeling..... | 45 |
| Elstar..... | 45 |
| Conference | 47 |
| Afbraak van residu van praktijkpartijen | 48 |
| Conference | 48 |
| Jonagold..... | 49 |
| Elstar..... | 49 |

Samenvatting

Er is een grotere bewustwording bij de consumenten over de aanwezigheid van residuen op fruit. Dit als gevolg van aandacht voor dit thema in de media. Als reactie daarop hebben een aantal supermarkten hun normen aangescherpt.

Het gebruik van gewasbescherming is echter noodzakelijk om aan de kwaliteitseisen te voldoen die de consument stelt. Het eenvoudig weglaten van bestrijdingsmiddelen zou leiden tot een grote toename van aantastingen van ziekten en plagen met grote verliezen tot gevolg. Daarom zal gekeken moeten worden naar mogelijkheden om met minder residu op het geconsumeerde fruit toch te komen tot hetzelfde kwaliteitsniveau. Een oplossing die mogelijk op korte termijn haalbaar is, is het versneld afbreken van residuen op de vrucht na bewaring.

Vanuit de literatuur is bekend dat gewasbeschermingsmiddelen met bepaalde technieken versneld afgebroken kunnen worden. De meest gebruikte methode is met oxidatie technieken zoals ozon, waterstofperoxide en UV-C. Een andere effectieve methode is het wassen met bijvoorbeeld zeep.

Binnen het onderzoek is er in eerste instantie gewerkt met ozon vanwege het hoge oxiderende vermogen. Dit houdt in dat er in potentie meer middelen afgebroken kunnen worden. In eerste instantie is de werking van ozon op de belangrijkste gewasbeschermingsmiddelen in water getoetst. Daaruit bleek dat ozon alle gewasbeschermingsmiddelen kon afbreken. Op vruchten bleek dit echter niet mogelijk, waarschijnlijk omdat de gewasbeschermingsmiddelen in de waslaag zijn getrokken. Daarom werd ozon gecombineerd met zeep toepassingen. Als zeep werd Dreft genomen. Met deze combinatie van methoden konden residuen van zowel appel als peer worden verwijderd. De behandeling met zeep bleek het meest effectief. Het daarna nog behandelen met ozon, verbeterde de werking van zeep slechts beperkt. In het geval van een praktijkpartij Elstar werd een reductie van de hoeveelheid residuen van 40% gerealiseerd wanneer het fruit 30 minuten werd behandeld met zeep en 30 minuten met ozon.

Het was niet mogelijk om met zeep en ozon residuen van gewasbeschermingsmiddelen in het geheel te verwijderen.

1 Inleiding

Op 11 december 2007 werd de website Groente & Fruitwijzer in de lucht gebracht (<http://www.weetwatjeeet.nl>). Op deze website kunnen consumenten zien welke supermarkten in Nederland de meest met gewasbeschermingsmiddelen vervuilde producten verkopen. De website is tot stand gekomen door de samenwerking van Milieudefensie, Natuur en Milieu en Goede Waar & Co. Als basis dienden cijfers van de Voedsel en Waren Autoriteit. Het tv programma Tros Radar presenteerde een lijst van supermarkten waar (groente en) fruit werd verkocht waar teveel residu op werd aangetroffen. Dit heeft tot gevolg dat er een grotere bewustwording komt bij de consumenten over de aanwezigheid van residuen op fruit. Als reactie daarop hebben een aantal supermarkten hun normen aangescherpt.

De ontwikkeling dat supermarkten boven wettelijke normen stellen, speelde in Duitsland en Engeland nog eerder dan in Nederland. Dit brengt met zich mee dat het afgezette fruit aan scherpere eisen moet voldoen. Over het algemeen zijn het aantal overschrijdingen van residuen op Nederlands fruit lager in vergelijking met andere landen. Toch heeft de verscherping van de normen door supermarkten invloed op de afzetmogelijkheden van het Nederlandse product. Deze ontwikkeling kan een mogelijkheid bieden voor Nederlandse fruittelers om zich te onderscheiden van buitenlands fruit als de hoeveelheid residu nog meer teruggebracht kan worden. Vooralsnog zal het echter als belemmering ervaren worden omdat het mogelijk tot meer arbeid leidt zonder extra vergoeding daarvoor.

Het gebruik van gewasbeschermingsmiddelen is noodzakelijk om aan de kwaliteitseisen te voldoen die de consument stelt. Het eenvoudig weglaten van gewasbeschermingsmiddelen zou leiden tot een grote toename van aantastingen van ziekten en plagen met grote verliezen tot gevolg. Daarom zal gekeken moeten worden naar mogelijkheden om met minder residu op het geconsumeerde fruit toch te komen tot hetzelfde kwaliteitsniveau. Het meeste residu dat op fruit wordt gevonden heeft te maken met het afspuitschema tegen vruchtrot in de bewaring. Deze bespuitingen worden vlak voor de oogst uitgevoerd. Voor de toekomst moet gekeken worden of vruchtrot zonder of met minder chemische middelen te bestrijden is, maar dit is nog een langdurig traject. Een oplossing die mogelijk op korte termijn haalbaar is, is het versneld afbreken van de residuen op de vrucht na bewaring. Vanuit de literatuur is bekend dat gewasbeschermingsmiddelen met bepaalde technieken versneld afgebroken kunnen worden.

De Dutch Produce Association (DPA) heeft daarom met steun van Frugi Venta, PPO Fruit een onderzoekvoorstel uit laten werken en dit ingediend bij het Productschap Tuinbouw. Ook de Nederlandse Fruittelers Organisatie (NFO) ondersteunde dit onderzoek ook.

In de eerste fase van het onderzoek werd er een literatuuronderzoek uitgevoerd naar methoden van residuverwijdering, dit staat beschreven in hoofdstuk 2 van dit verslag. In de tweede fase werd gezocht naar mogelijkheden om tot daadwerkelijke vermindering van het residu op vruchten te komen met ozon en zeep (hoofdstuk 3). In de derde fase werd dit getoetst op praktijkpartijen die al een aantal maanden in koeling hadden gelegen. De resultaten uit deze fase staan in hoofdstuk 4 beschreven.

2 Fase 1: Kennisontwikkeling residu verwijdering

De residuen kunnen eigenlijk op twee manieren verwijderd worden van de vruchten, namelijk door het afspoelen of wassen van de residuen van de vruchten of door de residuen op de vrucht af te breken met sterk oxiderende methoden. Beide manieren worden in dit hoofdstuk beschreven.

2.1 Wassen

Fruit wordt gesorteerd in waterbaden. Daarnaast wordt fruit vaak nog gewassen voordat het geconsumeerd wordt. Het onderzoeken of wassen een effect heeft, is belangrijk omdat het nu al toegepast wordt in de sorteerlijn. Nu worden de residu-monsters voor de sortering genomen. Wanneer het wassen effect heeft, kunnen de monsters beter na de watersortering genomen worden.

Mehmet *et al.* (2007) beschrijven de effecten van huishoudelijke handelingen op de vermindering van de hoeveelheid residu op tomaten. In het onderzoek worden captan en procymidone bestudeerd. Captan is een niet systemisch product en procymidone is een matig systemische product. De tomaten werden op drie verschillende manieren behandeld, ze werden gewassen, geschild of gedurende 7 of 14 dagen koud (4°C) bewaard. Het effect van deze behandelingen op de vermindering van de hoeveelheid residu werd vergeleken met onbehandelde tomaten. Uit het onderzoek bleek dat de meest effectieve methoden om captan te verwijderen het wassen van de vruchten was en het schillen. Ook het bewaren onder koude omstandigheden verminderde de hoeveelheid residu. In het geval van procymidone was het schillen het meest effectieve. Het wassen en de bewaring bij koude temperaturen waren wel betrouwbaar effectief maar niet zo effectief als bij captan. Het effect van de behandelingen werd beoordeeld na 4 uur en na 14 dagen na een bespuiting met het gewasbeschermingsmiddel. Daaruit bleek dat de wasbehandeling bij captan zowel na 4 uur en als na 14 dagen zeer effectief was. Bij procymidone was de wasbehandeling vooral effectief 4 uur na de bespuiting, na 14 dagen gaf de wasbehandeling wel een vermindering van de hoeveelheid residu maar was dit beduidend minder effectief. Dit heeft waarschijnlijk te maken met het feit dat procymidone een matig systemisch product is en geleidelijk de vrucht intrekt. Hierdoor zijn systemische producten moeilijker te bereiken waardoor het lastiger is om systemische producten versneld af te breken.

Een ander onderzoek dat iets soortgelijks aantoont, is van Guardia-Rubio *et al.* (2007). Daarbij is gekeken naar de mogelijkheid om herbiciden die zich bevinden op olijven af te wassen. Bij de oogst vallen olijven op de grond waardoor ze in contact komen met herbiciden. Omdat herbiciden systemisch zijn, worden ze opgenomen in de olijf. Het bleek dat na 1 dag de producten nog afwasbaar waren maar na 1 week de herbiciden niet meer van de olijven konden worden gewassen. Voor olijven die op de dag van de oogst meteen verwerkt worden, is dat niet erg. Voor fruit dat weken in een koelcel bewaard wordt, kan het lastig zijn om systemische producten af te breken.

Om een wasstap nog effectiever te maken zouden bepaalde toevoegingen mogelijk een verhoogd effect geven in de afbraak van residuen. Kieger *et al.* (2003) onderzochten de toevoeging van Fit® Fruit & Vegetable Wash. De claim van de producent was dat bij gebruik van dit middel 98% van de gewasbeschermingsmiddelen werd verwijderd in vergelijking met wassen alleen. Kieger *et al.* toonden echter aan dat dit product niet meer residuen van captan en methomyl verwijderden dan wassen alleen. Het wassen van fruit was effectiever bij een lagere concentratie captan dan bij een hogere concentratie. Bij 0,52 ppm captan werd 81% van de captan eraf gewassen bij 6,7 ppm captan lag het percentage lager, namelijk op 39%.

Northover *et al.* (1986) onderzochten of het toevoegen van 0,1% Tween 20 of natriumbicarbonaat (NaHCO₃, 4,2 g) een verbetering gaf in de afspoelbaarheid van captan van kers en pruim met alleen water. Captan bleek makkelijk afwasbaar, al na 60 seconden was het overgrote deel van captan afgespoeld.

Het nog langer wassen gaf geen betrouwbare afname van de hoeveelheid captan in vergelijking met 60 seconden lang wassen.

Frank *et al.* (1983) voegden een soort wasmiddel toe maar dit leverde geen meerwaarde aan het alleen spoelen met water. Wat wel een afname in hoeveelheid captan gaf was de manier van wassen. Het spoelen van appels gaf een vermindering van 43% van het residu. Als daarna de appels met een doek werden afgenomen dan verminderde de hoeveelheid met 88%. Het alleen afnemen met een doekje was goed voor een afname van 75%. Als het spoelen en wrijven met meer kracht werd gedaan dan kon 90-94% van de hoeveelheid captan verwijderd worden.

Tantawy *et al.* (1975) vonden wel een effect van zeep op de afspoeling van diverse gewasbeschermingsmiddelen op verschillende groenten. Daarnaast vonden ze een effect van natriumhydroxide.

In plaats van wasmiddelen zou het gebruik van ultrasonische golven een mogelijkheid zijn om de effectiviteit van het wassen te verhogen. Sun-LiRong en Zhang-CunZheng (2007) hadden een effect gevonden na behandeling met ultrasonische golven. Rozendaal (Wageningen UR, pers. communicatie) gaf ook aan dat ultrasonische golven mogelijk een verhoging gaven van het afwassen van gewasbeschermingsmiddelen. Sun-LiRong en Zhang-CunZheng (2007) vonden dat het verhogen van de temperatuur een verbetering van de wasbehandeling gaf.

Naast toevoegingen zoals zeep, is er in de literatuur ook veel onderzoek gedaan naar chloorverbindingen. Marshall en William (1979) gebruikten hypochloride om residuen van tomaat te verwijderen. In vergelijking met het wassen met water alleen gaf dit een sterke verhoging van de hoeveelheid afgespoeld residu. Ook Hwang *et al.* (2001a) testten hypochloride in twee doseringen namelijk 50 en 500 ppm. Daaruit bleek dat de hoge concentratie mancozeb na 30 minuten volledig afbrak. Daarnaast werd chloor dioxide onderzocht. Ook deze stof werd getest in twee doseringen maar die lagen lager dan die van hypochloride (5 en 10 ppm). De effectiviteit van het afbreken van mancozeb lag dan ook lager dan die van hypochloride. De verwachting was dat het verhogen van de concentratie de effectiviteit zou verhogen. Ook andere onderzoeken van dezelfde onderzoekers in 2001 en 2002 laten zien dat zowel hypochloride als chloordioxide effectief zijn in het afbreken van residuen. Vanwege het imago van chloor is het niet verstandig om met deze methode verder te gaan hoewel deze effectief is.

2.2 Waterstofperoxide en ozon

Ong *et al.* (1996) hebben met Golden Delicious appels onderzoek gedaan naar de mogelijkheden om drie verschillende pesticiden af te breken. De meest belangrijke voor de Nederlandse situatie was captan. Groepen met appels kregen één van de volgende 5 behandelingen: geen wasbehandeling, wasbehandeling, ozon wasbehandeling (0,25 mg/liter), chloor wasbehandeling (50 mg/liter) en chloor wasbehandeling (500 mg/liter). In totaal werden de appels 15 minuten lang behandeld. In het geval van de wasbehandeling van de appels zonder toevoegingen bleek de hoeveelheid captan al met 50% te zijn teruggebracht. Als er tijdens de wasbehandeling ook ozon werd toegevoegd bleek 72% van de captan te zijn verwijderd. Dit was betrouwbaar meer dan de wasbehandeling alleen.

De afbraak van captan in water werd ook bestudeerd. Dit werd 30 minuten lang gedaan zowel bij 21 als 44°C en bij drie verschillende pH's (4,5; 7 en 10,7). Ook de invloed van ozon (0,25 mg/liter) en chloor (50 en 500 mg/liter) op de afbraak van captan werd beoordeeld. Captan bleek bij 21°C in water nauwelijks af te breken bij een pH van 4,5 en 7. Echter, bij een pH van 10,7 was captan volledig onstabiel zonder enige behandeling van chloor of ozon. Al na 1 minuut was captan al niet meer waar te nemen. Na een ozon behandeling bij 21°C en pH 4,5 en 7 was er na 6 minuten respectievelijk slechts 7,3 en 0% over van hoeveelheid captan aan het begin (Ong *et al.* 1996).

De afbraak van captan werd versneld bij 44°C. Na 30 minuten was de hoeveelheid captan teruggebracht tot 47% in het geval van een pH van 4,5 en tot 42% bij pH7 ten opzichte van de controle behandeling.

Na ozonisatie was captan bij alle drie pH's na 5 minuten volledig verdwenen (Ong *et al.* 1996).

In een onderzoek van Hwang *et al.* (2002) werden 7 verschillende behandelingen gedaan waaronder ook een behandeling met ozon (3 ppm) om de hoeveelheid mancozeb op Golden Delicious appels te verminderen. De andere behandelingen waren: geen wasbehandeling, wasbehandeling, met calcium hypochloride (50 en 500 ppm), wasbehandeling met chloordioxide (10 ppm), en een wasbehandeling met waterstofperoxide (50 ppm). In totaal kregen de vruchten een wasbehandeling van 15 minuten. Na behandeling met ozon kon er geen mancozeb meer aangetroffen worden. Daarnaast kwam uit dit onderzoek naar voren dat de wasbehandeling alleen geen betrouwbaar effect had hoewel er 50% minder mancozeb werd aangetroffen. De behandeling met chloor in de concentratie van 50 ppm was ook niet betrouwbaar verschillend van de niet gewassen behandeling met een vermindering van 53% van de mancozeb. Werde de concentratie verhoogd naar 500 ppm chloor dan kon er geen mancozeb meer gevonden worden. Chloordioxide en waterstofperoxide bleken effectief in het verminderen van mancozeb maar ze waren statistisch betrouwbaar minder effectief dan chloor (500ppm) en de ozonbehandeling. De chloordioxide en de waterstofperoxide behandeling gaven een vermindering van de hoeveelheid mancozeb van 88% en 82% respectievelijk.

Dezelfde onderzoekers hadden eerder een studie gedaan naar de afbraak van mancozeb en de omzetting naar het afbraakproduct ETU in een wateroplossing (Hwang *et al.*, 2001b). Daarbij werden twee concentraties ozon gebruikt (1 en 3 ppm) of twee concentraties waterstofperoxide (5 en 50 ppm) bij 3 verschillende pH's (4,6; 7 en 10,7) en 2 verschillende temperaturen (10 en 21°C). De afbraak werd 30 minuten lang bestudeerd. Zonder ozon en waterstofperoxide behandelingen was mancozeb erg stabiel bij een pH van 7 maar was minder stabiel bij pH 4,6 en 10,7. Dit duidt erop dat mancozeb het meest stabiel is onder pH neutrale omstandigheden. Mancozeb werd het beste door ozon afgebroken bij pH7. Werde de pH verhoogd naar 10,7 dan was de afbraak 18% na 30 minuten terwijl de afbraak bij pH7 bijna 96%. Het verhogen van de concentratie van ozon verbeterde de afbraak van mancozeb bij de pH4,6 en 7. Na 5 minuten was 65% van de mancozeb afgebroken. Dit is gunstig omdat tijdens de sortering maar weinig tijd is om appels een behandeling te laten ondergaan om residuen versneld af te breken. Naast de afbraak van mancozeb werd er ook gekeken naar een belangrijk afbraakproduct van mancozeb namelijk ethyleenthiourea (ETU). Dit is een stof die waarschijnlijk carcinogeen werkt op de mens. Ozon en waterstofperoxide behandelingen waren effectief in het verminderen van residuen van ETU. In het geval van ozon was de concentratie van 3 ppm het meest effectief. Waterstofperoxide in beide concentraties kon ETU binnen 5 minuten afbreken.

De volgende stap is om naar de afbraak op appels te kijken. Hwang *et al.* (2001a) hebben dit gedaan door het verloop van afbraak te bestuderen met appels die met een bepaalde hoeveelheid mancozeb waren behandeld (1 en 10 ppm). Wederom waren ozon en waterstofperoxide effectief in het verminderen van de hoeveelheid mancozeb en het afbraakproduct ETU. In het geval van waterstofperoxide lag de effectiviteit hoger bij een concentratie van 500 ppm.

Ozon is beperkt oplosbaar in water: 0,003 g/L (3 ppm) bij 20 °C. Bij een hogere temperatuur zal de oplosbaarheid van ozon verminderen omdat door de verhoogde temperatuur het ozon sneller afgebroken wordt. Dit zou de effectiviteit van ozon bij hogere temperaturen kunnen verminderen. Naarmate de pH verhoogd wordt zal dat de effectiviteit van ozon negatief beïnvloeden omdat ozon dan versneld afgebroken wordt. Ozon zal daarom het beste werken bij een minder hoge pH (Hwang *et al.*, 2001b). Ozon bleek bij een neutrale pH behoorlijk stabiel te zijn in gedestilleerd water wat gunstig is als de techniek gebruikt wordt in sorteerlijnen (Hwang *et al.*, 2001a). Roosendaal (pers. communicatie, 2008) gaf aan dat een gas in hoge(re) concentraties een appel kunnen binnendringen. Ozon zou daarom ook mogelijk gebruikt kunnen worden om met stoffen te reageren binnen in de appel.

2.3 UV-C

Ook van UV is vanuit de literatuur bekend dat het gewasbeschermingsmiddelen afbreekt.

Peterson *et al.* (1990) bestudeerden de afbreekbaarheid van verschillende concentraties captan. Daarbij maakten ze gebruik van UV. Met een concentratie van 1 ppm captan was de halfwaarde tijd 1,4 minuten. Deze half waarde tijd nam toe naarmate de concentratie toenam. Bij 72 ppm was de halfwaarde tijd opgelopen naar 2,9 minuten. Bij een concentratie captan van 133 ppm was de halfwaarde tijd 6,4 minuten.

2.4 Combineren van technieken

In de bereiding van drinkwater is veel ervaring opgedaan met het afbreken van gewasbeschermingsmiddelen met behulp oxidatie technieken zoals ozon. Om lastig afbreekbare stoffen toch te laten oxideren gebruikt men combinaties van technieken met als doel om vrije radicalen te maken namelijk het hydroxylradicaal (OH^*). Deze hydroxylradicalen worden onder andere gevormd bij de toepassing van ozon en UV-C, ozon en waterstofperoxide en waterstofperoxide en UV-C. Met deze hydroxylradicalen is het mogelijk om bijna alle organische verbindingen af te breken dus ook gewasbeschermingsmiddelen (Ijpelaar *et al.*, 2002; Meijers en Kruihof. 1992). Huston en Pignatello (1999) maakten gebruik van UV gecombineerd met waterstofperoxide en een ijzerverbinding om gewasbeschermingsmiddelen af te breken. Dit proces heet het Fenton proces en bij dit proces worden ook hydroxylradicalen gevormd. Op die manier werd een heel scala aan middelen versneld afgebroken.

2.5 Aanbevelingen

In de literatuur zijn verschillende mogelijkheden voor afbraak van residu beschreven. Over het algemeen gaat het om methoden die effectief bleken voor niet-systemische producten. Vanuit de literatuur is niet bekend wat het effect is van deze methoden op volledig systemische producten. In het afsplitschema wordt op het ogenblik Bellis en Switch toegepast. Deze middelen bevatten elk twee actieve stoffen. In het geval van Bellis zijn die beide systemisch en in het geval van Switch is één van beide systemisch.

Aanbevolen wordt:

- Onderzoek of Switch en Bellis af te breken zijn met oxidatie technieken zoals ozon.
- Onderzoek of deze oxidatie technieken, wanneer ze werken, ook in de vrucht kunnen dringen en daar de stoffen af kunnen breken.

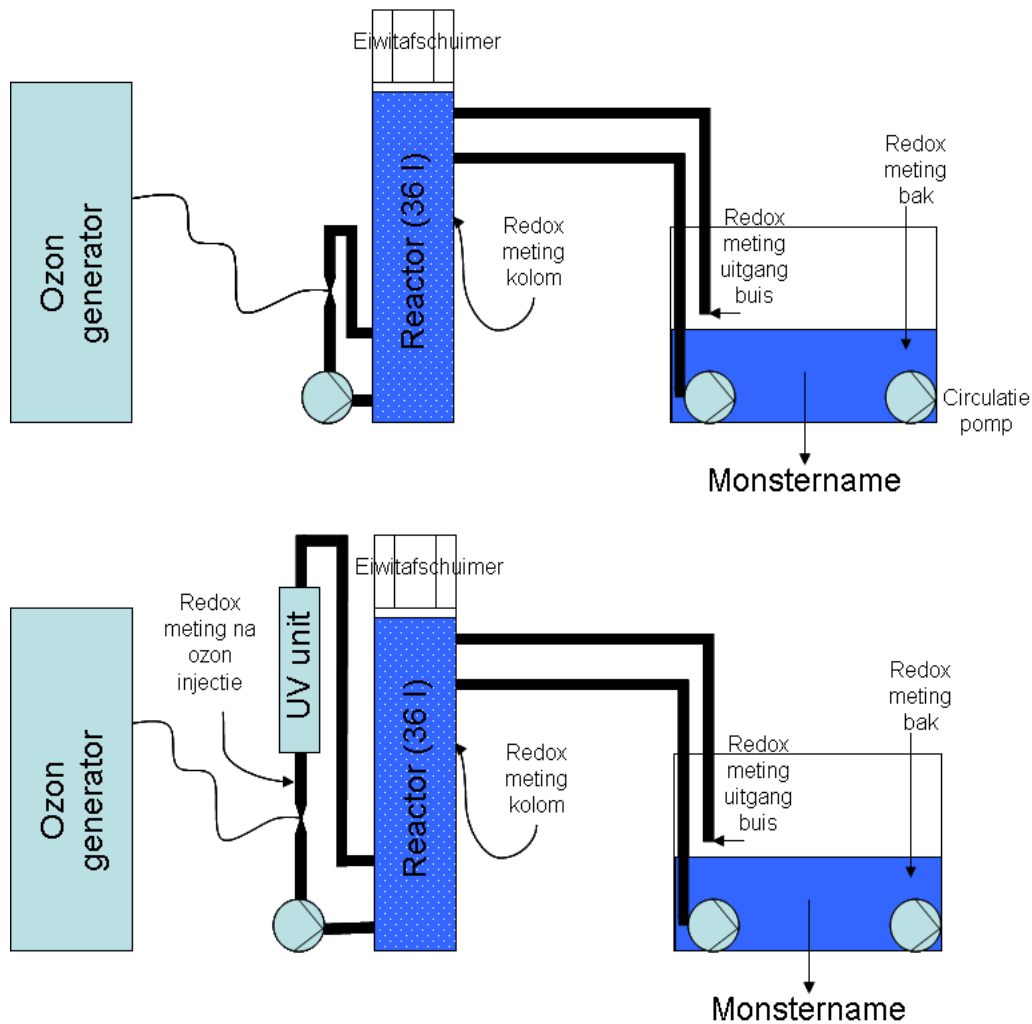
Een ander aspect dat niet veel behandeld wordt in de literatuur is het combineren van methoden. In een sorteerlijn is er weinig tijd om een behandeling uit te voeren om residuen versneld af te breken. Het is daarom van belang dat de methode snel werkt. Er zijn aanwijzingen dat het combineren van methoden een versnelling geeft van het afbraakproces. Daarom wordt aanbevolen:

- Probeer combinaties van methoden uit om te komen tot een snelle en effectieve manier om residuen af te breken.

3 Fase 2: Veelbelovende technieken geschikt maken

3.1 Proefopstelling

In samenwerking met het bedrijf Van Antwerpen Milieutechniek (<http://www.vambv.nl>) is een proefopstelling ontworpen om fruit te kunnen blootstellen aan ozonwater (figuur 1). Ozongas werd opgewerkt met een generator (Ozonvia, 15-20 g ozon/m³) en vermengd in water in een reactorkolom. De reactorkolom diende ervoor om het oplossen van ozon in water zo optimaal mogelijk te laten verlopen. Het ozonverrijkte water uit de reactorkolom kon eventueel langs een UV-C lamp (TMC, 110 watt UVC) geleid worden om zo hydroxylradicalen op te wekken (Figuur 1b). Deze hydroxylradicalen zijn nog reactiever dan ozon en zouden daarom meer gewasbeschermingsmiddelen af kunnen breken. Vanuit de reactorkolom werd het ozonwater in het buffervat gepompt. In het buffervat zorgde een pomp voor de menging van ozon water. Op deze manier was de concentratie ozon zo uniform mogelijk. Om een beeld te krijgen van de ozonconcentraties werd op verschillende plekken de redoxpotentiaal gemeten.



Figuur 1 Opstelling Ozonbehandeling zonder UV (a; boven) en met UV unit (b; onder).

3.1.1 Redoxmeting

Met de redoxpotential wordt de verhouding uitgedrukt tussen zogenaamde reducerende en oxiderende effecten. Simpel gesteld kan gezegd worden dat een hoog zuurstofgehalte samengaat met een hoge redoxpotential. De redox-potential (rH) wordt officieel uitgedrukt op een schaal die loopt van 0 tot 42, waarbij het neutrale punt bij 21 ligt. De meters die binnen dit project zijn gebruikt, drukken de redoxpotential uit in millivolt (mV). Deze praktische meeteenheid (gemeten met een speciale elektrode) is gebaseerd op het verschijnsel dat een bepaalde elektronenstroom in water te meten is. Hoe hoger deze meting uitvalt, des te hoger is de oxiderende werking.

De posities waar de redoxpotential werd bepaald zijn: in de reactorkolom, in het eind van de buis van de reactor naar het buffervat en in het buffervat.

3.2 Afbraak van gewasbeschermingsmiddelen in water

Op basis van de literatuurstudie is geconcludeerd dat waterstofperoxide, ozon en UV-C in staat zijn om residuen van gewasbeschermingsmiddelen versneld af te breken. Het voordeel van ozon ten opzichte van waterstofperoxide is dat deze een hoger oxiderend vermogen heeft. Dit houdt in dat er in potentie meer gewasbeschermingsmiddelen afgebroken kunnen worden. Het combineren van ozon met UV-C resulteert in de vorming van hydroxylradicalen die een nog groter oxiderend vermogen hebben dan ozon alleen. Vanuit de literatuur is niet duidelijk geworden of de gewasbeschermingsmiddelen die belangrijk zijn in de Nederlandse fruitteelt ook afgebroken worden. Als proof-of-principle werd daarom eerst gekeken of ozon en ozon+UV-C, residuen in oplossing aanzienlijk kunnen afbreken voordat er naar afbraak op vruchtniveau gekeken zal worden.

3.2.1 Materiaal en methoden

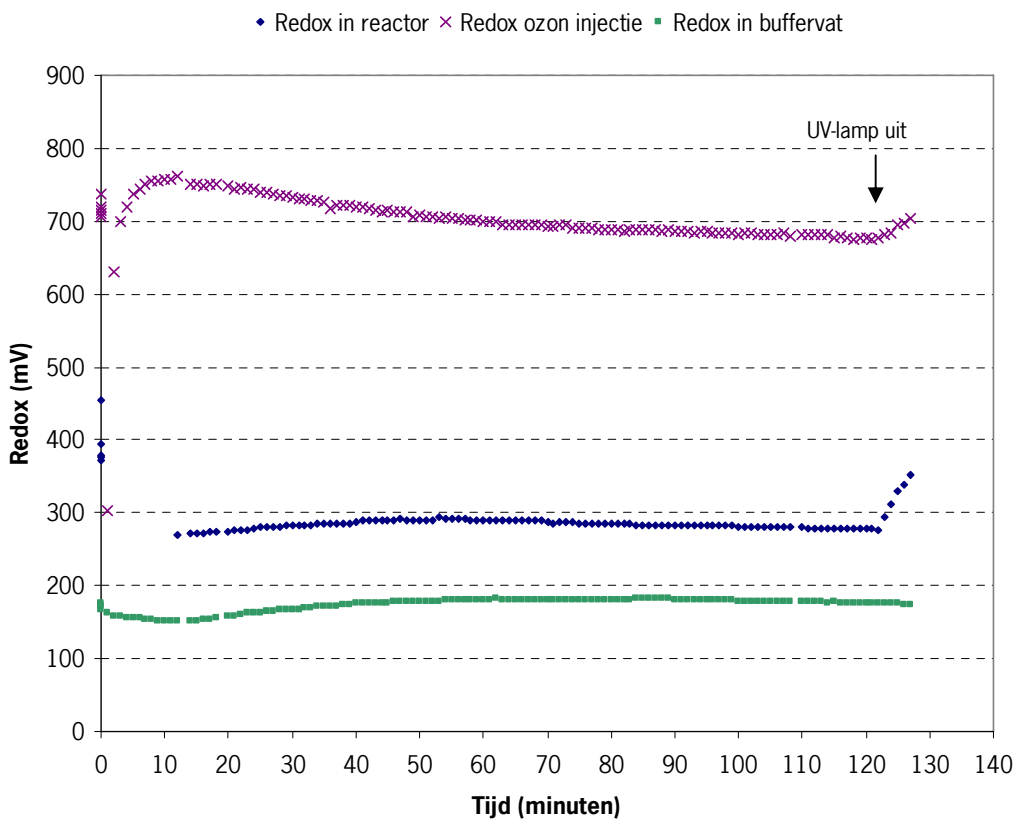
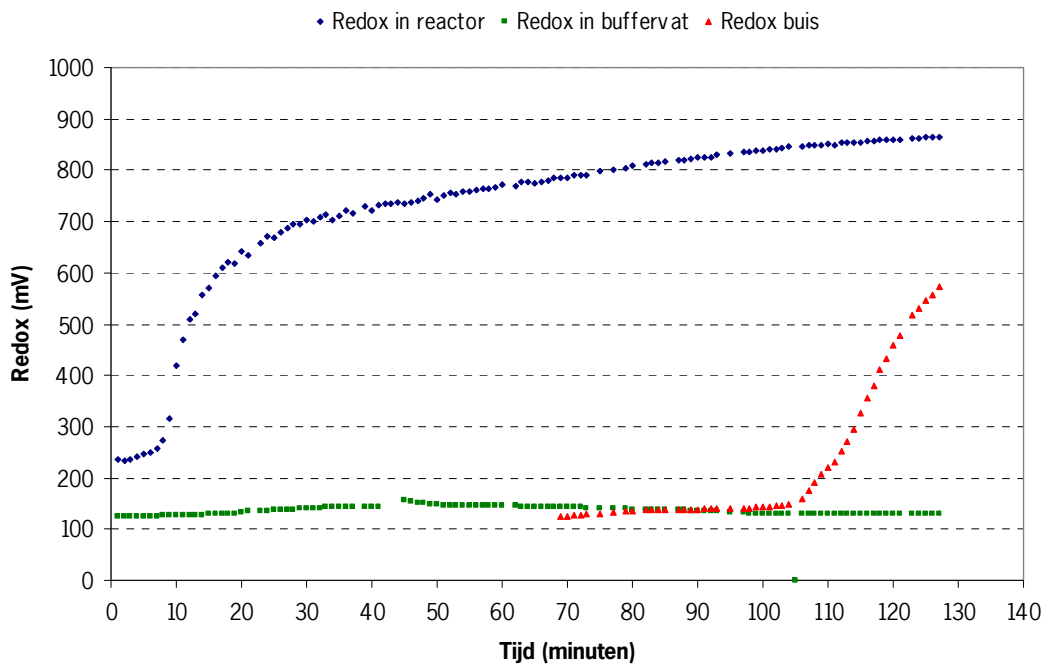
Aan schoon water (300 l) werden hoge doseringen gewasbeschermingsmiddelen toegevoegd (1 mg/l). Deze hoge dosering is gekozen, om gedurende langere tijd de afbraak te kunnen monitoren zonder tegen de detectiegrens van de diverse gewasbeschermingsmiddelen aan te lopen. Nadat deze oplossing was geroerd, werd het water verdeeld over 2 bakken. 150 liter werd behandeld met alleen ozon en 150 liter met ozon en UV-C. De gewasbeschermingsmiddelen die werden onderzocht waren: boscalid (Bellis, BASF), bupirimate (Nimrod, Mabeno), captan (Merpan, Mabeno), cyprodinil (Switch, Syngenta), dithianon (Delan DF, BASF), fenoxycarb (Insegar, Syngenta), fludioxonil (Switch, Syngenta), indoxacarb (Steward, DuPont), methoxyfenozide (Runner, Bayer), pirimicarb (Pirimor, Syngenta), pyraclostrobin (Bellis, BASF) en trifloxystrobin (Flint, Bayer).

Het water met de gewasbeschermingsmiddelen werd gepompt (debiet 360 l/h) vanuit het buffervat (150 l) en in de reactorkolom in contact gebracht met ozon (15-20 g/uur). In het experiment met ozon+UV-C werd het water aansluitend door een UV-C-unit geleid. Er werden op de volgende momenten watermonsters genomen: 0, 5, 10, 15, 30, 60, 90 en 120 minuten. De bemonstering werd vanuit het buffervat gedaan. Om variatie te voorkomen werd 1 liter water bemonsterd. Er werd per tijdstip 2 watermonsters genomen, elk van 1 liter. Één was voor captan en de andere was voor de andere gewasbeschermingsmiddelen. Het watermonster voor captan werd aangezuurd met 5 ml azijnzuur (Fisher Chemicals, >99%). Dit was nodig omdat captan onder zure omstandigheden niet uiteen valt en daarom alleen meetbaar is onder zure omstandigheden. Deze watermonsters werden geanalyseerd door het Grond-, Gewas- en Milieulaboratorium "Zeeuws-Vlaanderen" B.V. te Graauw.

Voor de statistische analyse werd gebruik gemaakt van GenStat Release 12.1. Om de behandelingen te toetsen werd gebruik gemaakt van de procedure Fspecial (van J.C.M. Withagen). Met deze procedure kan gekeken worden of de start- of eindwaarde of de reactiesnelheid verschillend zijn tussen de behandelingen. Het verschil in reactiesnelheid is van belang voor dit experiment.

3.2.2 Resultaten en discussie

In figuur 2a en b zijn de redoxmetingen weergegeven van de twee behandelingsmethoden gedurende het experiment.



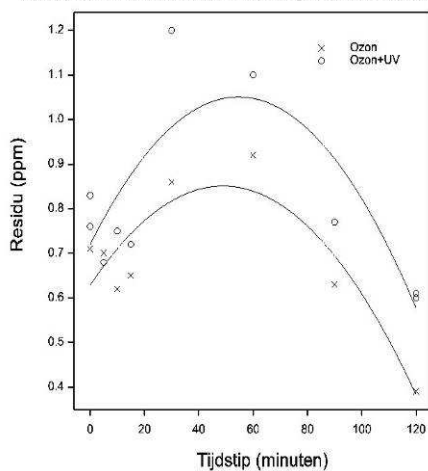
Figuur 2 Redoxmetingen van de proef met ozon (a) en met ozon + UV (b) gedurende het experiment

In het geval van de ozonbehandeling liep het redoxpotentiaal in de reactor (figuur 2a) snel op omdat daar de ozon werd ingebracht. Daarna liep het water via een buis in de bak. Gedurende dat traject reageerde ozon met de gewasbeschermingsmiddelen. Vandaar dat het redoxpotentiaal gemeten in de buis en de bak, laag bleef.

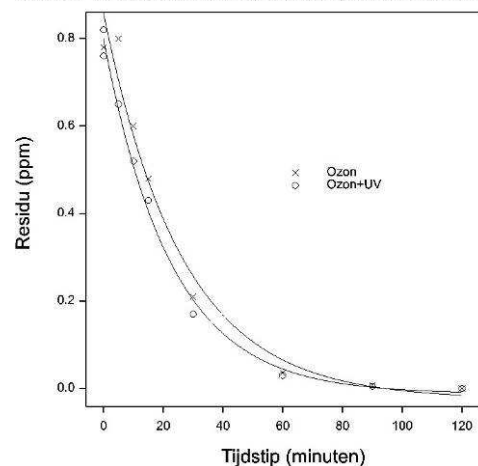
Na 105 minuten was er dermate veel residu uit het water verdwenen dat niet al het ozon uitgereageerd was en het redoxpotentiaal opbouwde in de buis. Zodra dit echter weer in de bak kwam, reageerde het weer met het nog aanwezig residu van de diverse gewasbeschermingsmiddelen. Het zou in de lijn van de verwachting zijn geweest dat op een gegeven moment het redoxpotentiaal in de bak ook zou toenemen als het meeste residu verwijderd was. Dit is in andere kleinschalige experimenten ook aangetoond (niet weergegeven). In het geval van het experiment met ozon en UV reageerde ozon met UV tot hydroxylradicalen (OH^*). Deze hydroxylradicalen zijn niet te meten door middel van redoxpotentiaalbepalingen. Als deze reactie goed verliep moest het redoxpotentiaal voor de UVlamp en net na de injectie van ozon hoog liggen. Wanneer het ozonverrijkte water langs de UVlamp stroomde werd het ozon afgebroken tot hydroxylradicalen. Na de UVlamp moest de redox laag liggen als de reactie goed verliep. Zoals in figuur 2b is te zien, was de redoxpotentiaal hoog voor de UVlamp en erna laag. De reactie was dus goed verlopen. Na het experiment werd de UVlamp uitgeschakeld en liep de redoxpotentiaal meteen omhoog. De redoxpotentiaal in de reactor lag wel iets hoger dan in het buffervat. Dit zou kunnen door het gebruik van een andere electrode of dat er na de UVlamp nog een lage concentratie ozon aanwezig was.

In figuur 3 is de afbraak van de onderzochte gewasbeschermingsmiddelen weergegeven. Bij alle gewasbeschermingsmiddelen werd na 2 uur een afname gevonden bij zowel de behandeling met ozon als bij de combinatie ozon en UV-C.

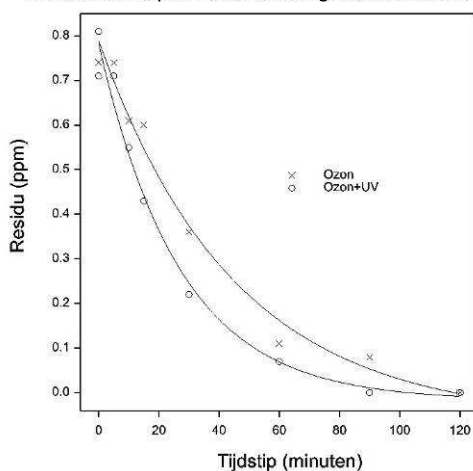
Afbraak van boscalid na behandeling met ozon of ozon + UV



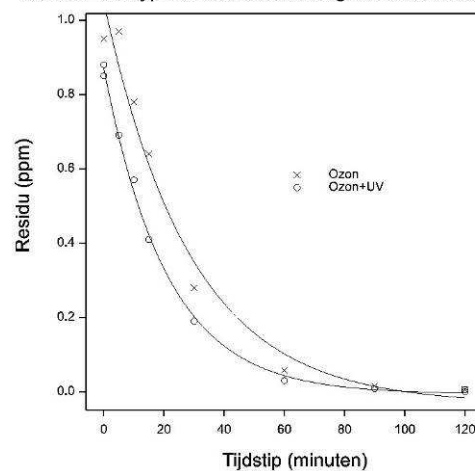
Afbraak van bupirimate na behandeling met ozon of ozon + UV



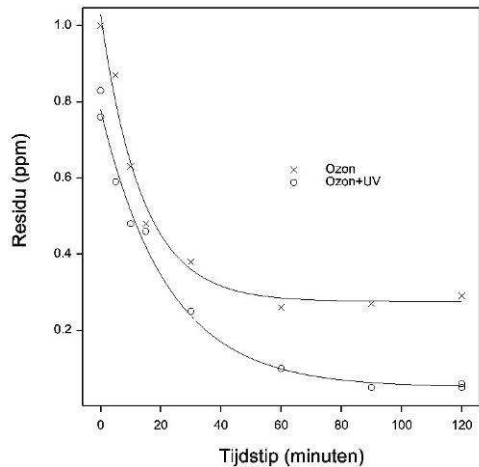
Afbraak van captan na behandeling met ozon of ozon + UV



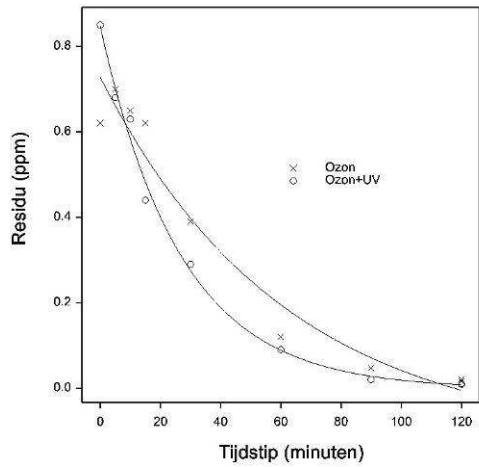
Afbraak van cyprodinil na behandeling met ozon of ozon + UV



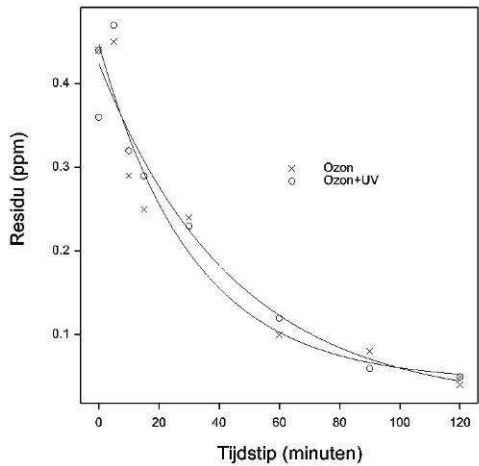
Afbraak van dithianon na behandeling met ozon of ozon + UV



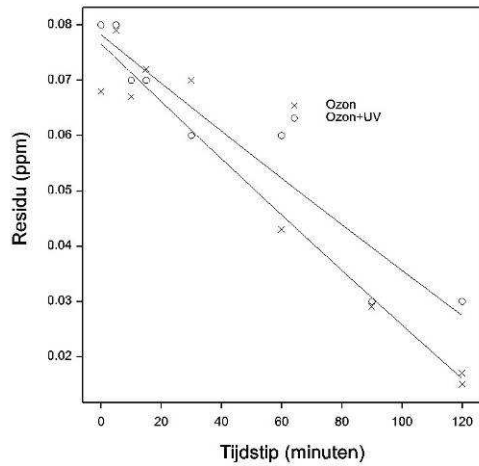
Afbraak van fenoxycarb na behandeling met ozon of ozon + UV



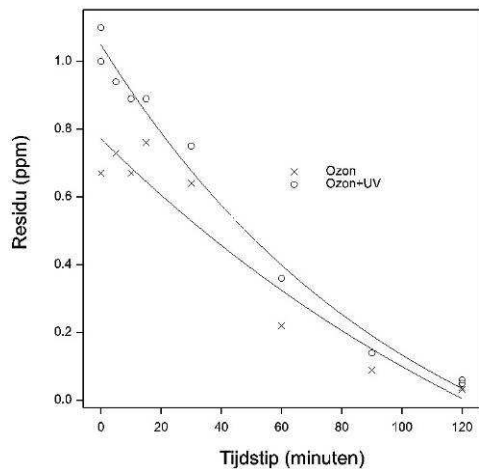
Afbraak van fludioxonil na behandeling met ozon of ozon + UV



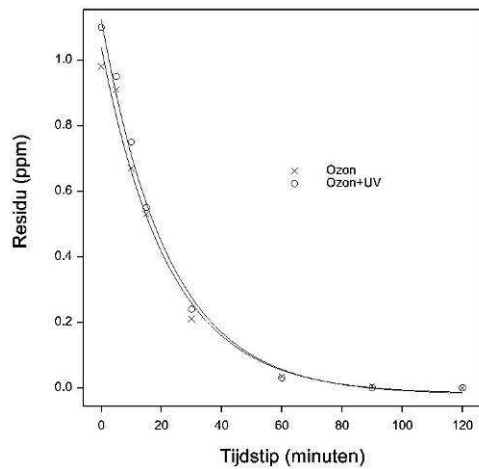
Afbraak van indoxarab na behandeling met ozon of ozon + UV



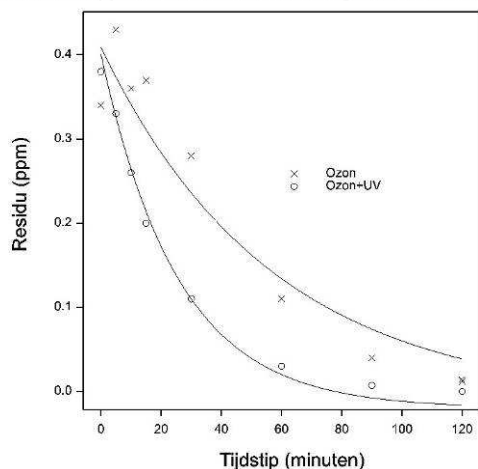
Afbraak van methoxyfenozide na behandeling met ozon of ozon + UV



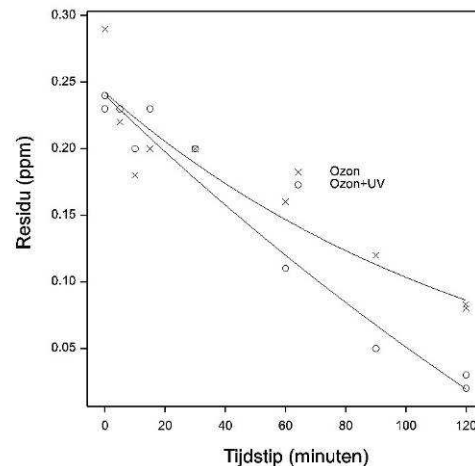
Afbraak van pirimicarb na behandeling met ozon of ozon + UV



Afbraak van pyraclostrobin na behandeling met ozon of ozon met UV



Afbraak van trifloxystrobin na behandeling met ozon en ozon + UV



Figuur 3 Versnelde afbraak van de getoetste gewasbeschermingsmiddelen onder invloed van ozon of ozon met UV-C.

De gewasbeschermingsmiddelen buperimate, captan, cyprodinil, pirimicarb en pyraclostrobine werden snel afgebroken en werden na 2 uur niet of nauwelijks meer gevonden. Boscalid werd het slechts afgebroken. Bij boscalid werd zelfs eerst een lichte toename gevonden in de tijd en daarna pas een afname. In en ander experiment (niet weergegeven) werd dit verschijnsel ook gevonden. De verschillende gewasbeschermingsmiddelen werden als mengsel behandeld. Mogelijk breken andere werkzame stoffen af in boscalid waardoor er daardoor meer boscalid wordt gevonden dan bij de start van het experiment. In tabel 1 staat bij welke gewasbeschermingsmiddelen betrouwbare verschillen aangetoond zijn in reactiesnelheid tussen de verschillende behandelingen en welke methode het snelst was. Er kon geen verbetering van de toevoeging van UV-C aangetoond worden behalve bij captan, pyraclostrobin en fenoxycarb. In het geval van dithianon was de behandeling met alleen ozon significant beter. In de figuur lijkt de behandeling Ozon + UV beter te werken. Dit komt doordat deze behandeling op een lager residu niveau startte en ook eindigde ten opzichte van de behandeling Ozon. De snelheid waarmee het residu vervolgens werd afgebroken was echter lager. In de meeste gevallen leverde de toevoeging met UV-C niet een verbeterde afbraak van gewasbeschermingsmiddelen. Ozon alleen was sterk genoeg om deze gewasbeschermingsmiddelen af te breken.

Tabel 1: Overzicht van welke methode het meest effectief was bij welk gewasbeschermingsmiddel

| Middel | Actieve stoffen | P-waarde reactiesnelheid | Methode snelst |
|---------|-----------------|--------------------------|----------------|
| Merpan | captan | 0,028 | Ozon + UV |
| Delan | dithianon | 0,012 | Ozon |
| Switch | fludioxonil | 0,468 | Geen |
| Switch | cyprodinil | 0,084 | Geen |
| Bellis | boscalid | n.b.* | n.b.* |
| Bellis | pyraclostrobin | 0,002 | Ozon +UV |
| Flint | trifloxystrobin | 0,717 | Geen |
| Pirimor | pirimicarb | 0,961 | Geen |
| Steward | indoxacarb | 1,000 | Geen |
| Insegar | fenoxycarb | 0,010 | Ozon + UV |
| Nimrod | bupirimaat | 0,390 | Geen |
| Runner | methoxyfenozide | 0,564 | Geen |

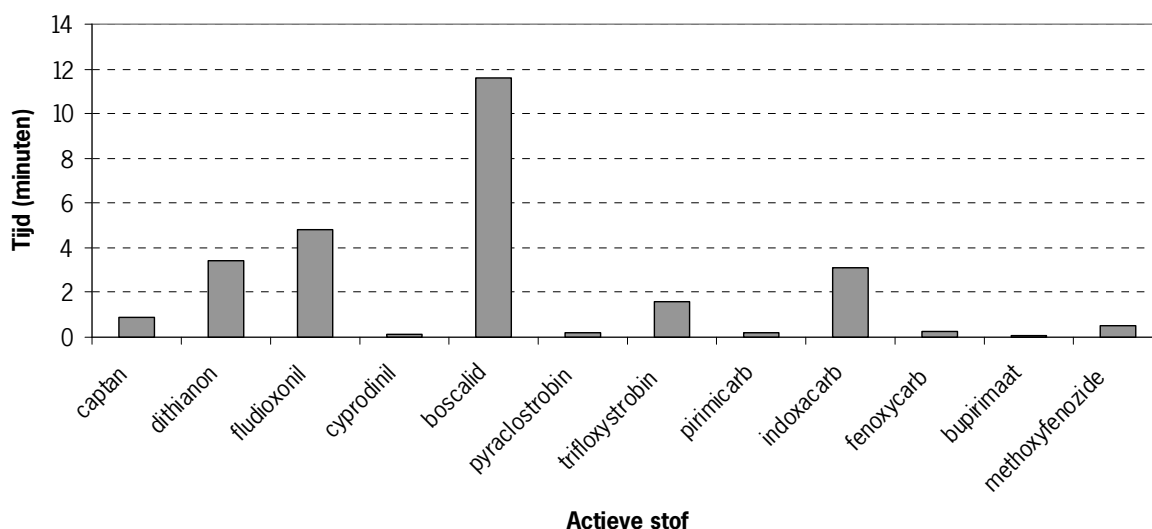
* n.b.= niet bepaald; Boscalid gaf een zodanige afwijkend reactieverloop dat deze niet is meegenomen in de vergelijking.

Zoals uit dit experiment blijkt, worden niet alle residuen binnen 2 uur tot nul gereduceerd. Uiteindelijk is de opzet om fruit slechts enkele minuten te hoeven behandelen. In eerste instantie lijkt dit onmogelijk.

Maar in dit experiment werd er 150 l water behandeld. Als er met dezelfde ozon intensiteit een kleinere hoeveelheid water zou zijn behandeld dan is het wel mogelijk om in korte tijd het residu te verwijderen. Als voorbeeld is er gekeken hoe lang het zou duren om met deze reactiesnelheid een kilo fruit met residuen ter hoogte van de MRL waarde te reinigen (zie tabel 2 voor de MRL waarden). Zoals duidelijk in figuur 4 is te zien, kunnen de meeste gewasbeschermingsmiddelen binnen enkele minuten worden afgebroken. In potentie is het mogelijk om binnen enkele minuten een sterke afname te realiseren. Dit is echter een puur theoretische benadering omdat ozon mogelijk gedeeltelijk reageert met de vrucht, waardoor die ozon verloren gaat voor de residuafbraak. Hierdoor zou de reactietijd verlengd worden.

Tabel 2: De getoetste gewasbeschermingsmiddelen met de actieve stoffen en de MRL waarden

| Middel | Actieve stoffen | MRL (ppm) |
|---------|------------------|-----------|
| Merpan | captan | 3 |
| Delan | dithianon | 3 |
| Switch | fludioxonil | 5 |
| Switch | cyprodinil | 1 |
| Bellis | boscalid | 2 |
| Bellis | pyraclostrobin | 0,3 |
| Flint | trifloxystrobin | 0,5 |
| Pirimor | pirimicarb | 2 |
| Steward | indoxacarb | 0,5 |
| Insegar | fenoxycarb | 1 |
| Nimrod | bupirimaat | 0,2 |
| Runner | methoxyfenoziide | 2 |



Figuur 4 Benodigde tijd om residuen van de weergegeven gewasbeschermingsmiddelen ter hoogte van de MRL te verwijderen.

3.2.2.1 Conclusies

- Alle gewasbeschermingsmiddelen zijn af te breken, boscalid is de moeilijkste stof.
- Omdat de toevoeging van UV-C voor de meeste geen aantoonbare verbetering geeft, zal in vervolg proeven alleen met ozon gewerkt worden. Mogelijk kan de toevoeging van UV-C aan ozon nog gebruikt worden bij de reiniging van sorteerwater als daar stoffen naar voren komen die niet af te breken zijn met ozon en die niet zijn meegenomen in dit onderzoek.
- In potentie is het mogelijk residuen in korte tijd af te breken van het fruit.

3.3 Afbraak van residu op vruchten

3.3.1 Mogelijke schade van ozon op vruchten

Er werd gekozen om verder te gaan met de behandeling van fruit met ozon. Daarvoor was van het belang om te weten of het behandelen met ozon tot schade zou leiden. Daarom werd er een proef gedaan met Elstar, Jonagold en Conference om te kijken of er schade zou optreden bij een redoxwaarde van 400 of 900 mV na een contacttijd van 0, 1, 5, 15 en 30 minuten. Daarbij werd de testopstelling gebruikt zoals die is weergegeven in figuur 1a. Er werden 10 vruchten per keer behandeld. Na 8 dagen werd bepaald of er schade was op de vruchten. Vruchten werden in klassen verdeeld van 1 (geen schade) tot en met 5 (veel schade). Er kon echter geen schade geconstateerd worden op de vruchten (foto's 1 en 2). Alle vruchten met uitzondering van 2 rotte vruchten vielen in klasse 1.

Geconcludeerd werd dat de toepassing van een hoge dosering met ozon geen schade geeft aan het fruit.



Foto 1: Elstar 0 minuten behandeld met ozon



Foto 2: Elstar 30 minuten behandeld met ozon (redox 900)

3.3.2 Behandeling vruchten met ozon via spuitdoppen

Nu is gebleken dat de belangrijkste gewasbeschermingsmiddelen in de fruitteelt af te breken zijn en fruit geen schade ondervindt van ozon, werd de stap naar het verwijderen van residu op fruit gemaakt. Er werd gekozen voor een behandeling van fruit met spuitdoppen. Het fruit werd op een transportbaan gebracht en rolde onder de sproeikoppen door om een volledige bedekking te creëren. In het sorteerproces zou dit na het dompelbad kunnen worden geïntegreerd. Om het goed te kunnen integreren, zal de behandelingstijd kort moeten zijn. Er zal daarom gestreefd worden naar een contacttijd van 3 minuten.

Een andere aanpak zou zijn om de ozonbehandeling in het dompelbad uit te voeren. Het nadeel daarvan is dat er veel verontreinigingen (rottend fruit, gronddeeltjes aan de voorraadbakken) in het dompelbad aanwezig zijn die ozon consumeren voordat het residu afgebroken wordt. Daardoor wordt het proces niet stuurbaar. Een ander nadeel is dat appels drijven en mogelijk onvoldoende draaien waardoor delen van de vrucht niet behandeld worden met ozon.

3.3.2.1 Materiaal en methoden

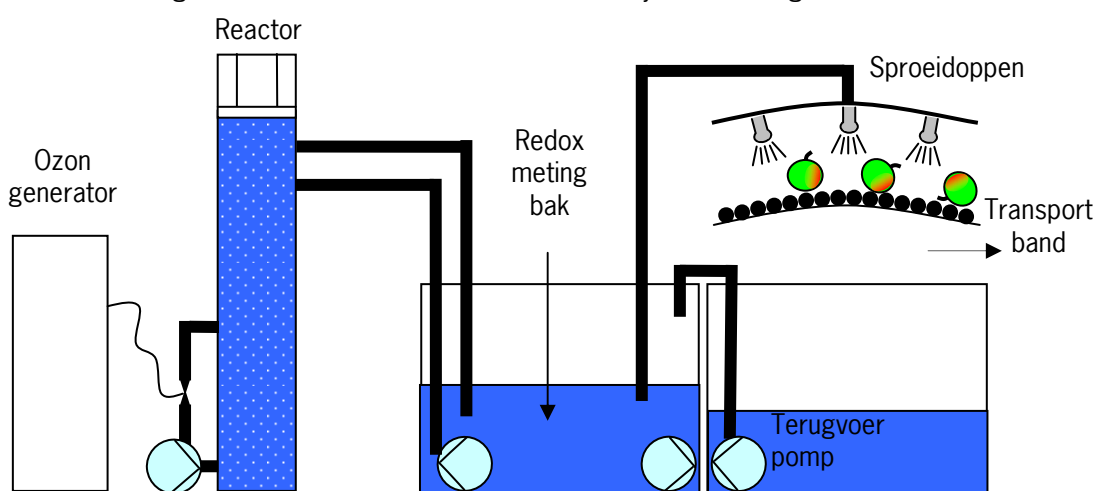
De testopstelling die gebruikt werd in het vorige experiment, werd uitgebreid met een transportband waarop het fruit (appels of peren) via omwentelingen getransporteerd kan worden. Boven de transportband zijn 3 spuitdoppen geplaatst om besproeiing met ozon verrijkt (redox 900) water mogelijk te maken (figuur 5). Met redoxmetingen in de voorraad bak werd gecontroleerd of het redoxpotentiaal van het water op 900 bleef.

De gewasbeschermingsmiddelen die werden onderzocht waren: boscalid (Bellis, BASF), cyprodinil (Switch, Syngenta), fludioxonil (Switch, Syngenta), pirimicarb (Pirimor, Syngenta) en pyraclostrobin (Bellis, BASF). Omdat het om een eerste test ging werden de systemische actieve stoffen (boscalid, pyraclostrobin, cyprodinil en pirimicarb) meegenomen en één niet-systemisch product (fludioxonil). Er werd gestreefd naar een concentratie van 1 ppm per kilo fruit. De gewasbeschermingsmiddelen werden aangebracht met behulp van een kleine handspuit met luchtondersteuning (Airbrush Evolution).

Deze kleine handspuit kon gevuld worden met hoeveelheden tot 4 ml. Het voordeel van dit type spuit is dat het residu egaal verdeeld wordt over de vrucht en dat het meer praktijkconform is in vergelijking met dompelen. Voor de proef werd onbehandelde Elstar genomen. Per behandeling werden 10 vruchten gebruikt. Er werd per 10 vruchten behandeld met een vaste hoeveelheid vloeistof om de variatie te beperken.

De vruchten werden met water of met ozon behandeld 0, 1, 3 of 5 minuten lang. De vruchtmonsters werden geanalyseerd door het Grond-, Gewas- en Milieulaboratorium "Zeeuws-Vlaanderen" B.V. te Graauw via GC-MS (Gas chromatography-mass spectrometry) en LC-MS (Liquid chromatography-mass spectrometry).

Voor de statistische analyse werd gebruik gemaakt van GenStat Release 12.1. Om de behandelingen te toetsen werd gebruik gemaakt van de procedure Fspecial (van J.C.M. Withagen). Met deze procedure kan gekeken worden of de start- of eindwaarde of de reactiesnelheid verschillend zijn tussen de behandelingen. Voor de actieve stoffen cyprodinil, pirimicarb en pyraclostrobin kon deze statistische analyse niet worden gedaan om dat er geen verschil in hoeveelheid residu in de tijd werd waargenomen.

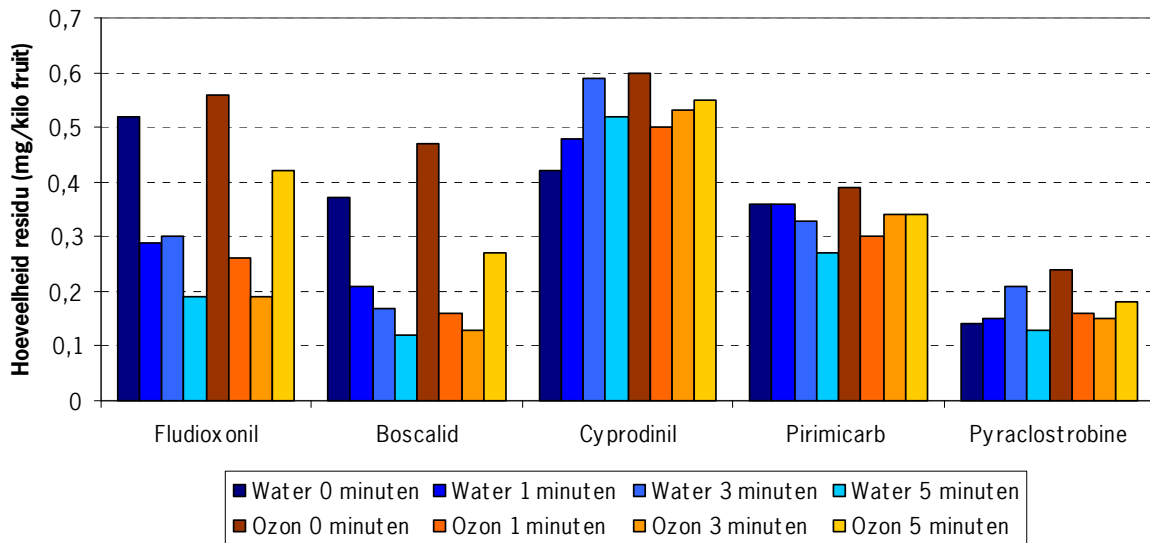


Figuur 5 Opstelling ozonbehandeling van fruit met spuitdoppen.

3.3.2.2 Resultaten en discussie

In figuur 6 zijn de residuhoeveelheden van de verschillende gewasbeschermingsmiddelen weergegeven na de water- of ozonbehandeling. Voor de gewasbeschermingsmiddelen fludioxonil en boscalid was er een afname ten opzichte van de controle behandeling (0 minuten). Er werd echter geen verschil gevonden tussen de water- en de ozonbehandeling (Pwaarde (overschrijdingskans): 0,996 (fludioxonil); 0,458 (boscalid)). Bij de andere gewasbeschermingsmiddelen werd geen verschil waargenomen. Het zou kunnen dat de appels niet continu in contact waren met ozon. Mogelijk dat er meer spuitdoppen nodig zijn. De appels worden wel goed nat maar het zou kunnen dat de contacttijd te kort was waardoor ozon niet goed kan reageren met het appeloppervlak. Het is dus onduidelijk of ozon niet werkt of dat de toepassingstechniek niet werkt.

Hoeveelheid residu na behandeling met water of ozon



Figuur 6 Concentratie middel op appels na een water of een ozonbehandeling van 1, 3 en 5 minuten over een loopband.

3.3.2.3 Conclusie

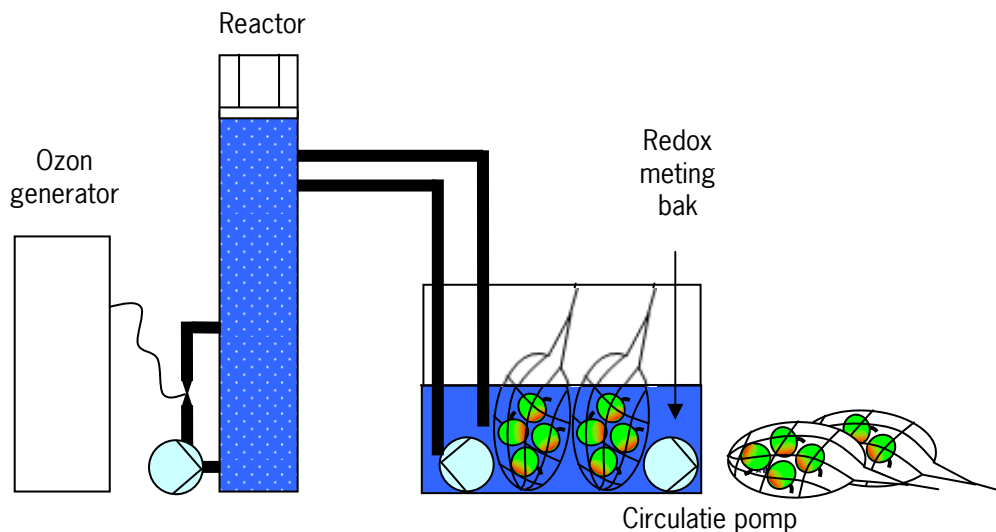
- De behandeling met ozon door middel van sproeien gaf geen betrouwbaar verschil in de hoeveelheid residu in vergelijking met de watercontrole.

3.3.3 Behandeling vruchten met ozon via dompeling

Om te onderzoeken of ozon, residuen op fruit kan verwijderen, werd een pilotproef uitgevoerd waarbij het fruit gedurende de hele proef goed in contact was met ozon. In plaats van fruit over een loopband te verplaatsen werd de ozonbehandeling via een dompeling uitgevoerd. Ozonbehandelingen van maximaal 30 minuten werden toegepast.

3.3.3.1 Materiaal en methoden

Als testopstelling werd dezelfde gebruikt als in figuur 1a is weergegeven. De dompeling vond plaats in het buffervat waar schoon water was verrijkt met ozon tot een redoxwaarde van 900 (figuur 7). Een pomp zorgde voor goede menging in het buffervat. Het fruit werd via verzwaarde aardappelnetten in het ozonverrijkte water gehangen terwijl de controlegroep in gewoon water gehangen werd.



Figuur 7 Testopstelling dompelend fruit in ozon verrijkt water

De gewasbeschermingsmiddelen die werden onderzocht waren: boscalid (Bellis, BASF), bupirimate (Nimrod, Mabeno), cyprodinil (Switch, Syngenta), dithianon (Delan DF, BASF), fenoxycarb (Insegar, Syngenta),



Foto 3: Bespuiting met airbrush

indoxacarb (Steward, DuPont), methoxyfenozide (Runner, Bayer), pirimicarb (Pirimor, Syngenta), pyraclostrobin (Bellis, BASF) en trifloxystrobin (Flint, Bayer). Voor de proef werden onbehandelde Elstar en Conference genomen. Er werd gestreefd naar een concentratie van 0,5-1 ppm per kilo fruit. De gewasbeschermingsmiddelen werden als mengsel aangebracht op het fruit met behulp van een kleine handsprit met luchtondersteuning (Airbrush Evolution). Deze kleine handsprit kon gevuld worden met hoeveelheden tot 4 ml. Eerst werd één zijde bespoten en als het oppervlak droog was, werd het fruit omgedraaid om de andere zijde te behandelen. Het voordeel van dit type spuit is dat het residu egaal verdeeld wordt over de vrucht en dat het meer praktijkconform is in vergelijking met dompelen (foto 3). Per behandeling werden er 10 vruchten gebruikt. De bespuiting werd een week voor behandeling met water of ozon uitgevoerd. Op deze manier is er nog tijd dat de gewasbeschermingsmiddelen in de vrucht kunnen trekken. De vruchten werden met water (0, 3, 5 minuten) of met ozon (0, 3, 5, 10 en 30 minuten) behandeld. Bij ozon werden 2 extreme waarden meegenomen. Als er bij deze extreme tijden geen werking van ozon zou worden gevonden dan moet er voor andere technieken gekozen worden om het residu te

verminderen. De vruchtmonsters werden geanalyseerd door het Grond-, Gewas- en Milieulaboratorium "Zeeuws-Vlaanderen" B.V. te Graauw door middel van LC-MS (Liquid chromatography-mass spectrometry). De proef werd in enkelvoud gedaan om kosten te besparen waardoor er geen statistiek op gedaan kon worden.

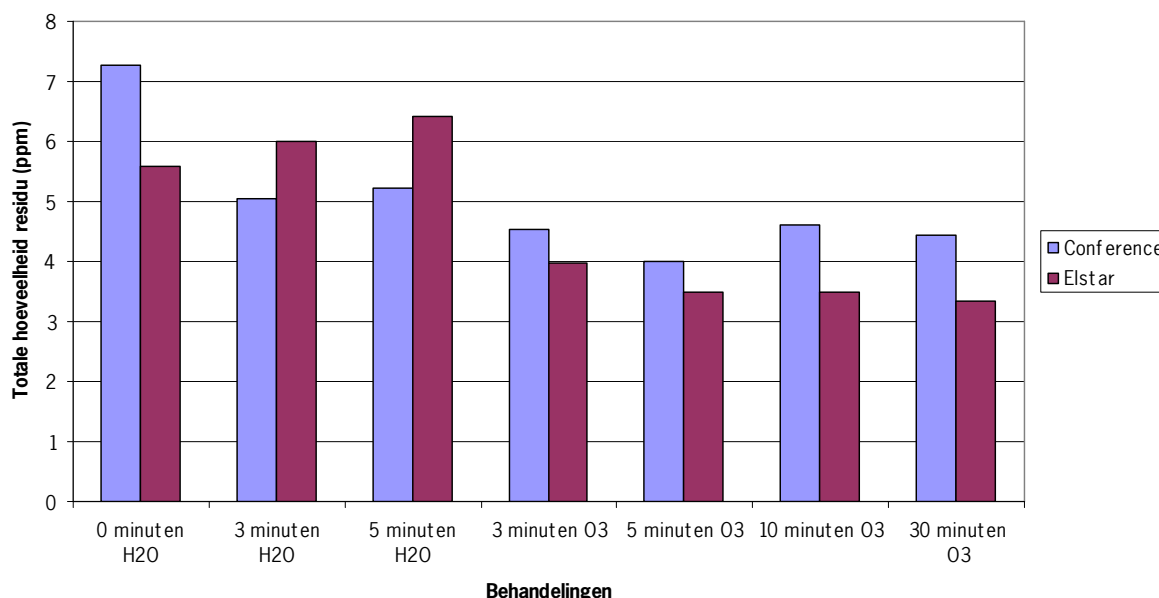
3.3.3.2 Resultaten en discussie

Deze pilotproef was om een eerste indicatie te geven of ozon echt een effect kon geven op vermindering van de hoeveelheid residu op fruit. In figuur 8 zijn de residugehalten op Elstar en Conference gepresenteerd. Bij Conference was een afname gevonden ten opzichte van de onbehandelde vruchten. Het grootste effect was echter het gevolg van het spoelen in water. De behandeling met ozon verminderde weliswaar de hoeveelheid residu maar dat was slechts beperkt. Het extra lang ozoniseren gaf ook geen sterke reductie. Bij Elstar was de afname van de hoeveelheid residu als gevolg van de wasstap niet aanwezig. Bij de behandeling met ozon was er wel een afname. Die afname was onafhankelijk van de behandelduur.

3.3.3.3 Conclusies

Omdat er geen statistiek is gebruikt, kunnen geen harde conclusies getrokken worden maar het effect van ozon was te beperkt om in maximaal 5 minuten voldoende residu te verwijderen. Het eventueel verlengen van de ozonbehandeling leek zowel op Conference als op Elstar geen verbetering te geven. De hoeveelheid residu op de vruchten was wel het laagst bij de behandelingen met ozon.

De totale hoeveelheid residu na behandeling met water of ozon op Elstar en Conference



Figuur 8 De totale hoeveelheid residu na behandeling met water of ozon op verschillende tijdstippen op Elstar en Conference

3.3.4 Behandeling vruchten met ozon via dompeling in combinatie met zeep

In de literatuur is aangetoond dat het gebruik van zeep een effect heeft op afname van residu op vruchten. Om een grotere hoeveelheid residuen te verwijderen zou het wassen met zeep getoetst kunnen worden gecombineerd met ozon. Een zeep heeft twee eigenschappen namelijk oppervlaktespanningverlagend en vetoplossend. Zepen zouden de waslaag af kunnen breken waardoor gewasbeschermingsmiddelen van de vrucht gewassen worden of een zeep zou de oppervlaktespanning verlagen waardoor de in de waslaag getrokken residuen meer toegankelijker worden voor het water en ozon. Er daarom is gekozen voor een reinigingsmiddel en een uitvloeier om waslaag te behandelen. Voor de eerste stof werd het meest eenvoudig te verkrijgen product namelijk Dreft genomen. De tweede stof, Agral Gold is een uitvloeier (oppervlaktespanning verlager) die veelvuldig in de fruitteelt gebruikt wordt.

3.3.4.1 Materiaal en methoden

Voor de behandeling met ozon werd de testopstelling gebruikt als in figuur 1a en figuur 7 is weergegeven. Het water in het buffervat werd verrijkt met ozon tot een redoxwaarde van 900. Een pomp zorgde voor goede menging in het buffervat. Het fruit werd via verzwaarde aardappelnetten in het ozonverrijkte water gehangen terwijl de controlegroep in gewoon water gehangen werd.

De zeepbehandeling is op 2 manieren uitgevoerd:

- De vruchten werden 5 minuten behandeld met een zeepoplossing, met water afgespoeld en 30 minuten in ozonverrijkt water gedompeld (Dreft 0,1%; Agral gold 0,01%).

- De vruchten werden 30 minuten ondergedompeld in ozonverrijkt water waar de zeep aan toegevoegd is (Dreft 0,001%, Agral Gold 0,01%).

In eerste instantie zou de Dreft concentratie gelijk zijn voor de twee manieren. De tweede behandeling bracht echter enige complicaties met zich mee: in de reactor komt zuurstof bij de zeepoplossing waardoor er schuim opgewekt werd. Zelfs bij een concentratie van 0,001% Dreft was de schuimophoping al zo groot dat een geconcentreerdere behandeling van 0,1% gewoonweg onmogelijk was. De gewasbeschermingsmiddelen die werden onderzocht waren boscalid (Bellis, BASF), bupirimate (Nimrod, Mabeno), cyprodinil (Switch, Syngenta), dithianon (Delan DF, BASF), fenoxycarb (Insegar, Syngenta), indoxacarb (Steward, DuPont), methoxyfenozide (Runner, Bayer), pirimicarb (Pirimor, Syngenta), pyraclostrobin (Bellis, BASF) en trifloxystrobin (Flint, Bayer). Voor de proef werden onbehandelde Elstar en Conference genomen. Er werd gestreefd naar een concentratie van 0,5-1 ppm per kilo fruit. De gewasbeschermingsmiddelen werden als mengsel aangebracht op het fruit met behulp van een kleine handsprit met luchtondersteuning (Airbrush Evolution). Deze kleine handsprit kon gevuld worden met hoeveelheden tot 4 ml. Eerst werd één zijde bespoten en als het oppervlak droog was, werd het fruit omgedraaid om de andere zijde te behandelen. Per behandeling werden er 30 vruchten gebruikt. De bespuiting werd 5 dagen voor het experiment uitgevoerd. De proef werd in duplo uitgevoerd met 10 vruchten per herhaling. De andere 10 vruchten werden beoordeeld op schade na 1 week uitstalleven.

3.3.4.2 Resultaten en discussie

In figuur 9 staan de resultaten weergegeven voor Conference en Elstar. In de bijlage staan de resultaten per middel weergegeven. De behandeling waarbij de vruchten eerst behandeld werden met Dreft en vervolgens met ozon geeft voor zowel appel als peer het beste resultaat. Als gevolg van de spreiding tussen de duplo's kon dit echter net niet significant aangetoond worden voor de totale hoeveelheid residu ($P=0,063$ (=overschrijdingskans)). Bij peer werd 62% en bij Elstar 64% van de hoeveelheid residu verwijderd ten opzichte van de controle. Dit is een sterke tendens dat de combinatie Dreft met ozon een behoorlijk deel van het aanwezige residu kan verwijderen. De toepassing met alleen ozon of alleen Dreft gaf wel een verlaging ten opzichte van de controle en de watercontrole maar was minder effectief dan de behandeling waarbij de vruchten eerste waren behandeld met Dreft en daarna met ozon.

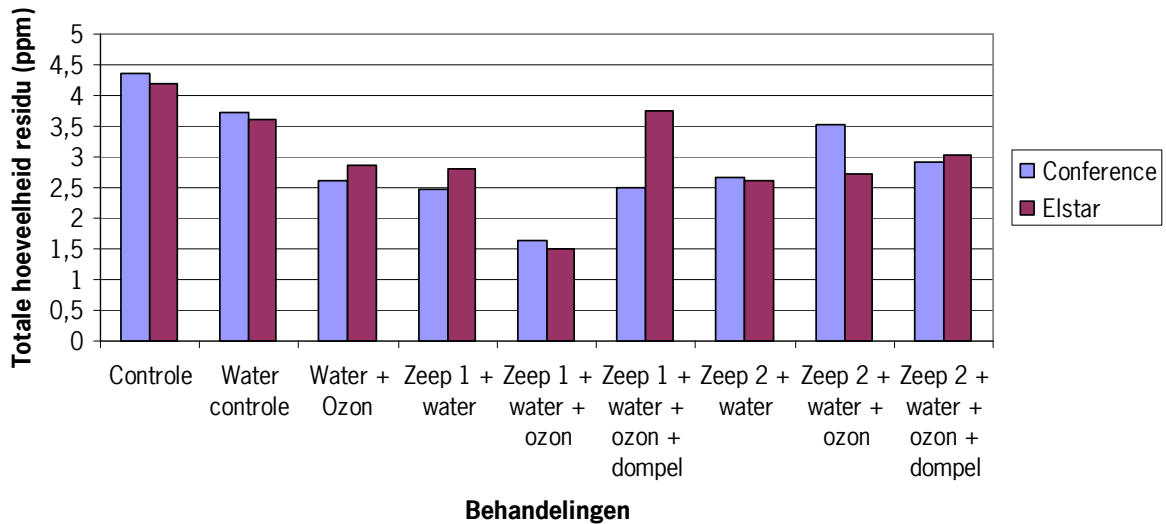
Het combineren van Dreft en ozon was niet te realiseren en kon niet goed getoetst worden als gevolg van de schuimvorming en omdat ozon reageerde met de Dreft. Vanwege deze nadelen, is een toepassing later in de praktijk niet mogelijk. Om deze reden werd dit niet meer getoetst in latere experimenten en werd verder gegaan met afzonderlijke stappen.

De toepassing met Agral Gold leverde geen toegevoegde waarde in het verminderen van de hoeveelheid residu. Het lijkt daarom waarschijnlijker dat een zeepoepassing de waslaag oplost en niet het toegankelijker maakt voor ozon om de residuen af te breken. De waslaag moet enigszins afgebroken worden om de ingetrokken gewasbeschermingsmiddelen af te spoelen en bereikbaar te maken voor ozon. De waslaag is echter ook een bescherming voor de vrucht. Als de waslaag geheel weggehaald wordt, kan dit tot problemen leiden zoals bijvoorbeeld uitdroging van de vrucht. Daarom is het noodzakelijk dat de vruchten niet te lang in een zeepbad liggen.

3.3.4.3 Conclusies

- Er is een sterke aanwijzing dat de combinatie van 5 minuten met Dreft en 30 minuten met ozon de hoeveelheid residu aanzienlijk kan verlagen op Elstar en Conference.
- Het meest waarschijnlijk is dat de waslaag deels afgebroken of deels verwijderd moet worden om tot residuverlaging te komen.

De totale hoeveelheid residu op Conference of Elstar na verschillende behandeling



Figuur 9 Afbraak van residuen d.m.v. ozonbehandeling en zeep. Zeep 1: dreft, Zeep 2: Agral Gold.

3.3.5 Mogelijke schade van zeep op vruchten

Uit de voorgaande proef is gebleken dat de waslaag door zeep opgelost moet worden waardoor ozon beter de gewasbeschermingsmiddelen kan oxideren. De waslaag geeft echter een bescherming voor de vrucht tegen uitdroging. Daarnaast zou zeep een directe schade kunnen geven aan de vrucht doordat het via lenticellen het vruchtvlees beschadigt. Een derde aspect is dat de vruchten mogelijk naar zeep gaan smaken als gevolg van de zeep behandeling. Om dit te onderzoeken werd fruit blootgesteld aan zeep (Dreft en groene zeep). Als controles werden chloor, water en onbehandelde vruchten meegenomen. De controle behandelingen chloor, water en de groene zeep behandeling werden 5 en 120 minuten gedompeld. Omdat er in de proeven met Dreft gewerkt werd, zijn daar meerdere stappen gebruikt namelijk 5, 20, 60 en 120 minuten in twee concentraties namelijk 0,1 en 0,3%. In tabel 3 zijn de verschillende behandelingen weergegeven. De proef werd uitgevoerd met Elstar en Conference. Per behandeling werden 20 vruchten genomen. Na 7 dagen uitstalleven werden de vruchten beoordeeld op schade. De manier van beoordeling van schade bij lenticellen op Elstar staat aangegeven in tabel 4. Bij Conference werd gekeken naar watervlekken. Daarbij werd dezelfde klassering gebruikt als bij Elstar maar dan voor watervlekken. Verder werd beoordeeld of er eventuele smaak- of kleurverschillen waren.

Tabel 3: Behandeling van fruit om schade als gevolg van zeep vast te stellen.

| Behandeling | Dompeling (min) | Concentratie (%) |
|-------------|-----------------|------------------|
| Chloor | 5 | 0,05 |
| Chloor | 120 | 0,05 |
| Dreft | 5 | 0,1 |
| Dreft | 20 | 0,1 |
| Dreft | 60 | 0,1 |
| Dreft | 120 | 0,1 |
| Dreft | 5 | 0,3 |
| Dreft | 20 | 0,3 |
| Dreft | 60 | 0,3 |
| Dreft | 120 | 0,3 |
| Groene zeep | 5 | 0,1 |
| Groene zeep | 120 | 0,1 |
| Onbehandeld | - | - |
| Water | 5 | - |
| Water | 120 | - |

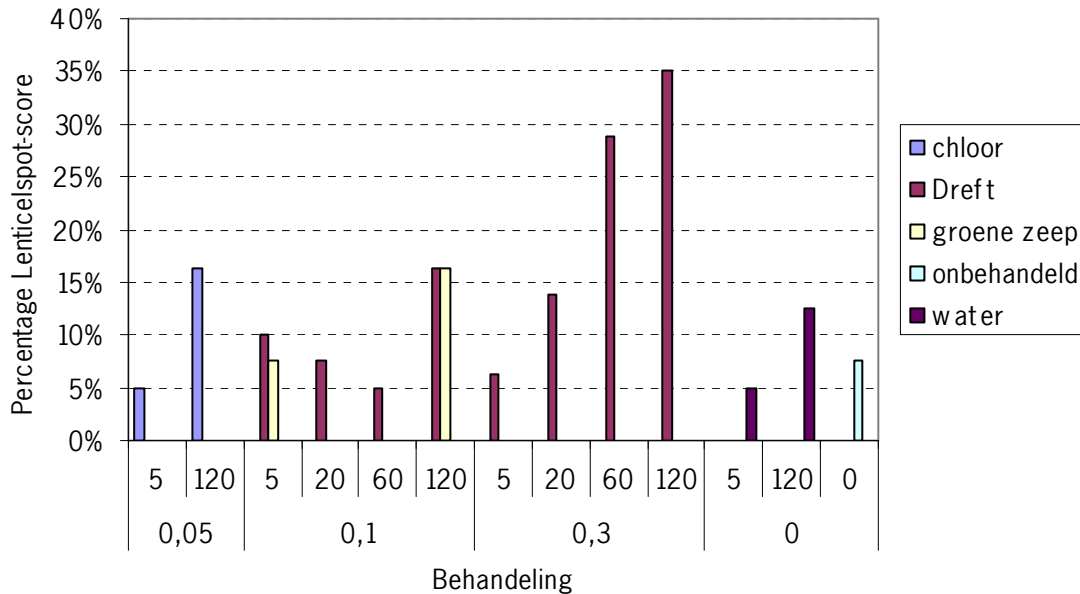
Tabel 4: Beoordeling van de Elstar op schade aan lenticellen na behandeling met zepen

| klasse | beschrijving |
|----------------------|---|
| 1 | enkele donkere lenticellen |
| 2 | aantal donkere lenticellen, maximaal plek ter grootte van 2,5 cm ² |
| 3 | max halve vruchtoppervlak |
| 4 | ernstige donkerverkleuring, deklassering |
| Lenticelspot-score % | $= 100\% * (\text{aantal vruchten klasse 1} * 1 + \text{aantal vruchten klasse 2} * 2 + \text{aantal vruchten klasse 3} * 3 + \text{aantal vruchten klasse 4} * 4) / (4 * \text{totaal aantal vruchten})$ |

3.3.5.1 Resultaten en discussie

In figuur 10 is de schade op Elstar weergegeven als gevolg van de behandeling met zeep of chloor. Zoals duidelijk is te zien, neemt de schade bij zepen en chloor toe bij een behandeling van 2 uur ten opzichte van een behandeling van 5 minuten. Dit gold echter ook voor de dompeling in water. In het geval van Dreft werd er bij de concentratie van 0,3% meer en sneller schade gevonden. Bij de toepassing van Dreft zou het beter zijn om niet boven de 60 minuten te gaan behandelen.

Schade als gevolg van zeep of chloor uitgedrukt in Lenticelspot-score op Elstar



Figuur 10 Schade als gevolg van zepen of chloor bij verschillende tijdsduren en concentraties uitgedrukt in Lenticelspot-score op Elstar

In het geval van peer werden slechts 6 peren met afwijkingen gevonden van de 300 vruchten. Terwijl er bij appel een duidelijke toename van schade werd geconstateerd als de appels langer in een zeep oplossing lagen, werd dat bij peer niet gevonden. Peer lijkt daarom beter bestand te zijn tegen een zeep behandeling dan appel.

3.3.5.2 Conclusies

- Bij langere behandelzeiten werd er meer schade gevonden. In het geval van Dref t (0,1%) kon tot 60 minuten geen verschil gevonden worden. Bij een hogere concentratie (0,3%) werd na 20 minuten al meer schade gevonden.
- Een hogere concentratie zeep leidt sneller tot schade en tot meer schade.
- Conference bleek beter bestand tegen zeep dan Elstar.

3.3.6 Optimalisatie dompelbehandeling vruchten met ozon in combinatie met zeep
 Het gebruik van zeep gecombineerd met ozon heeft een gemiddeld effect van 63% opgeleverd. In de proef werd het fruit 5 minuten in zeep gedompeld en daarna 30 minuten in verrijkt ozon water. In het volgende experiment werd gezocht naar de optimale tijdsduur van de verschillende behandelingen. Er werd echter besloten om maximaal met 10 minuten ozon te behandelen omdat langere perioden op de sorteerlijn niet realiseerbaar zijn.

3.3.6.1 Materiaal en methoden

De gewasbeschermingsmiddelen die werden onderzocht waren boscalid (Bellis, BASF), bupirimate (Nimrod, Mabeno), cyprodinil (Switch, Syngenta), dithianon (Delan DF, BASF), fenoxycarb (Insegar, Syngenta), indoxacarb (Steward, DuPont), methoxyfenozide (Runner, Bayer), pirimicarb (Pirimor, Syngenta), pyraclostrobin (Bellis, BASF) en trifloxystrobin (Flint, Bayer). Voor de proef werden onbehandelde Elstar vruchten en Conference vruchten genomen. Er werd gestreefd naar een concentratie van 0,5 tot 1 ppm per kilo fruit. De gewasbeschermingsmiddelen werden als mengsel aangebracht op het fruit met behulp van een kleine handspuit met luchtondersteuning (Airbrush Evolution). Deze kleine handspuit kon gevuld worden met hoeveelheden tot 4 ml.

Eerst werd één zijde bespoten en als het oppervlak droog was, werd het fruit omgedraaid om de andere zijde te behandelen. Per behandeling werden er 30 vruchten gebruikt. De bespuiting werd een week voor behandeling uitgevoerd. De proef werd in duplo uitgevoerd met 10 vruchten per herhaling. De andere 10 vruchten werden op PPO Randwijk beoordeeld op schade en hardheidsverschillen na 2 weken uitstalleven. Als testopstelling werd dezelfde opstelling gebruikt als in figuur 1a en 7 is weergegeven. De dompeling vond plaats in het buffervat waar schoonwater was verrijkt met ozon tot een redoxwaarde van 900. Een pomp zorgde voor goede menging in het buffervat. Voor de zeepbehandeling werd een aparte bak gebruikt waar zeep (Dreft) met een concentratie van 0,1% in 300 l water werd opgelost. Omdat fruit altijd nat wordt gesorteerd en tijdens dat proces nog middel af kan spoelen, werd al het fruit ook nog 5 minuten in schoonwater gedompeld. De tijdsduur van 5 minuten is de maximale doorlooptijd van fruit in sorteerbaden. Voor de dompeling werden aardappelnetten gebruikt die eventueel verzwaard werden. In tabel 5 is de behandelingsmatrix aangegeven. In totaal werden 600 vruchten Elstar en 600 vruchten Conference behandeld.

Tabel 5: Behandelingsmatrix met het aantal vruchten dat werd behandeld.

| | Zeep/Ozon | 0 minuten | 3 minuten | 5 minuten | 10 minuten | Aantal vruchten |
|--------------------|-----------------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------------|
| 5 minuten waterbad | 0 minuten | 30 | 30 | 30 | 30 | 120 |
| | 3 minuten | 30 | 30 | 30 | 30 | 120 |
| | 5 minuten | 30 | 30 | 30 | 30 | 120 |
| | 15 minuten | 30 | 30 | 30 | 30 | 120 |
| | 30 minuten | 30 | 30 | 30 | 30 | 120 |
| | Aantal vruchten | 150 | 150 | 150 | 150 | 600 |

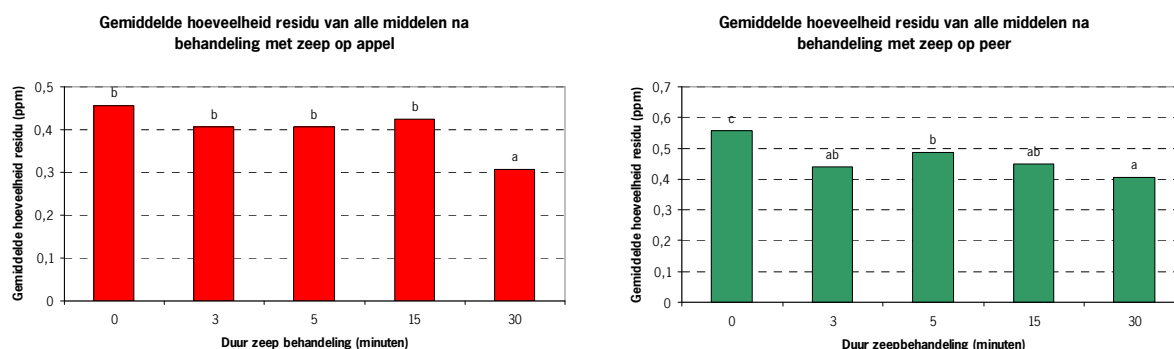
De zeepbehandeling was de eerste stap in het experiment. Na de zeepbehandeling werd het fruit afgespoeld en 5 minuten in schoonwater gelegd. Na dit bad werd het fruit gedompeld in het ozonverrijkt water.

De vruchtmonsters werden geanalyseerd door het Grond-, Gewas- en Milieulaboratorium "Zeeuws-Vlaanderen" B.V. te Graauw door middel van LC-MS (Liquid chromatography-mass spectrometry). Voor de statistische analyse werd gebruik gemaakt van GenStat Release 12.1.

3.3.6.2 Resultaten en discussie

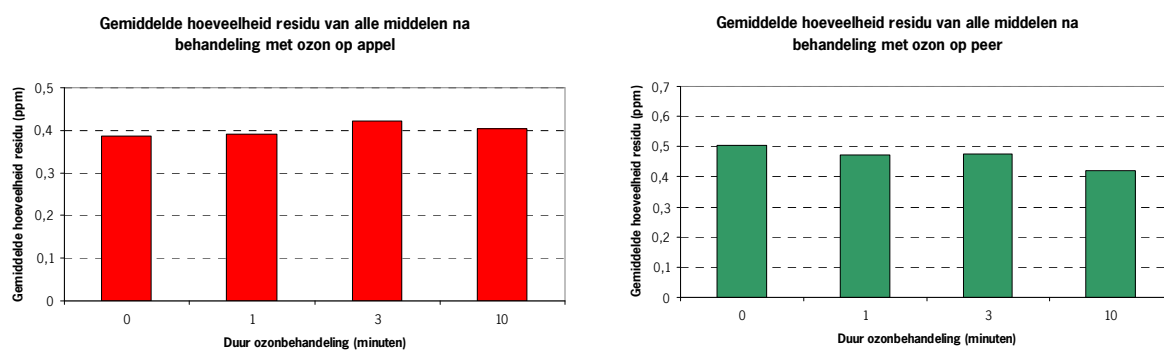
Als eerste is er bij de analyse gekeken wat het effect was van zeep voor Elstar en Conference apart. Daarbij zijn alle gemiddelden genomen waarbij alleen naar de zeep behandeling is gekeken. Ook al ging het om een combinatie met een ozon behandeling.

In figuur 11 staan de gegevens van Elstar en Conference na behandeling met zeep. Bij zowel appel als peer had de behandeling zonder zeep (maar wel een dompelbehandeling in water) het hoogste niveau aan residu. Het meeste residu werd verwijderd bij de behandeling met 30 minuten zeep (33% bij appel en 27% bij peer). De tijdsduur van 3, 5, en 15 minuten verwijderden betrouwbaar residu bij peer ten opzichte van de peren die 0 minuten waren behandeld met zeep. Bij appel was alleen de behandeling met 30 minuten betrouwbaar verschillend van de appels die 0 minuten waren behandeld met zeep.



Figuur 11 Gemiddelde hoeveelheid residu van alle gewasbeschermingsmiddelen na behandeling met verschillende perioden zeep op appel en peer

Dezelfde werkwijze zoals bij de zeepbehandeling is gekozen bij ozon. Deze resultaten zijn weergegeven in figuur 12. Zoals is te zien in de figuur was de ozonbehandeling op appel in het geheel niet effectief in het verwijderen van residu ($P=0,212$). Bij peer was er een tendens dat de 10 minuten behandeling met ozon een afname gaf in de hoeveelheid residu ($P=0,092$) ten opzichte van de peren die 0 minuten waren behandeld. Deze behandeling van 10 minuten had het grootste effect (17%). De statistische analyse is ook uitgevoerd per middel (figuren met de resultaten per middel zijn weergegeven in de bijlage). Daaruit bleek dat bij 8 van de 10 gewasbeschermingsmiddelen op peer een betrouwbare afname is van de hoeveelheid residu na behandeling met 10 minuten vergeleken met de 0 minuten.



Figuur 12 Gemiddelde hoeveelheid residu van alle gewasbeschermingsmiddelen na behandeling met verschillende perioden ozon op appel en peer

In tabel 6 en 7 staan de gemiddelde residuen over alle gewasbeschermingsmiddelen weergegeven van elke behandelingscombinatie. De behandeling van 30 minuten zeep en 10 minuten ozon verminderde betrouwbaar het meeste residu (bij peer). Deze combinatie van 30 minuten zeep en 10 minuten met ozon is vergeleken met het fruit dat geen behandeling met zeep en ozon had ondergaan. In tabel 6 en 7 zijn deze getallen onderstreept. Bij appel werd het residu van 0,442 mg/kilo fruit terug gebracht tot 0,303 mg/kilo fruit (31%). Bij peer werd het van 0,625 mg/kilo tot 0,370 mg/kilo teruggebracht (41%). In figuur 13 zijn deze afnamen in residuen uitgesplitst per gewasbeschermingsmiddel. Er is een duidelijk verschil tussen appel en peer. Er werden hogere hoeveelheden residu gevonden bij peer in vergelijking met appel. Daar was het mogelijk gemakkelijker om verschillen te vinden tussen behandelingen. Sommige gewasbeschermingsmiddelen waren moeilijker te verwijderen van de vruchten dan anderen. Er konden geen verschillen gevonden worden in hardheid, visuele schade of interne schade als gevolg van de behandelingen.

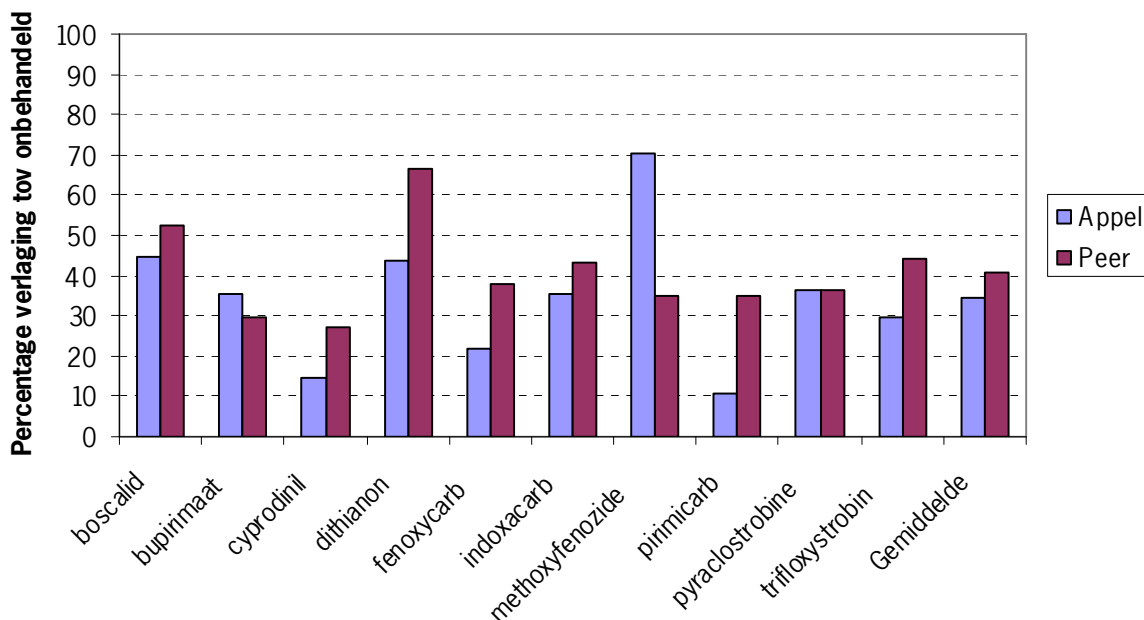
Tabel 6: Gemiddelde hoeveelheid residu (mg/kilo) van alle gewasbeschermingsmiddelen uitsplitst in behandelingen met zeep of ozon bij appel

| Zeep\Ozon | | 0 minuten | 3 minuten | 5 minuten | 10 minuten |
|--------------------|------------|--------------|-----------|-----------|------------|
| 5 minuten waterbad | 0 minuten | <u>0,442</u> | 0,402 | 0,529 | 0,452 |
| | 3 minuten | 0,374 | 0,410 | 0,413 | 0,435 |
| | 5 minuten | 0,378 | 0,410 | 0,455 | 0,387 |
| | 15 minuten | 0,406 | 0,455 | 0,398 | 0,443 |
| | 30 minuten | 0,328 | 0,283 | 0,312 | 0,303 |

Tabel 7: Gemiddelde hoeveelheid residu (mg/kilo) van alle gewasbeschermingsmiddelen uitsplitst in behandelingen met zeep of ozon bij peer

| Zeep\Ozon | | 0 minuten | 3 minuten | 5 minuten | 10 minuten |
|--------------------|------------|--------------|-----------|-----------|------------|
| 5 minuten waterbad | 0 minuten | <u>0,625</u> | 0,593 | 0,541 | 0,472 |
| | 3 minuten | 0,413 | 0,444 | 0,420 | 0,487 |
| | 5 minuten | 0,552 | 0,474 | 0,530 | 0,389 |
| | 15 minuten | 0,486 | 0,448 | 0,481 | 0,380 |
| | 30 minuten | 0,447 | 0,408 | 0,402 | 0,370 |

Effectiviteit van 30 min zeep en 10 min ozon op appel en peer



Figuur 13 Gemiddelde residuafname residu per gewasbeschermingsmiddel na behandeling met 30 minuten zeep en 10 minuten ozon op appel en peer

3.3.6.3 Conclusies

- De behandeling van 30 minuten in zeep gaf de grootste verlagng in de hoeveelheid residu ten opzichte van de dompelbehandeling in water bij zowel appel als peer.
- Bij appel werd geen effect gevonden van ozon op verlagng van de hoeveelheid residu. In het geval bij peer was er een sterke tendens dat de 10 minuten behandeling een positief effect had op de vermindering van residu.

3.3.7 Dompelbehandeling vruchten met zeep vergeleken met lange ozonbehandeling

In het eerste experiment met zeep werd met de behandeling 5 minuten zeep en 30 minuten ozon een grotere afname gevonden dan in het vorige experiment. Omdat het niet haalbaar werd geacht om een ozonbehandeling van 30 minuten in het sorteerproces te integreren, is deze behandeling niet opgenomen in het vorige experiment. Als het echter mogelijk wordt om nog meer residu te verwijderen met 30 minuten zeep en 30 minuten ozon zou de behandeling misschien toch losgekoppeld moeten worden van het sorteerproces. Daarom werd een extra experiment uitgevoerd waarbij de verschillende combinaties met elkaar werden vergeleken.

3.3.7.1 Materiaal en methoden

De gewasbeschermingsmiddelen die werden onderzocht waren boscalid (Bellis, BASF), bupirimate (Nimrod, Mabeno), cyprodinil (Switch, Syngenta), dithianon (Delan DF, BASF), fenoxycarb (Insegar, Syngenta), indoxacarb (Steward, DuPont), methoxyfenozide (Runner, Bayer), pirimicarb (Pirimor, Syngenta), pyraclostrobine (Bellis, BASF) en trifloxystrobin (Flint, Bayer). Voor de proef werden onbehandelde Elstar en Conference genomen. Er werd gestreefd naar een concentratie van 0,5-1 ppm per kilo fruit. De gewasbeschermingsmiddelen werden als mengsel aangebracht op het fruit met behulp van een kleine handspuit met luchtondersteuning (Airbrush Evolution). Deze kleine handspuit kon gevuld worden met hoeveelheden tot 4 ml. Eerst werd één zijde bespoten en als het oppervlak droog was, werd het fruit omgedraaid om de andere zijde te behandelen. Per behandeling werden er 30 vruchten gebruikt. De bespuiting werd 6 dagen voor het experiment uitgevoerd.

De proef werd in duplo uitgevoerd met 10 vruchten per herhaling. De andere 10 vruchten werden op PPO Randwijk beoordeeld op schade en hardheidsverschillen na 2 weken uitstalleven. Als testopstelling werd dezelfde opstelling gebruikt als in figuur 1a en 7 is weergegeven. De dompeling vond plaats in het buffervat waar schoonwater was verrijkt met ozon tot een redoxwaarde van 900. Een pomp zorgde voor goede menging in het buffervat. Voor de zeepbehandeling werd een aparte bak gebruikt waar zeep (Dreft) met een concentratie van 0,1% in 300 l water werd opgelost. Omdat fruit altijd nat wordt gesorteerd en tijdens dat proces nog middel af kan spoelen, werd al het fruit ook nog 5 minuten in schoonwater gedompeld. De tijdsduur van 5 minuten is de maximale doorlooptijd van fruit is sorteerbaden. Voor de dompeling werden aardappelnetten gebruikt die eventueel verzwaard werden. In tabel 8 is overzicht van de verschillende behandelingen weergegeven.

Tabel 8: Overzicht van de verschillende behandelingen.

| Behandeling | Beschrijving |
|--------------------|---|
| Controle (droog) | Vruchten na bewaring geanalyseerd |
| A0B0 | Vruchten na bewaring 5 minuten in water (nabootsing sortering), geen zeep of ozonbehandeling |
| A5B30 | Vruchten na bewaring 5 minuten in water (nabootsing sortering), 5 minuten zeep en 30 minuten ozonbehandeling |
| A30B10 | Vruchten na bewaring 5 minuten in water (nabootsing sortering), 30 minuten zeep en 10 minuten ozonbehandeling |
| A30B30 | Vruchten na bewaring 5 minuten in water (nabootsing sortering), 30 minuten zeep en 30 minuten ozonbehandeling |
| A30B60 | Vruchten na bewaring 5 minuten in water (nabootsing sortering), 30 minuten zeep en 60 minuten ozonbehandeling |

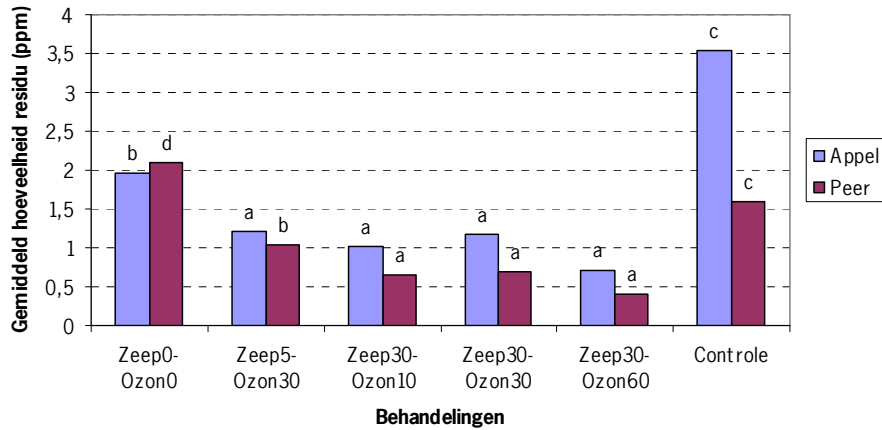
De zeepbehandeling was de eerste stap in het experiment. Na de zeepbehandeling werd het fruit afgespoeld en 5 minuten in schoonwater gelegd. Na dit bad werd het fruit gedompeld in het ozonverrijkt water.

De vruchtmonsters werden geanalyseerd door het Grond-, Gewas- en Milieulaboratorium "Zeeuws-Vlaanderen" B.V. te Graauw door middel van LC-MS (Liquid chromatography-mass spectrometry). Voor de statistische analyse werd gebruik gemaakt van GenStat Release 12.1.

3.3.7.2 Resultaten en discussie

In figuur 14 zijn de resultaten weergegeven van de hoeveelheid gevonden residu op Conference en Elstar na wel of niet behandeld. In de bijlage staan de resultaten per middel weergegeven. Bij Elstar werd een betrouwbare afname gevonden wanneer de vruchten 5 minuten in water waren gedompeld. Met deze stap was al 45% van de residuen van de vrucht verwijderd. Met de behandeling van zeep en ozon in verschillende combinaties nam de hoeveelheid residu nog verder terug namelijk met 66 tot 80%. Deze afname was ook betrouwbaar ten opzichte van behandeling in water. Tussen de verschillende combinaties van zeep en ozon kon echter geen betrouwbaar verschil worden gevonden. Bij Conference werd er na de wasstap met water betrouwbaar meer residu gevonden dan de controle. Hiervoor kan geen goede verklaring worden gevonden. Mogelijk trekken de gewasbeschermingsmiddelen sneller in de waslaag bij peer dan bij appel waardoor tijdens het wassen geen residuen worden afgespoeld. Na behandeling met zeep en ozon in verschillende combinaties werden er wel residuen verwijderd namelijk 35 tot 75% ten opzichte van de controle. De behandeling met 5 minuten zeep en 30 minuten ozon was betrouwbaar minder effectief dan de andere behandeling met zeep en ozoncombinaties. Het variëren in de lengte van ozonbehandeling leverde echter geen betrouwbare verschillen op. Het lijkt erop dat vooral de stap waarbij het fruit 30 minuten wordt gewassen in zeep het grootste effect geeft zoals in het vorige experiment werd gevonden. Er konden geen verschillen in hardheid gevonden worden.

Effect op hoeveelheid residu bij verschillende combinaties ozon en zeep behandelingen



Figuur 14 Effect op hoeveelheid residu bij verschillende combinaties ozon en zeep behandelingen bij Conference en Elstar

3.3.7.3 Conclusies

- Bij Elstar werd na een wasstap met water betrouwbaar minder residuen op de vruchten gevonden. Bij Conference was deze wasstap niet effectief.
- Het gebruik van combinaties zeep en ozon verhoogde de effectiviteit ten opzichte van de wasstap. Bij Conference waren de stappen met een zeep behandeling van 30 minuten betrouwbaar effectiever dan bij de behandeling met 5 minuten zeep.
- Het langer ozoniseren leverde geen significante verbetering op.

4 Afbraak van residu van praktijkpartijen

4.1.1 Behandeling van praktijkpartijen met zeep en ozon

In het laatste experiment is duidelijk aangetoond dat combinaties van zeep en ozon betrouwbaar meer residuen van de vruchten verwijderden in vergelijking met onbehandeld maar ook in vergelijking met fruit wat in een waterbad is geweest. In de voorgaande experimenten is gebruik gemaakt van Conference en Elstar die niet behandeld waren met gewasbeschermingsmiddelen in de laatste maanden van het seizoen. Een week voor het uitvoeren van het experiment werd een bekende hoeveelheid gewasbeschermingsmiddelen op deze vruchten aangebracht. In de week voor het experiment konden de gewasbeschermingsmiddelen in de vrucht trekken. In de praktijk kan fruit echter maanden in de bewaring liggen. Daardoor zullen de gewasbeschermingsmiddelen mogelijk dieper in de vrucht trekken en daardoor moeilijker te bereiken zijn met zeep en ozon. Daarom is het van belang om in de laatste stap te kijken of met zeep en ozon combinaties ook van praktijkpartijen die al een paar maanden in de bewaring liggen, het mogelijk is om residuen te verwijderen.

4.1.1.1 Materiaal en methoden

Voor de proef leverde Veiling Zaltbommel een partij Elstar, Jonagold en Conference die standaard was afgespoten. Onbekend was hoeveel residu er op het fruit aanwezig was. De partijen waren onder ULO omstandigheden bewaard voor een periode van ongeveer 6-8 maanden. De proef werd in vier herhalingen uitgevoerd met 5 kilo vruchten per herhaling. In totaal werd er ook 5 kilo aan vruchten op PPO Randwijk beoordeeld op schade en hardheidsverschillen na 2 weken uitstalleven.

Als testopstelling werd dezelfde opstelling gebruikt als in figuur 1a en 7 is weergegeven. De dompeling vond plaats in het buffervat waar schoonwater was verrijkt met ozon tot een redoxwaarde van 900. Een pomp zorgde voor goede menging in het buffervat. Voor de zeepbehandeling werd een aparte bak gebruikt waar zeep (Dreft) met een concentratie van 0,1% in 300 l water werd opgelost. Omdat fruit altijd nat wordt gesorteerd en tijdens dat proces nog middel af kan spoelen, werd al het fruit ook nog 5 minuten in schoonwater gedompeld. De tijdsduur van 5 minuten is de maximale doorlooptijd van fruit is sorteerbaden.

Voor de dompeling werden aardappelnetten gebruikt die eventueel verzwaard werden. In tabel 9 is overzicht van de verschillende behandelingen weergegeven. Er is gekozen om minimaal 30 minuten met zeep te behandelen omdat die behandeling het grootste effect had in een voorgaand experiment.

Tabel 9: Overzicht van de verschillende behandelingen.

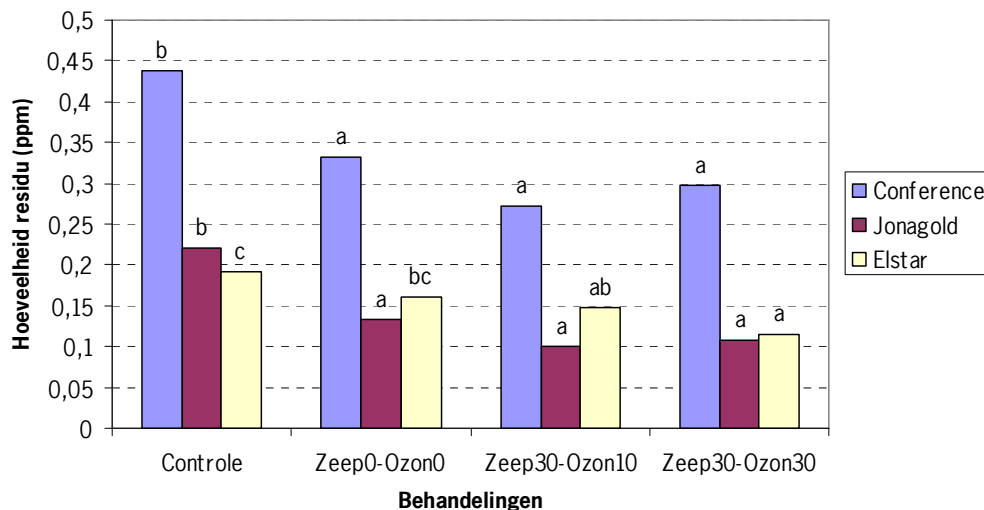
| Behandeling | Beschrijving |
|--------------------|---|
| Controle (droog) | Vruchten na bewaring geanalyseerd |
| A0B0 | Vruchten na bewaring 5 minuten in water (nabootsing sortering), geen zeep of ozonbehandeling |
| A30B10 | Vruchten na bewaring 5 minuten in water (nabootsing sortering), 30 minuten zeep en 10 minuten ozonbehandeling |
| A30B30 | Vruchten na bewaring 5 minuten in water (nabootsing sortering), 30 minuten zeep en 30 minuten ozonbehandeling |

De zeepbehandeling was de eerste stap in het experiment. Na de zeepbehandeling werd het fruit afgespoeld en 5 minuten in schoonwater gelegd. Na dit bad werd het fruit gedompeld in het ozonverrijkt water.

De vruchtmonsters werden geanalyseerd door het Grond-, Gewas- en Milieulaboratorium "Zeeuws-Vlaanderen" B.V. te Graauw door middel van GC-MS (Gas chromatography-mass spectrometry) en LC-MS (Liquid chromatography-mass spectrometry).

Voor de statistische analyse werd gebruik gemaakt van GenStat Release 12.1.

Behandeling van praktijkpartijen Elstar, Jonagold en Conference met combinaties zeep en ozon



Figuur 15 Hoeveelheid totale residu na behandeling van praktijkpartijen Elstar, Jonagold en Conference met combinaties zeep en ozon

4.1.1.2 Resultaten

In figuur 15 zijn de effecten van de behandelingen van de praktijkpartijen op de totale hoeveelheid residu weergegeven. In de bijlage staan de resultaten per middel weergegeven. Bij Conference en Jonagold werd een betrouwbare verlaging van de hoeveelheid residu gerealiseerd door de vruchten 5 minuten te dompelen in water ($P=0,003$ (Conference), $P<0,001$ (Jonagold)). In het geval van Elstar was dit niet het geval. Bij Conference en Jonagold verlaagde de behandelingen met zeep en ozon de hoeveelheid residu ten opzichte van de wasstap maar dit was niet significant. Ten opzichte van de controle waren de behandeling met zeep en ozon wel betrouwbaar verschillend en werd 32 tot 55% van de residuen verwijderd afhankelijk van de behandeling en het ras. Bij Elstar verlaagden de beide zeep en ozon combinaties de hoeveelheid residu ten opzichte van zowel de controle als de wasstap. In het geval van de behandeling van 30 minuten zeep en 30 minuten ozon werd de hoeveelheid residu met 40% verlaagd.

Wat opviel als op middelniveau gekeken werd dat bij de gewasbeschermingsmiddelen die in lage hoeveelheden voorkwamen er geen behandelingseffect werd gevonden. Vooral de gewasbeschermingsmiddelen die in grotere mate voorkwamen op de vruchten werd een behandelingseffect aangetoond. Dit is positief dat vooral de gewasbeschermingsmiddelen die in hogere concentraties voorkomen met zeep en ozon in concentratie kunnen worden verlaagd omdat daar de noodzaak het grootst is. De enige uitzondering hierop was pyraclostrobine. Deze stof kwam in redelijke concentraties voor maar werd niet verwijderd met de behandelingen. Terwijl juist dit product een lage Maximale Residu Level (MRL)-waarde heeft. In voorgaande experimenten werden echter wel een vermindering op de hoeveelheid residu gevonden na behandeling met zeep en ozon. Daar lagen de concentraties van de stof echter hoger. Opgemerkt moet worden dat de gevonden concentraties ver onder de MRL lagen. Daardoor zouden deze partijen bij de meeste supermarkten verkocht kunnen worden. Alleen werden er bij alle partijen meer dan 4 actieve stoffen gevonden waardoor ze niet verkocht konden worden aan de Aldi.

4.1.1.3 Conclusies

- Bij Conference en Jonagold werd betrouwbaar residu verwijderd als gevolg van de 5 minuten dompeling in water. Bij de behandelingen met zeep en ozon werden verlagingen van het residu gevonden maar niet betrouwbaar verschillend met de dompeling in water.
- Bij Elstar waren alleen de behandelingen met zeep en ozon effectief in het verwijderen van residuen in vergelijking met de controle. Daar werd in het beste geval 40% van de residuen verwijderd.

5 Discussie

Ozon was in staat om de belangrijkste gewasbeschermingsmiddelen in water af te breken. Het is echter niet mogelijk gebleken met ozon alleen residuen te verwijderen van de vrucht. Deze techniek kan wel goed gebruikt worden om de gewasbeschermingsmiddelen in het sorteewater af te breken waardoor het mogelijk wordt om het sorteewater te lozen op het oppervlaktewater. In de tussenliggende periode van de start van het project en de afsluitende proeven is het middel Phylabuster toegelaten op peer. De werkzame stof van dit product is imazalil. Deze stof is nog niet getoetst op afbreekbaarheid door ozon. Het is van belang om ook van dit product de afbreekbaarheid door ozon te bepalen.

Het was mogelijk om met Dreft residuen van Elstar en Conference te verwijderen. Daarvoor is een lange behandelingstijd van 30 minuten nodig. Het voordeel van zeep is dat het goedkoop is en niet snel minder werkzaam zal zijn. Bij ozon kan dit wel het geval zijn als er bijvoorbeeld teveel organische deeltjes met het fruit meekomen. Dan loopt de ozonconcentratie sterk terug omdat ozon daarmee gaat reageren. Om een zeepbehandeling te integreren in het sorteerproces is lastig. Mogelijk kunnen er extra kanalen worden gemaakt waardoor de appels en peren langer in de sorteerbaden verblijven. Een andere mogelijkheid is om een behandeling met zeep los te koppelen en uit te voeren in een apart dompelbad. Maar ook daar is 30 minuten lang. Om deze tijd korter te krijgen zou de concentratie zeep licht verhoogd kunnen worden. Er is gewerkt met een concentratie van 0,1%. Bij een concentratie van 0,3% werd na 20 minuten schade bij Elstar gevonden. Maar hoe was de schade na 10 of 15 minuten? Als er bij een verdrievoudiging van de concentratie van Dreft slechts 10 minuten nodig zijn om hetzelfde effect te verkrijgen, zou dit logistiek gezien een enorme verbetering zijn. Er is in de experimenten gebruik gemaakt van Dreft. Het kan zijn dat andere zepen milder zijn en mogelijk even effectief waardoor er hogere concentraties gebruikt kunnen worden. Een andere mogelijkheid om het effect van zeep te verbeteren of te versnellen is het gebruik van ultrasone trillingen. Deze trillingen hebben een frequentie die te hoog is om gehoord te worden door het menselijk oor. Deze techniek wordt veel gebruikt voor het reinigen van materialen in bijvoorbeeld de medische wereld. Verontreinigingen worden als het ware los getrild. Deze techniek combineren als het fruit in een zeepbad ligt, kan de behandelduur verkorten of de effectiviteit verhogen. Het verbeteren van de effectiviteit van zeep met ozon was beperkt. Langere tijden behandelen met ozon verbeterden de werking niet betrouwbaar zoals is gebleken uit de laatste proeven. Mogelijk kunnen hogere concentraties zeep en ultrasone trillingen wel een betrouwbare verhoging geven van de effectiviteit.

Het dompelen van fruit in water was in een groot aantal experimenten effectief in het verwijderen van residuen. Hoe schoner het water des te groter zal dit effect waarschijnlijk zijn. In een aantal gevallen gaf deze stap de grootste procentuele afname in residu in vergelijking met de controle. In het geval van de experimenten waar gebruik werd gemaakt van vruchten die vooraf met een hoge concentratie gewasbeschermingsmiddelen werden bespoten, konden de behandeling met zeep en ozon een significante verbetering geven ten opzichte van de dompelstap in water. In het geval van de praktijkpartijen kon dit alleen bij Elstar worden aangetoond. De getoetste praktijkpartijen hadden echter een lage concentratie van de verschillende residuen die ruim onder de MRL lagen. Er zijn echter aanwijzingen dat deze behandeling met zeep en ozon vooral aantoonbare effecten hebben bij hogere concentraties met residuen. Daarom zouden deze behandelingen uitgevoerd moeten worden met praktijkpartijen met residuen rond de MRL-waarde. Mogelijk zou de behandeling met zeep en ozon ook op Jonagold en Conference een effect hebben. Het was niet mogelijk om met zeep en ozon residuen van gewasbeschermingsmiddelen in het geheel te verwijderen. Bij praktijkpartijen met meer dan 4 actieve stoffen kan het aantal actieve stoffen dus niet met deze behandeling teruggebracht worden tot maximaal 4. In de teeltfase zal hier rekening mee moeten worden gehouden. Het is waarschijnlijk ook niet mogelijk om reducties van 90% te behalen met deze techniek. Dat is ook niet nodig. Een aantal supermarkten eist dat er maximaal 70% van de MRL-waarde van een aangetroffen gewasbeschermingsmiddel aanwezig mag zijn. Het meeste fruit in Nederland heeft residu waarden onder de MRL. In het geval dat er een partij bij zit waar één of meerdere gewasbeschermingsmiddelen rond de MRL waarde liggen dan is een verlaging van 30 tot 50% voldoende om deze partij te kunnen verkopen aan een grotere groep supermarkten. Alleen de Lidl heeft een eis van 33% van de MRL waarde. De andere supermarkten eisen 50 tot 70% van de MRL waarde. Dus als een reductie van 30 tot 50% wordt gerealiseerd dan wordt het veel makkelijker om aan de eisen te voldoen.

In het geval van de praktijkpartij Elstar werd een reductie van 40% gerealiseerd.

5.1 Conclusies

- Ozon brak de belangrijkste gewasbeschermingsmiddelen in water af. Het is echter niet mogelijk gebleken met alleen ozon residuen te verwijderen van de vrucht.
- Het was mogelijk om met Dreft residuen van Elstar en Conference te verwijderen. Daarvoor is een lange behandelingstijd van 30 minuten nodig.
- Het dompelen van fruit in water was in een groot aantal experimenten effectief in het verwijderen van residuen.
- Residuen kunnen niet in het geheel verwijderd worden van de vrucht met zeep en ozon behandelingen.
- Reducties van 40% van de totale hoeveelheid residu zijn behaald op een praktijkpartij Elstar.

5.2 Aanbevelingen

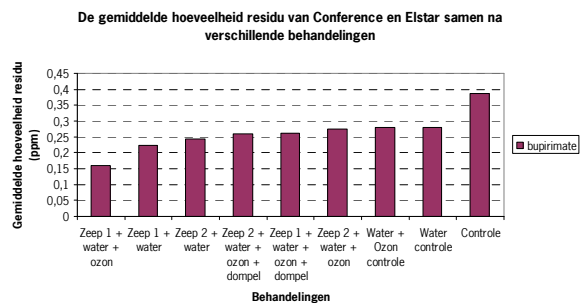
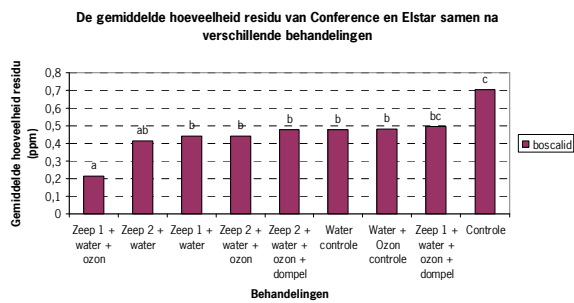
- Onderzoek of de behandeling met zeep nog verbeterd kan worden met ultrasone trillingen of een lichte verhoging van de dosering.
- Toets andere typen zepen naast Dreft die mogelijk minder agressief zijn voor appel en peer.
- Toets de behandeling met zeep en/of ozon op praktijkpartijen die residu waarden hebben rond de MRLwaarde.

6 Literatuur

- Frank, R., Heinz E.B., Stanek, J. (1983). Removal of captan from treated apples. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 12:265-269.
- Guardia-Rubio, M., Ayora-cañada, M.J., Ruiz-Medina, A. 2007. Effect of washing on pesticide residues in olives. *Journal of Food Science*, 72 (2), 139-143.
- Huston, P.L., Pignatello, J.J. 1999. Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. *Wat. Res.* 33, (5), 1238-1246
- Hwang, E.S., Cash, J.N. en M.J. Zabik. 2001a. Postharvest treatments for the reduction of mancozeb in fresh apples. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 49, 3127-3132.
- Hwang, E.S., Cash, J.N. en M.J. Zabik. 2001b. Ozone and hydrogen peroxyacetic acid treatment to reduce or remove EBDCs and ETU residues in a solution. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 49, 5689-5694.
- Hwang, E.S., Cash, J.N. en M.J. Zabik. 2002. Degradation of mancozeb and ethylenethiourea in apples due to postharvest treatments and processing. *Journal of Food Science*, 67(9), 3295- 3300.
- Ijpelaar, G.F., Groenendijk, M. , Hopman, R. en Kruithof, J.C. 2002. Advanced oxidation technologies for the degradation of pesticides in ground water and surface water. *Water Science and Technology: Water Supply* 2 (1), 129–138.
- Kieger, R.I., Brutsche-Keiper, P., Crosby, H.R., Krieger, A.D. 2003. Reduction of pesticide residues of fruit using water only or Plus Fittm Fruit and vegetable wash. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 70:213-218.
- Marshall, W.D., William J.R. 1979. Procedures for the removal of field residues of ethylenebis(dithiocarbamate) (EBDC) fungicide and Ethylenethiourea (ETU) from tomatoes prior to processing into juice. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 27(4), 766-769.
- Mehmet, C.F., Muharrem C., Barçin K., Hüseyin, G. 2007. Residue contents of captan and procymidone applied on tomatoes grown in greenhouses and their reduction by duration of a pre-harvest interval and post-harvest culinary applications. *Food Chemistry*, 100, 1611–1619.
- Meijers, R.T., Kruithof, J.C. 1992. Verwijdering van bestrijdingsmiddelen door ozon en waterstofperoxyde. *H twee O* 25 (6), 136-141
- Northover, J., Frank, R., Braun, H.E. (1986). Dissipation of captan residues from cherry and peach fruits. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 34, 525-529.
- Ong, K.C., Cash, J.N., Zabik, M.J., Siddiq, M. en Jones, A.L. 1996. Chlorine and ozone washes for pesticide removal from apples and process apple sauce. *Food Chemistry*, 55 (2), 153-160.
- Peterson, D., Watson, D., Winterlin, W. 1990. Destruction of pesticides and their formulations in water using short wavelength UV light. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 44:744-750.
- Sun-LiRong, Y-L., Zhang-CunZheng, L-X. 2007. Ways to degrade pyrimethanil residues on strawberry. *Jiangsu Journal of Agricultural-Sciences*, 23(2): 131-134.
- Tantawy, G., Adam, F.A., Marei, A.S.M., Awatef, E.K., El-Sabae A.H. 1975. International removal of insecticide residues from certain vegetable crops. *Alex Journal Agricultural Res* 23 (3) 595-598.

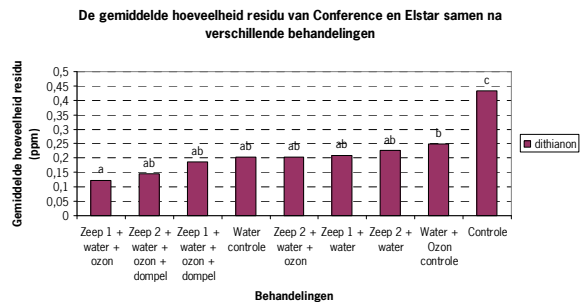
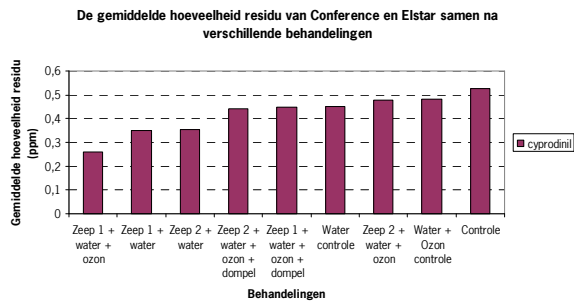
Bijlage 'Resultaten van hoeveelheid residuen uitgesplitst per middel'

Behandeling vruchten met ozon via dompeling in combinatie met zeep



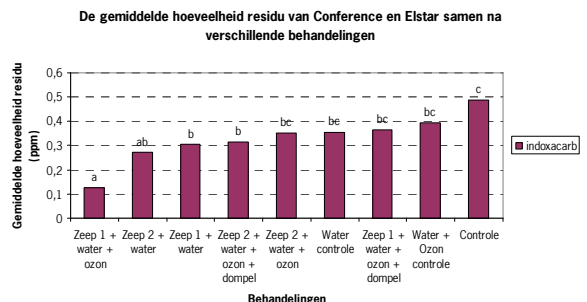
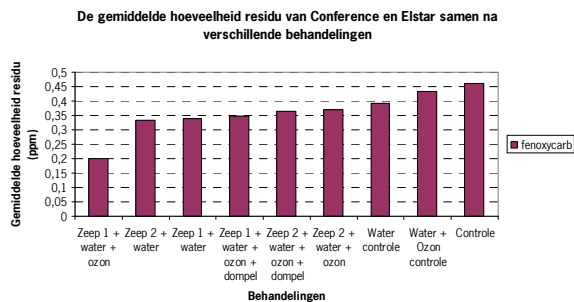
De gemiddelde hoeveelheid residu boscalid van Conference en Elstar samen na verschillende behandelingen

De gemiddelde hoeveelheid residu buperimate van Conference en Elstar samen na verschillende behandelingen



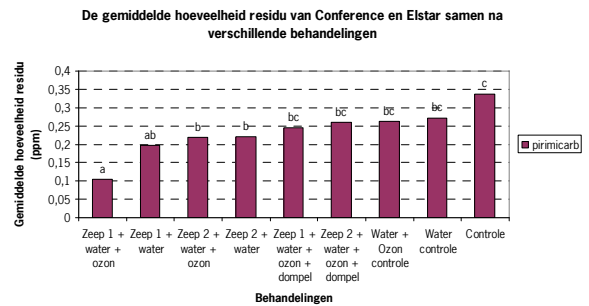
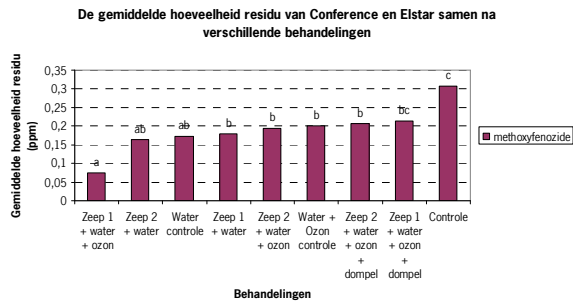
De gemiddelde hoeveelheid residu cyprodinil van Conference en Elstar samen na verschillende behandelingen

De gemiddelde hoeveelheid residu dithianon van Conference en Elstar samen na verschillende behandelingen



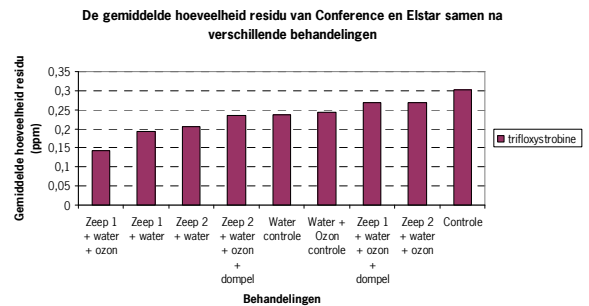
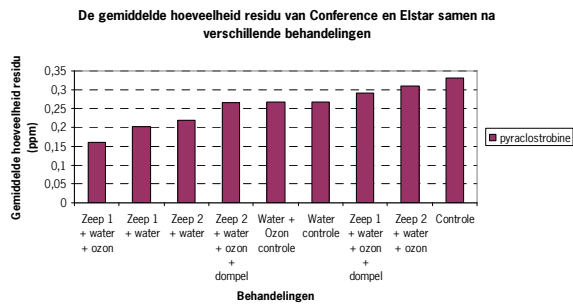
De gemiddelde hoeveelheid residu fenoxycarb van Conference en Elstar samen na verschillende behandelingen

De gemiddelde hoeveelheid residu indoxacarb van Conference en Elstar samen na verschillende behandelingen



De gemiddelde hoeveelheid residu methoxyfenozide van Conference en Elstar samen na verschillende behandelingen

De gemiddelde hoeveelheid residu pirimicarb van Conference en Elstar samen na verschillende behandelingen



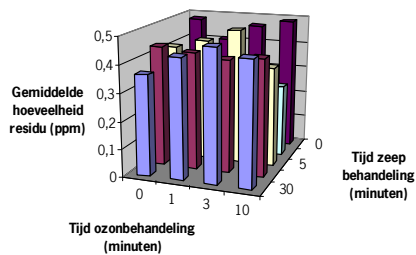
De gemiddelde hoeveelheid residu pyraclostrobine van Conference en Elstar samen na verschillende behandelingen

De gemiddelde hoeveelheid residu trifloxystrobine van Conference en Elstar samen na verschillende behandelingen

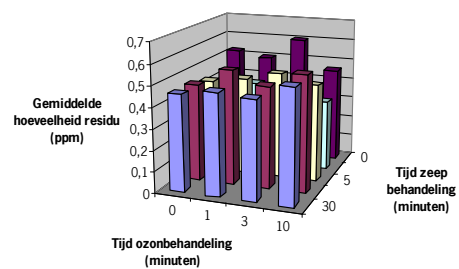
Optimalisatie dompelbehandeling vruchten met ozon in combinatie met zeep

Elstar

Gemiddeld hoeveelheid residu boscalid na behandeling met diverse combinatie met ozon en zeep op appel



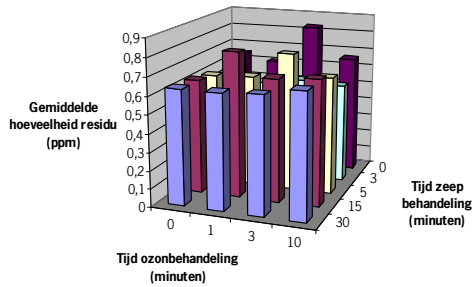
Gemiddeld hoeveelheid residu bupirimaat na behandeling met diverse combinatie met ozon en zeep op appel



De gemiddelde hoeveelheid residu boscalid van Elstar na behandeling met verschillende combinaties van zeep en ozon

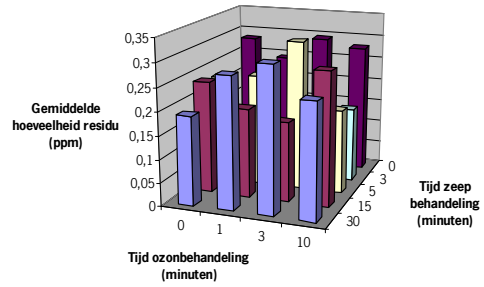
De gemiddelde hoeveelheid residu buperimate van Elstar na behandeling met verschillende combinaties van zeep en ozon

Gemiddeld hoeveelheid residu cyprodinil na behandeling met diverse combinatie met ozon en zeep op appel



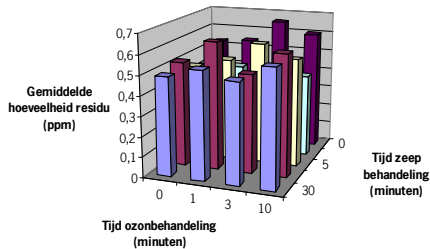
De gemiddelde hoeveelheid residu cyprodinil van Elstar na behandeling met verschillende combinaties van zeep en ozon

Gemiddeld hoeveelheid residu dithianon na behandeling met diverse combinatie met ozon en zeep op appel



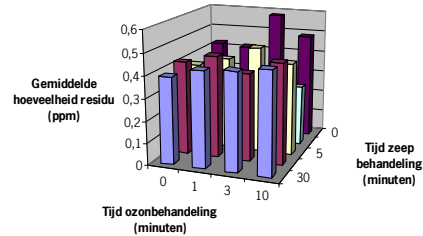
De gemiddelde hoeveelheid residu dithianon van Elstar na behandeling met verschillende combinaties van zeep en ozon

Gemiddeld hoeveelheid residu fenoxycarb na behandeling met diverse combinatie met ozon en zeep op appel



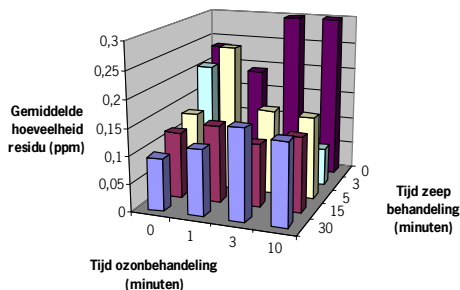
De gemiddelde hoeveelheid residu fenoxycarb van Elstar na behandeling met verschillende combinaties van zeep en ozon

Gemiddeld hoeveelheid residu indoxcarb na behandeling met diverse combinatie met ozon en zeep op appel



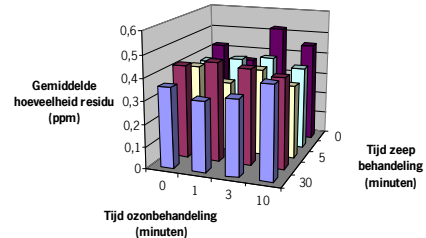
De gemiddelde hoeveelheid residu indoxcarb van Elstar na behandeling met verschillende combinaties van zeep en ozon

Gemiddeld hoeveelheid residu methoxyfenozide na behandeling met diverse combinatie met ozon en zeep op appel



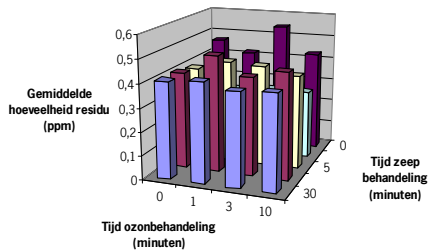
De gemiddelde hoeveelheid residu methoxyfenozide van Elstar na behandeling met verschillende combinaties van zeep en ozon

Gemiddeld hoeveelheid residu pirimicarb na behandeling met diverse combinatie met ozon en zeep op appel



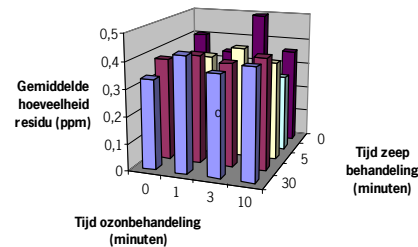
De gemiddelde hoeveelheid residu pirimicarb van Elstar na behandeling met verschillende combinaties van zeep en ozon

Gemiddeld hoeveelheid residu pyraclostrobine na behandeling met diverse combinatie met ozon en zeep op appel



De gemiddelde hoeveelheid residu pyraclostrobine van Elstar na behandeling met verschillende combinaties van zeep en ozon

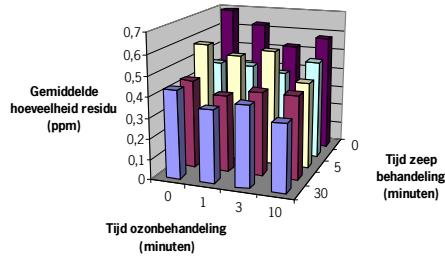
Gemiddeld hoeveelheid residu trifloxystrobine na behandeling met diverse combinatie met ozon en zeep op appel



De gemiddelde hoeveelheid residu trifloxystrobine van Elstar na behandeling met verschillende combinaties van zeep en ozon

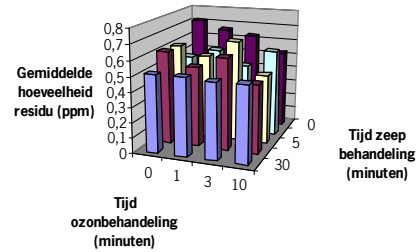
Conference

Gemiddeld hoeveelheid residu boscalid na behandeling met diverse combinatie met ozon en zeep op peer



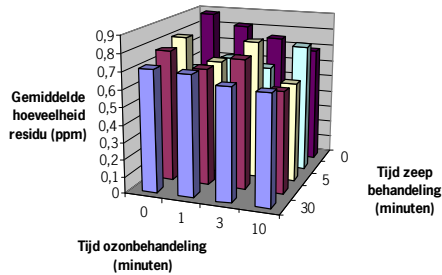
De gemiddelde hoeveelheid residu boscalid van Conference na behandeling met verschillende combinaties van zeep en ozon

Gemiddeld hoeveelheid residu bupirimaat na behandeling met diverse combinatie met ozon en zeep op peer



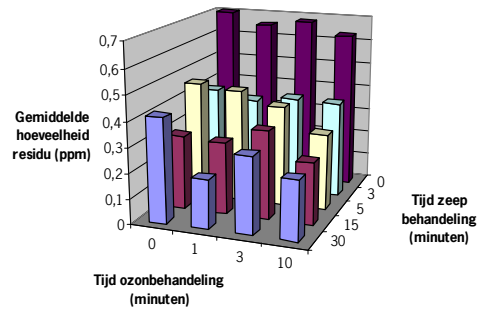
De gemiddelde hoeveelheid residu buperimate van Conference na behandeling met verschillende combinaties van zeep en ozon

Gemiddeld hoeveelheid residu cyprodinil na behandeling met diverse combinatie met ozon en zeep op peer



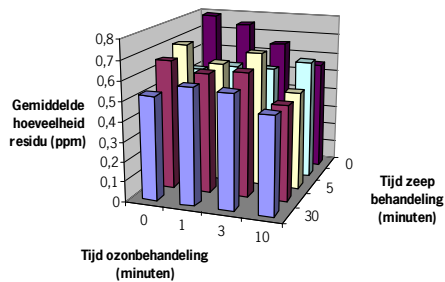
De gemiddelde hoeveelheid residu cyprodinil van Conference na behandeling met verschillende combinaties van zeep en ozon

Gemiddeld hoeveelheid residu dithianon na behandeling met diverse combinatie met ozon en zeep op peer



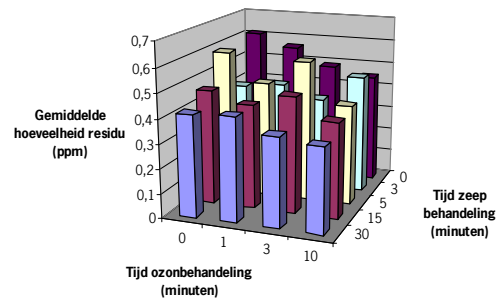
De gemiddelde hoeveelheid residu dithianon van Conference na behandeling met verschillende combinaties van zeep en ozon

Gemiddeld hoeveelheid residu fenoxycarb na behandeling met diverse combinatie met ozon en zeep op peer



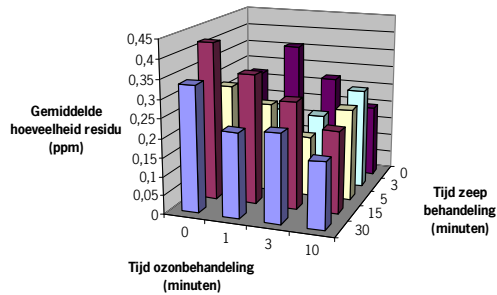
De gemiddelde hoeveelheid residu fenoxycarb van Conference na behandeling met verschillende combinaties van zeep en ozon

Gemiddeld hoeveelheid residu indoxacarb na behandeling met diverse combinatie met ozon en zeep op peer



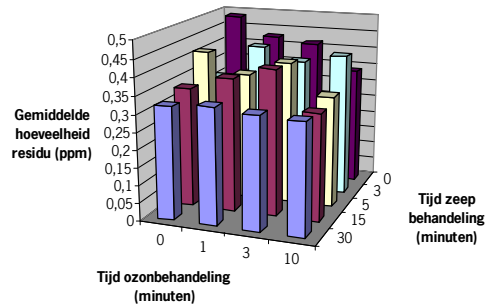
De gemiddelde hoeveelheid residu indoxacarb van Conference na behandeling met verschillende combinaties van zeep en ozon

Gemiddeld hoeveelheid residu methoxyfenozide na behandeling met diverse combinatie met ozon en zeep op peer



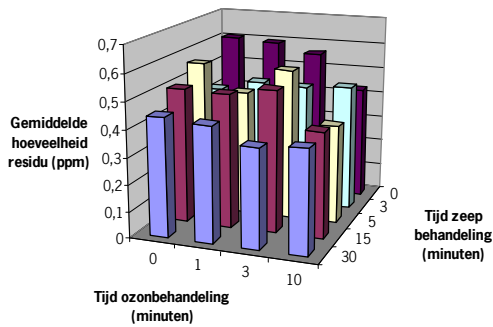
De gemiddelde hoeveelheid residu methoxyfenozide van Conference na behandeling met verschillende combinaties van zeep en ozon

Gemiddeld hoeveelheid residu pirimicarb na behandeling met diverse combinatie met ozon en zeep op peer



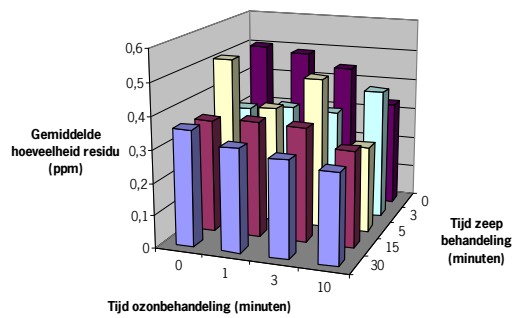
De gemiddelde hoeveelheid residu pirimicarb van Conference na behandeling met verschillende combinaties van zeep en ozon

Gemiddeld hoeveelheid residu pyraclostrobine na behandeling met diverse combinatie met ozon en zeep op peer



De gemiddelde hoeveelheid residu pyraclostrobine van Conference na behandeling met verschillende combinaties van zeep en ozon

Gemiddeld hoeveelheid residu trifloxystrobine na behandeling met diverse combinatie met ozon en zeep op peer

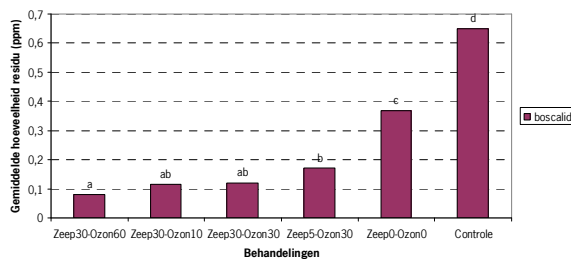


De gemiddelde hoeveelheid residu trifloxystrobine van Conference na behandeling met verschillende combinaties van zeep en ozon

Dompelbehandeling met zeep vergeleken met lange ozonbehandeling

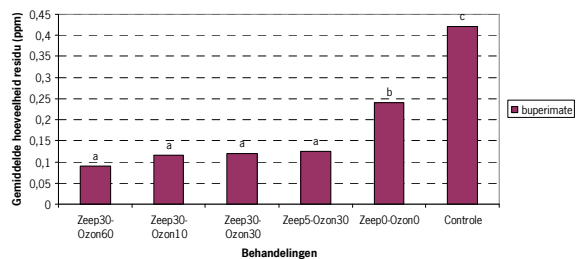
Elstar

De gemiddelde hoeveelheid residu van Elstar na verschillende behandelingen



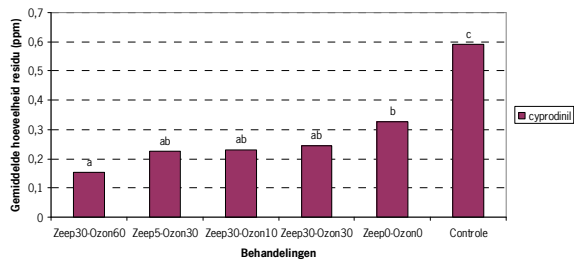
De gemiddelde hoeveelheid residu boscalid van Elstar na verschillende behandelingen

De gemiddelde hoeveelheid residu van Elstar na verschillende behandelingen



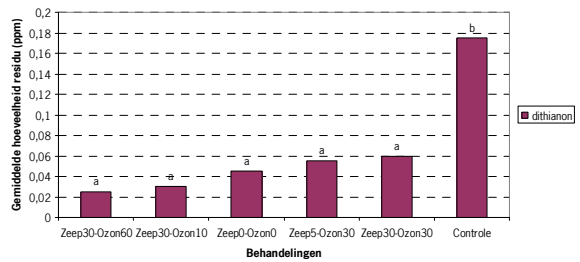
De gemiddelde hoeveelheid residu buperimate van Elstar na verschillende behandelingen

De gemiddelde hoeveelheid residu van Elstar na verschillende behandelingen



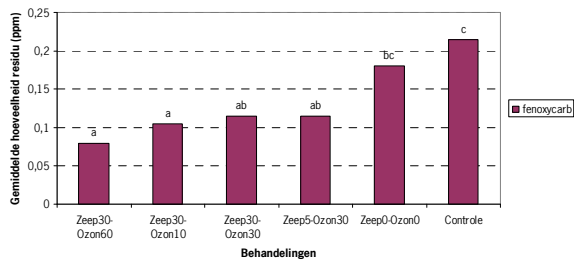
De gemiddelde hoeveelheid residu cyprodinil van Elstar na verschillende behandelingen

De gemiddelde hoeveelheid residu van Elstar na verschillende behandelingen



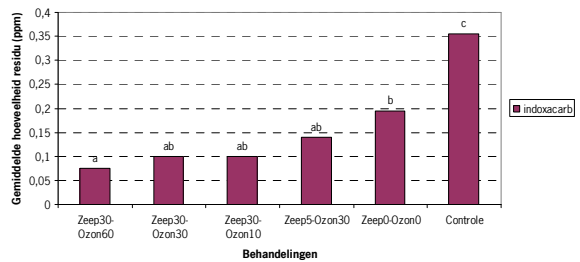
De gemiddelde hoeveelheid residu dithianon van Elstar na verschillende behandelingen

De gemiddelde hoeveelheid residu van Elstar na verschillende behandelingen



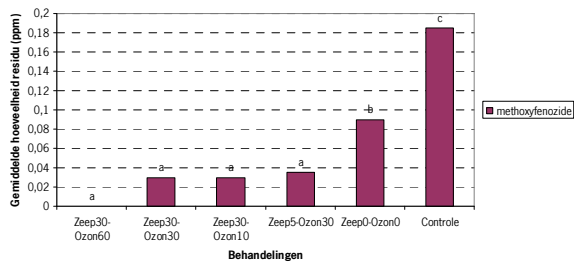
De gemiddelde hoeveelheid residu fenoxycarb van Elstar na verschillende behandelingen

De gemiddelde hoeveelheid residu van Elstar na verschillende behandelingen



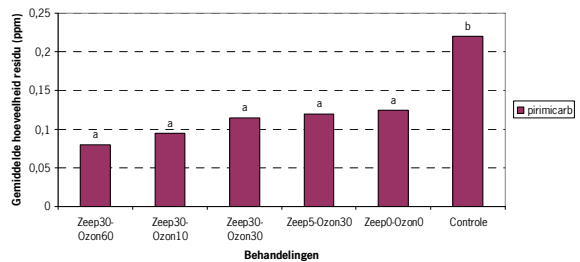
De gemiddelde hoeveelheid residu indoxacarb van Elstar na verschillende behandelingen

De gemiddelde hoeveelheid residu van Elstar na verschillende behandelingen



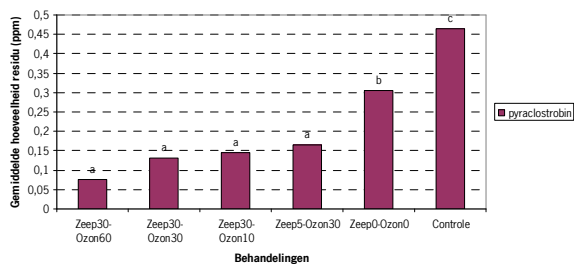
De gemiddelde hoeveelheid residu methoxyfenozide van Elstar na verschillende behandelingen

De gemiddelde hoeveelheid residu van Elstar na verschillende behandelingen



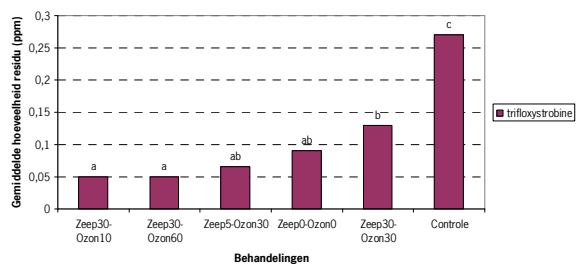
De gemiddelde hoeveelheid residu pirimicarb van Elstar na verschillende behandelingen

De gemiddelde hoeveelheid residu van Elstar na verschillende behandelingen



De gemiddelde hoeveelheid residu pyraclostrobin van Elstar na verschillende behandelingen

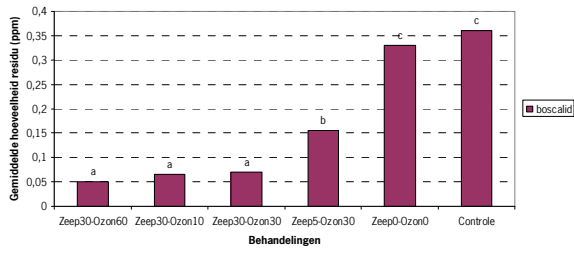
De gemiddelde hoeveelheid residu van Elstar na verschillende behandelingen



De gemiddelde hoeveelheid residu trifloxystrobin van Elstar na verschillende behandelingen

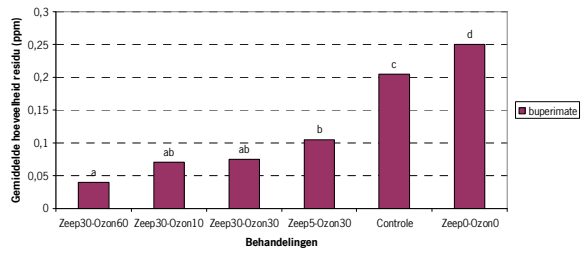
Conference

De gemiddelde hoeveelheid residu van Conference na verschillende behandelingen



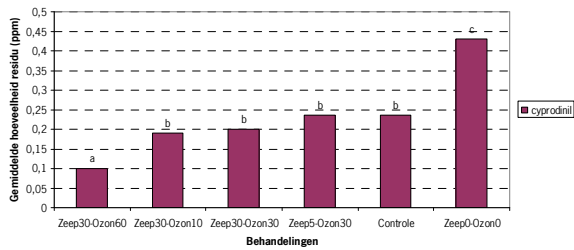
De gemiddelde hoeveelheid residu boscalid van Conference na verschillende behandelingen

De gemiddelde hoeveelheid residu van Conference na verschillende behandelingen



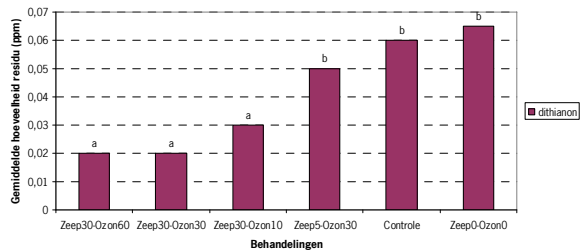
De gemiddelde hoeveelheid residu buperimate van Conference na verschillende behandelingen

De gemiddelde hoeveelheid residu van Conference na verschillende behandelingen



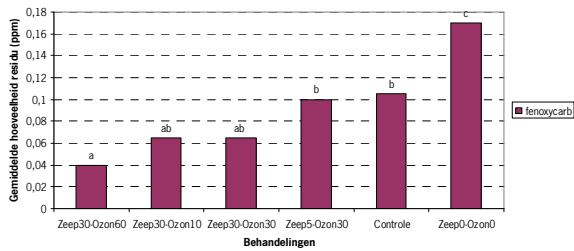
De gemiddelde hoeveelheid residu cyprodinil van Conference na verschillende behandelingen

De gemiddelde hoeveelheid residu van Conference na verschillende behandelingen



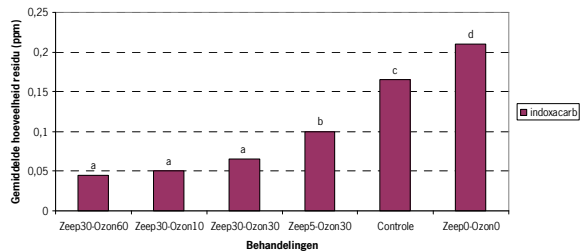
De gemiddelde hoeveelheid residu dithianon van Conference na verschillende behandelingen

De gemiddelde hoeveelheid residu van Conference na verschillende behandelingen



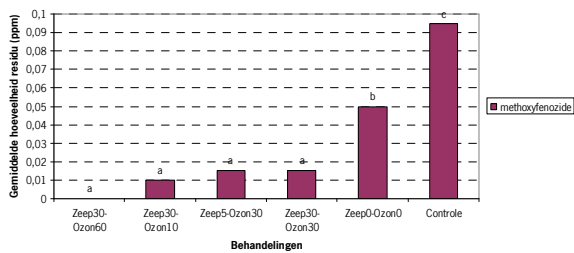
De gemiddelde hoeveelheid residu fenoxycarb van Conference na verschillende behandelingen

De gemiddelde hoeveelheid residu van Conference na verschillende behandelingen



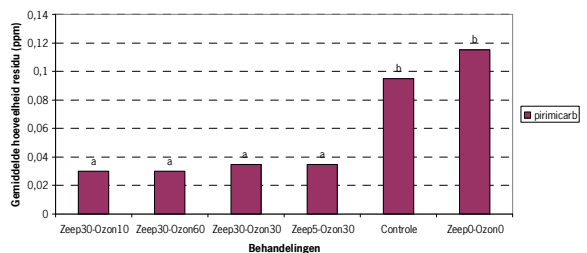
De gemiddelde hoeveelheid residu indoxacarb van Conference samen na verschillende behandelingen

De gemiddelde hoeveelheid residu van Conference na verschillende behandelingen

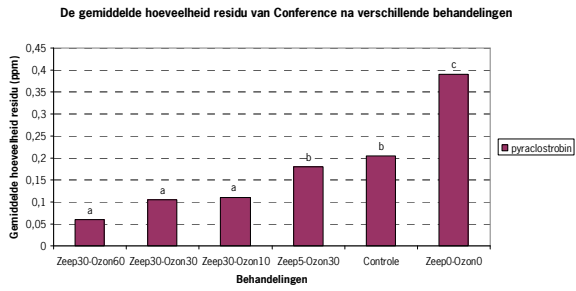


De gemiddelde hoeveelheid residu methoxyfenozide van Conference samen na verschillende behandelingen

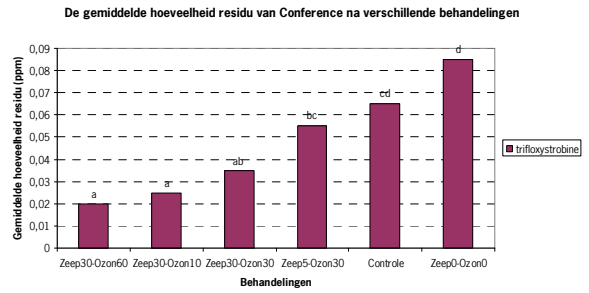
De gemiddelde hoeveelheid residu van Conference na verschillende behandelingen



De gemiddelde hoeveelheid residu pirimicarb van Conference samen na verschillende behandelingen



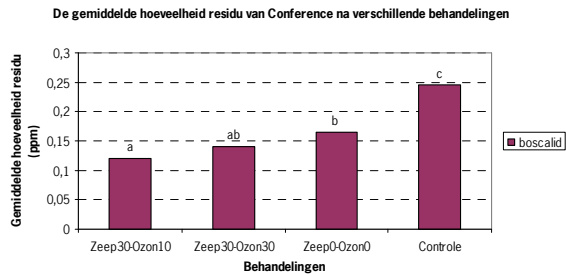
De gemiddelde hoeveelheid residu pyraclostrobine van Conference samen na verschillende behandelingen



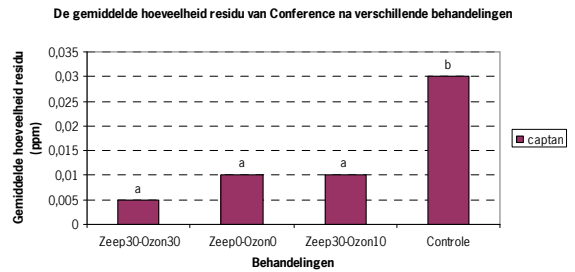
De gemiddelde hoeveelheid residu trifloxystrobine van Conference samen na verschillende behandelingen

Afbraak van residu van praktijkpartijen

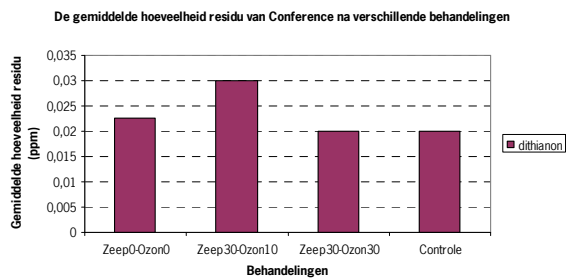
Conference



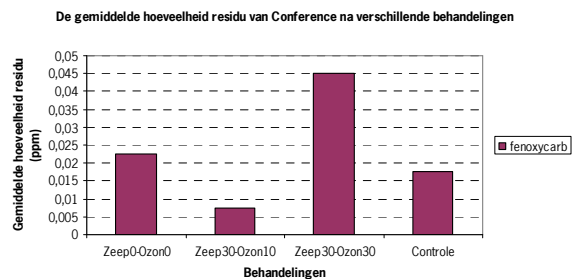
De gemiddelde hoeveelheid residu captan van Conference na verschillende behandelingen



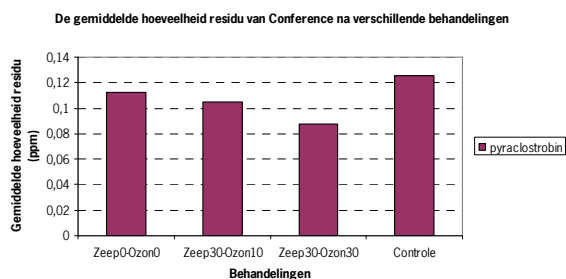
De gemiddelde hoeveelheid residu boscalid van Conference na verschillende behandelingen



De gemiddelde hoeveelheid residu dithianon van Conference na verschillende behandelingen



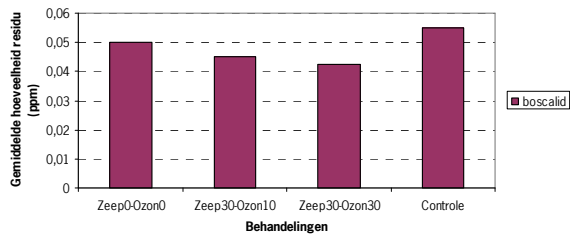
De gemiddelde hoeveelheid residu fenoxycarb van Conference na verschillende behandelingen



De gemiddelde hoeveelheid residu pyraclostrobin van Conference na verschillende behandelingen

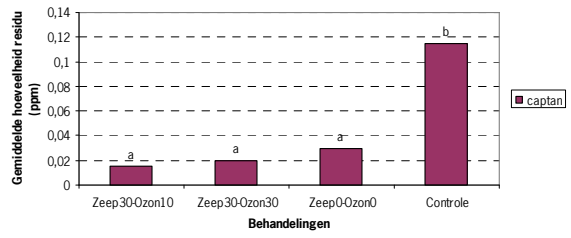
Jonagold

De gemiddelde hoeveelheid residu van boscalid van Jonagold na verschillende behandelingen



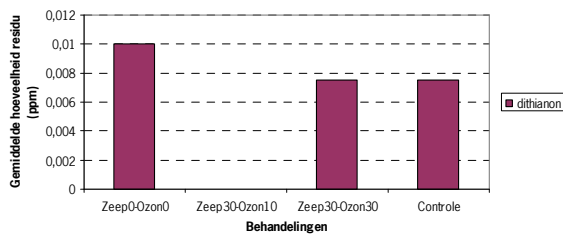
De gemiddelde hoeveelheid residu boscalid van Jonagold na verschillende behandelingen

De gemiddelde hoeveelheid residu van boscalid van Jonagold na verschillende behandelingen



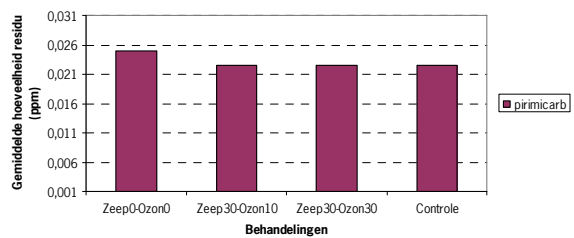
De gemiddelde hoeveelheid residu boscalid van Jonagold na verschillende behandelingen

De gemiddelde hoeveelheid residu van dithianon van Jonagold na verschillende behandelingen



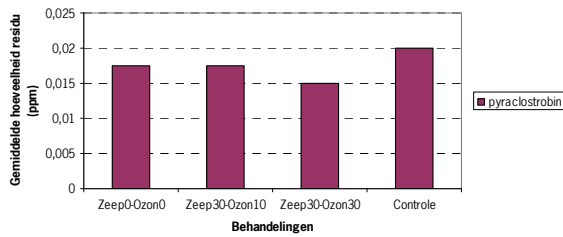
De gemiddelde hoeveelheid residu dithianon van Jonagold na verschillende behandelingen

De gemiddelde hoeveelheid residu van dithianon van Jonagold na verschillende behandelingen



De gemiddelde hoeveelheid residu dithianon van Jonagold na verschillende behandelingen

De gemiddelde hoeveelheid residu van pyraclostrobin van Jonagold na verschillende behandelingen



De gemiddelde hoeveelheid residu pyraclostrobin van Jonagold na verschillende behandelingen

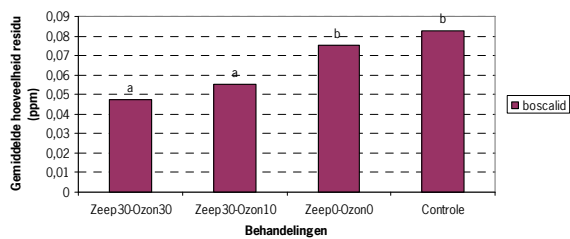
De gemiddelde hoeveelheid residu van pyraclostrobin van Jonagold na verschillende behandelingen



De gemiddelde hoeveelheid residu pyraclostrobin van Jonagold na verschillende behandelingen

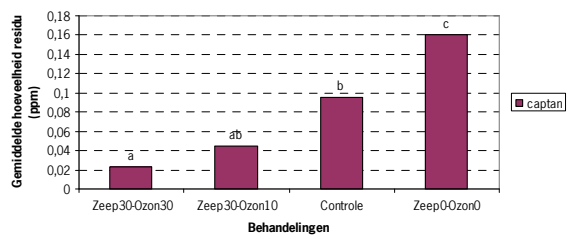
Elstar

De gemiddelde hoeveelheid residu van boscalid van Elstar na verschillende behandelingen

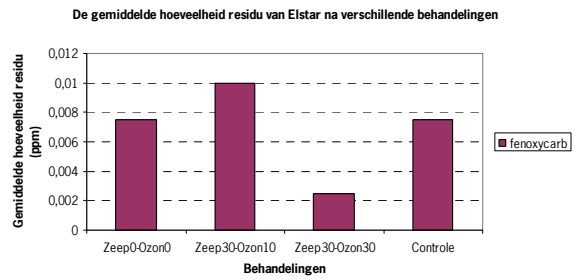
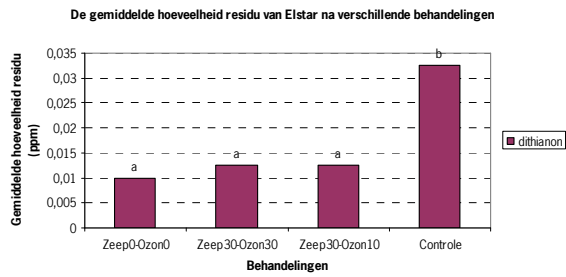


De gemiddelde hoeveelheid residu boscalid van Elstar na verschillende behandelingen

De gemiddelde hoeveelheid residu van boscalid van Elstar na verschillende behandelingen

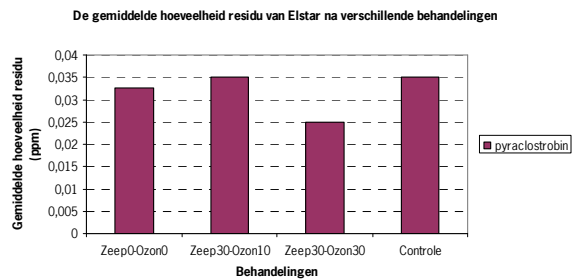
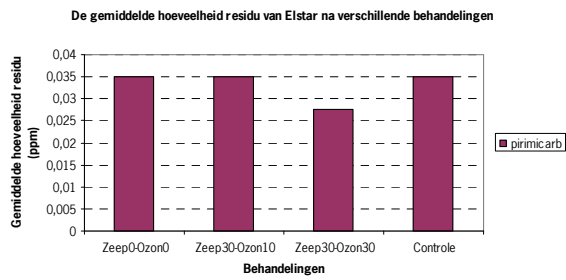


De gemiddelde hoeveelheid residu boscalid van Elstar na verschillende behandelingen



De gemiddelde hoeveelheid residu dithianon van Elstar na verschillende behandelingen

De gemiddelde hoeveelheid residu fenoxycarb van Elstar na verschillende behandelingen



De gemiddelde hoeveelheid residu pirimicarb van Elstar na verschillende behandelingen

De gemiddelde hoeveelheid residu pyraclostrobin van Elstar na verschillende behandelingen