



Ministerie van Economische Zaken,
Landbouw en Innovatie



Geïnduceerde afbraak residuen op fruit

Nieuwe technieken 2011

Eindrapportage

Shanna Bastiaan-Net en Dianne Somhorst

Rapport nr.1308

Colofon

Dit project is gefinancierd door Productschap Tuinbouw en EL&I.



Ministerie van Economische Zaken,
Landbouw en Innovatie

Titel	Geïnduceerde afbraak residuen op fruit; nieuwe technieken
Auteur(s)	S. Bastiaan-Net en D. Somhorst
Nummer	6239025800
ISBN-nummer	978-94-6173-257-6
Publicatiedatum	15-01-2012
Vertrouwelijk	Nee
PT projectnummer	14314
Goedgekeurd door	Janneke de Kramer

Wageningen UR Food & Biobased Research
P.O. Box 17
NL-6700 AA Wageningen
Tel: +31 (0)317 480 084
E-mail: info.fbr@wur.nl
Internet: www.wur.nl

© Wageningen UR Food & Biobased Research, instituut binnen de rechtspersoon Stichting Dienst Landbouwkundig Onderzoek

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand of openbaar gemaakt in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, hetzij mechanisch, door fotokopieën, opnamen of enige andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever. De uitgever aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele fouten of onvolkomenheden.

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system of any nature, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publisher. The publisher does not accept any liability for inaccuracies in this report.

Geïnduceerde afbraak residuen op fruit

Nieuwe technieken 2011

Eindrapportage

Shanna Bastiaan-Net en Dianne Somhorst

Rapport nr. 1308

Colofon

Dit project is gefinancierd door Productschap Tuinbouw en EL&I.



Ministerie van Economische Zaken,
Landbouw en Innovatie

Titel	Geïnduceerde afbraak residuen op fruit; nieuwe technieken
Auteur(s)	S. Bastiaan-Net en D. Somhorst
Nummer	6239025800
ISBN-nummer	978-94-6173-257-6
Publicatiedatum	15-01-2012
Vertrouwelijk	Nee
PT rapportnummer	14314
Goedgekeurd door	Janneke de Kramer

Wageningen UR Food & Biobased Research
P.O. Box 17
NL-6700 AA Wageningen
Tel: +31 (0)317 480 084
E-mail: info.fbr@wur.nl
Internet: www.wur.nl

© Wageningen UR Food & Biobased Research, instituut binnen de rechtspersoon Stichting Dienst Landbouwkundig Onderzoek

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand of openbaar gemaakt in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, hetzij mechanisch, door fotokopieën, opnamen of enige andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever. De uitgever aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele fouten of onvolkomenheden.

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system of any nature, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publisher. The publisher does not accept any liability for inaccuracies in this report.

Samenvatting

Supermarkten stellen steeds strengere eisen aan de aanwezigheid van residuen op groente en fruit. Telers kunnen hieraan voldoen door bijvoorbeeld producten voor directe afzet niet te behandelen. Voor producten met een langere bewaarduur (hardfruit) is chemische bestrijding vaak het enige middel. Dit motiveert onderzoek naar een snelle en eenvoudige techniek die op het product aanwezige residuen zover afbreekt dat de restwaarde aan de eisen van de retailers voldoet.

Een behandelingstap met het reducerend middel VAM-Residue geeft reeds veelbelovende resultaten op het gebied van residuvermindering op appel en peer maar deze techniek vergt verdere optimalisatie om de supermarkten tegemoet te kunnen komen. De activiteiten binnen dit onderzoek hebben zich dan ook voornamelijk gericht op het verbeteren van deze behandelingstap met additionele technieken.

Het project genereert een proof-of-principle van residu afbrekende methoden, combineerbaar met een VAM-Residue behandeling, met als doel het verlagen van aanwezige residuen op agroproducten in open ketens (model: pesticiden tegen vruchtrot van Conference peren in de bewaring).

In 2011 zijn voornamelijk de technieken “Koude Plasma” en “Geëlektrolyseerd water” getest op hun residu reducerend vermogen. De koude plasma techniek blijkt niet geschikt te zijn om het niveau van gewasbeschermingsmiddelen effectief op hardfruit te verlagen. De test met geëlektrolyseerd water gaf geen éénduidige residuvermindering aan op Elstar appelen. Literatuur geeft aan dat deze techniek residu reducerend vermogen bezit en daarom zal de toepassing van geëlektrolyseerd water verder gevalideerd worden in 2012.

Inhoudsopgave

Samenvatting	3
1 Inleiding	5
1.1 Achtergrond	5
1.2 Doel van project	5
1.3 Onderzoeksrichtingen 2011	5
2 Resultaten	7
2.1 Literatuurstudie naar residu-reducerende technieken	7
2.1.1 Wat zijn ultrasone geluidstrillingen?	7
2.1.2 Toepassing van ultrasone technieken	7
2.1.3 Referenties	8
2.2 Behandeling uitbreiden met uit de literatuur uitgewezen potentiële technieken	9
2.3 Behandeling uitbreiden met Ultrasoon technieken	9
2.4 Behandeling uitbreiden met plasmatechniek	9
2.4.1 Koude Plasma techniek	10
2.4.2 Geëlektrolyseerd water	11

1 Inleiding

1.1 Achtergrond

De normen voor maximale residu limieten (MRL) zijn wettelijk binnen de EU vastgelegd. Echter, steeds meer supermarkten zetten een hogere marge in en kiezen voor een beperking op het aantal residuen per product, normen die vaak veel lager liggen dan de landelijke MRL. Een voorbeeld is daarvan de Lidl. Deze supermarkt, waar veel Nederlandse peren naartoe gaan, eist maximaal 33% van de MRL.

Huidige residuvrije teeltmethoden of alternatieve bestrijdingsmethoden (zoals warm water behandelingen, antagonisten) geven vaak wisselende resultaten en zijn nog niet integreerbaar in de huidige opslag- en verwerkingsketen. Implementatie en optimalisatie van deze methoden zal naar verwachting nog langdurig onderzoek vergen.

Om aan de eisen van lagere residuniveaus te voldoen kan een teler kiezen om zijn producten voor directe afzet niet preventief te behandelen. Echter, voor lange bewaarproducten, zoals hardfruit, is een teler vaak nog aangewezen op chemische bestrijding. Op korte termijn is er dus behoefte aan een snelle en eenvoudige techniek die residuen, aanwezig op een product, tot een zo laag niveau kan afbreken dat de restwaarde onder de door retailers gestelde grens valt.

1.2 Doel van project

Pilotstudy's uit 2009-2010 hebben uitgewezen dat een voorbehandeling met het reducerend middel VAM-Residue reeds een aardige residureductie oplevert. Echter, de reductie is nog niet dusdanig efficiënt dat er aan de Lidl-eis van 33% voldaan kan worden. Het is daarom wenselijk dat deze voorbehandeling gecombineerd wordt met additionele technieken om de efficiëntie van residuenreductie te verhogen.

Uit de literatuur blijkt dat verschillende technieken, waaronder ultrasoon, in staat zijn om residuen gedeeltelijk of geheel af te breken. Echter, de meeste technieken zijn ontwikkeld naar aanleiding van residuophoping in bodem en grondwater. Ook worden al veel technieken toegepast in de verwerkende industrie, met name vruchtensappen en wijn. Of deze technieken te combineren zijn met de VAM-Residue voorbehandelingsstap of toepasbaar zijn op tafelfruit, zoals peer en appel zal uit onderzoek moeten blijken.

1.3 Onderzoeksrichtingen 2011

Binnen het project willen we technieken testen die de in 2009-2010 geteste voorbehandeling met VAM-Residue kunnen ondersteunen. Daarnaast worden ook enkele op zich zelf staande technieken geëvalueerd voor hun residu-reducerend vermogen:

1. Literatuurstudie naar afbraaktechnieken die mogelijk combineerbaar zijn met de VAM-Residue behandelingsstap.
2. Behandeling uitbreiden met uit de literatuur uitgewezen potentiële technieken
3. Behandeling uitbreiden met Ultrasoon techniek.

4. Evaluatie plasmatechniek
 - a. Koude plasma technologie
 - b. Geëlektrolyseerd water

2 Resultaten

2.1 Literatuurstudie naar residu-reducerende technieken

Uit een globale literatuur search-opdracht bleek al snel dat er op dit moment geen andere technieken dan een ultrasone behandeling in de literatuur gevonden kan worden die in combinatie met de bestaande VAM-Residue behandeling, op basis van de Nederlandse regelgeving, praktijkgericht ingezet zou kunnen worden om het residuenniveau, afkomstig van gewasbeschermingsproducten op fruit en/of groenten te reduceren.

Deze korte literatuurstudie heeft zich dan ook uitsluitend toegespitst op de toepassing van een ultrasone behandeling om residuen te reduceren en/of af te breken.

2.1.1 *Wat zijn ultrasone geluidstrillingen?*

Het ultrasone geluidsgebied begint vanaf ongeveer 18000 hertz (18 kHz) en loopt tot 800.000.000 hertz (800 MHz.). Vanaf 20 kHz wordt de gehoordrempel (het zachtste geluid dat een mens kan horen; optimum ligt bij 4 kHz) van de mens erg hoog.

Ultrasone trillingen worden meestal opgewekt door omzetting van elektrische- of magnetische energie in mechanische energie.

Ultrasoon geluid wordt geproduceerd door een transducer welke een keramisch kristal bevat dat door middel van elektrische spanning een ultrasone geluidsgolf teweegbrengt bij de oorspronkelijke frequentie van de transducer.

Wanneer ultrasone trillingen opgewekt worden in een vloeistof, waarin de hoge en de lage drukgolven zich beurtelings afwisselen (veroorzaakt door de hoge geluidsfrequentie), worden er heel snel miljoenen kleine luchtbelletjes gevormd en afgebroken. Dit noemt men cavitatie. In theorie heeft een transducer één specifieke frequentie die het beste zal resoneren.

2.1.2 *Toepassing van ultrasone technieken*

Ultrasone trillingen, opgewekt in vloeistof of als geluidsgolven kan schadelijk zijn voor bepaalde organismen. Zo zorgen ultrasone trillingen voor cel afbraak in waterpest, het afsterven van de larven van fruitvliegjes en kunnen trillingen zorgen voor DNA-afbraak in de larven van fruitvliegjes [1,2].

Daarnaast wordt sonificatie in de voedselverwerkende industrie ook wel gebruikt om de populatie van micro-organismen te reduceren.

De meeste commerciële ultrasone uitrustingen gebruiken energie, vrijgekomen door cavitatie, om oppervlaktes te reinigen.

Ultrasoon wordt in mindere mate toegepast in de naoogst, als zijnde een niet-destructieve behandeling om kwaliteit-parameters te bepalen [3]. Deze methode wordt echter nog niet veel gebruikt omdat er een gemis is aan geschikte apparatuur.

Over het algemeen geldt dat bij hoge frequenties en laag vermogen, ultrasoon gebruikt kan worden voor analytische en diagnostische werkwijzen (bv. voorspellen van interne productkwaliteit), terwijl bij hoge frequenties en hoog vermogen ultrasoon veelal gebruikt wordt bij de voedselverwerking (bv. processingstappen).

Voor de analyse van residuen wordt ook wel vaak een ultrasone behandeling ingezet. De extractie van pesticiden gebeurt veelal met behulp van een soxhletextractie, welke veel tijd in beslag neemt en grote hoeveelheden organische oplosmiddelen vergt. Om tijd te besparen en om de kosten voor organische oplosmiddelen te drukken kan men gebruik maken van de ultrasoon-assisteerde extractie (UAE). UAE is sneller, gebruiksvriendelijk, heeft een laag reagens verbruik, werkt bij lagere temperaturen en lagere druk waardoor tevens het afval verminderd wordt. UAE wordt meestal uitgevoerd in een ultrasoon bad bij kamertemperatuur [4].

In de literatuur is 1 verwijzing gevonden naar het gebruik van ultrasone technieken in de naoogst, welke refereert naar het gebruik van ultrasoon als bestrijding tegen ziektes [5]. Om fruit te mogen exporteren moet het vrij zijn van ongedierte. Reguliere behandelingen zijn o.a. chemische voorbehandelingen maar een ultrasoon behandeling zou dus ook een optie kunnen vormen om bijvoorbeeld insecten te verdelgen.

Doordat ultrasoon reeds toegepast wordt als extractietechniek om residuconcentratie te analyseren zou je kunnen concluderen dat een ultrasoon behandeling wellicht ook een mogelijkheid is om residuen te verminderen op fruit. Het is echter wel belangrijk dat je de juiste frequentie en het goede vermogen kiest (tabel 1). De ultrasone behandeling is als geheel eenvoudig en simpel toe te passen in de bestaande processen.

Tabel 1: Toepassingen ultrasoon met betreffende frequentie en vermogen

Toepassing Ultrasoon	Frequentie (18 kHz – 800 Hz)	Vermogen
Diagnostiek	500 kHz - 30 MHz	laag
Therapeutische toepassingen	250 kHz - 2 MHz	laag
Reinigen	20 kHz - 100 kHz	hoog
Kwaliteitsparameters	25 kHz - 60 kHz	laag
Voedselverwerkende industrie	20 kHz - 100 kHz	hoog
Industrie (materiaal testen)	2 MHz – 10 MHz	n.g.

n.g. = niet gegeven.

2.1.3 Referenties

[1] Carstensen et al 1990. Killing *Drosophila* larvae by the fields of an electrohydraulic lithotripter. *Ultrasound Medicine Biol.* 16, 687-698.

- [2] Tsakas, S.C. 1982. Chromosomal breaks and aberrations observed after applying ultrasound to *Drosophila subobscura*. *Genetica* 60, 77-80.
- [3] Mizrach, A., 2008. Ultrasonic technology for quality evaluation of fresh fruit and vegetables in pre- and postharvest processes. *Postharvest Bio. Technol.* 48, 315-330.
- [4] Tadeo, J.L., 2010. Application of ultrasound-assisted extraction to the determination of contaminants in food and soil samples. *J. Chromatogr. A*, 1217, 2415-2440.
- [5] Hansen, J.D., Ultrasound treatments to control surface pests of fruit.

2.2 Behandeling uitbreiden met uit de literatuur uitgewezen potentiële technieken

Er zijn op dit moment geen andere technieken dan een ultrasone behandeling in de literatuur gevonden die, op basis van de Nederlandse regelgeving, praktijkgericht ingezet kunnen worden om het residuenniveau, afkomstig van gewasbeschermingsproducten, op fruit en/of groenten te reduceren. De literatuurstudie geeft aan dat een ultrasone behandeling, in combinatie met een reducerend middel, in principe in staat moet zijn om residuen aanwezig op groente of fruit aanzienlijk in concentratie te verlagen. Echter, het is nogal onduidelijk bij welke ultrasone golflengte(s) dit reducerend effect optreedt en binnen welk golflengtegebied gewerkt moet worden om een zo breed mogelijk scala aan pesticide residuen te beïnvloeden.

2.3 Behandeling uitbreiden met Ultrasoon technieken

Een eerste pilotexperiment (waarin we geen effect zagen van een ultrasone behandeling op residureductie) en de literatuurstudie wijzen aan dat het toepassen van ultrasoon nogal complex is. Hierdoor is eerst in de literatuur uitgezocht hoe en in welke vorm een ultrasone behandeling gecombineerd kan worden met onze reeds bestaande behandelingsstap. Ultrasone technieken zullen daarom, op experimentele basis, pas weer uitgevoerd worden in 2012 (onder voorbehoud dat vervoltraject wordt toegekend).

2.4 Behandeling uitbreiden met plasmatechniek

In dit project zijn twee verschillende benaderingen van plasmatechniek toegepast op appels:

- a) “Koude Plasma” techniek.
- b) Geëlektrolyseerd water.

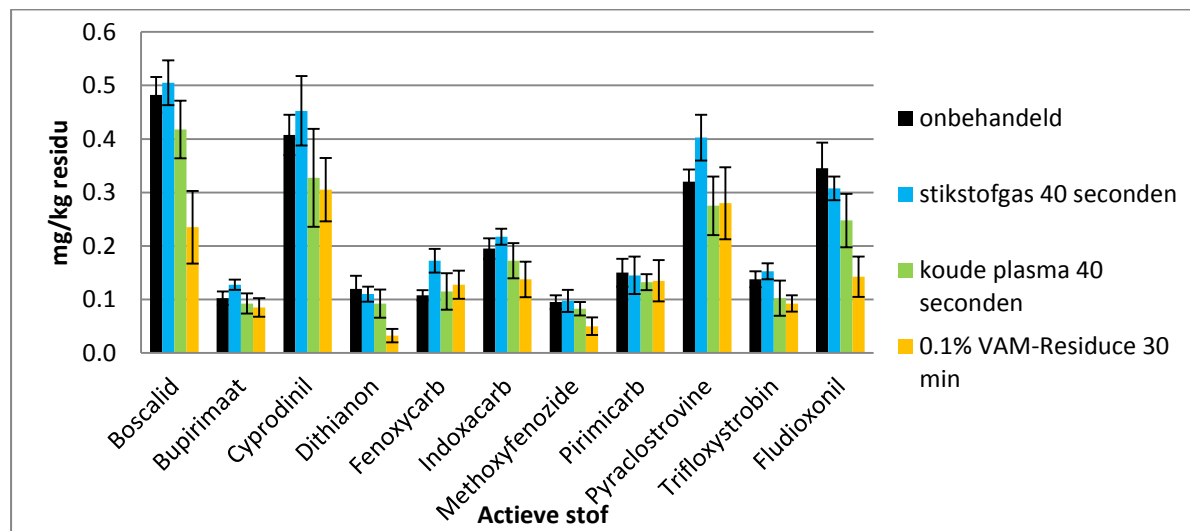
2.4.1 Koude Plasma techniek

Koude plasma techniek maakt gebruik van een soort koude vlam ($\approx 40^\circ\text{C}$) waarbij vrije reactieve radicalen, welke zich als gasmoleculen in de vlam ophopen, een reactie kunnen aangaan met op de appelschil aanwezige residuen. Het type gas dat gebruikt wordt, bepaald welke soort vrije radicalen zich in de vlam vormen. In dit project is stikstofgas gebruikt.

Koude Plasma heeft een laag indringend vermogen, wat een probleem zou kunnen vormen voor residuen die zich in de waslaag van een appel bevinden.

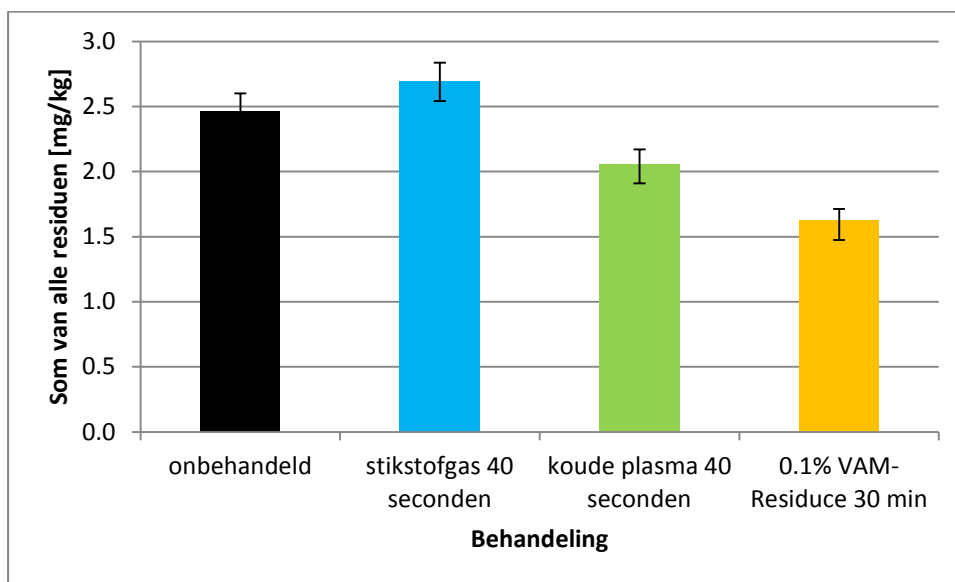
Appels worden gespiked met een bepaald residugehalte door het onderzoeksinstituut Praktijkonderzoek Plant&Omgeving te Randwijk en zullen worden subsequent behandeld met Koude Plasma. De appels worden van te voren gewogen om een zo uniform mogelijke batch te krijgen. Koude Plasma is een soort paarse vlam (stikstofgas met een elektrische puls geeft vrije stikstofradicalen) met een diameter van ongeveer 40 mm. Om de gehele appel te behandelen wordt de vrucht tijdens de behandeling 6 keer gedraaid: het steeltje, het kroontje en 4 keer de bolle kant. Als controle behandeling zal een 40 seconden stikstofbehandeling meegenomen worden. Ook wordt er een 30 minuten 0.1% VAM-Residue behandeling meegenomen als vergelijking met vorige experimenten.

Het residugehalte na behandeling wordt doorgemeten door het bedrijf Grond-, gewas- en milieulaboratorium Zeeuw-Vlaanderen te Grauw. Per behandeling zijn er minimaal twee appels nodig om het residugehalte te bepalen. Iedere behandeling werd 4 keer uitgevoerd.



Figuur 1: Het reducerend vermogen van Koude Plasma techniek op verschillende gewasbeschermingsresiduen ten opzichten van de reeds bestaande wasstap met een reducerend middel. Een stikstofgasbehandeling is meegenomen als negatieve gasbehandelingscontrole ten opzichte van de koude gasvlam.

In figuur 1 zijn de residureducerende resultaten per actieve stof weergegeven. De Koude Plasma techniek kan de stoffen Boscalid, Cyprodinil, en Fludioxonil inderdaad op de appels verminderen ($p < 0.05$) maar de techniek is minder efficiënt dan de reeds bestaande wasstap-techniek met VAM-Residue (zie Figuur 1: Boscalid, Dithianon, Fludioxonil en Indoxacarb). Als naar de totale hoeveelheid aanwezig residu gekeken wordt blijkt dat de Koude Plasma techniek 16% van het residugehalte kan verwijderen terwijl dit voor VAM-Residue 34% is (figuur 2). Hoewel de Koude Plasma techniek veel sneller residuen kan verwijderen dan de VAM-Residue, is de koude plasma techniek erg bewerkelijk en, op dit moment, nog niet geschikt om bulk-partijen te behandelen. Voor fruit dat via een “natte” techniek behandeld kan worden is deze techniek niet profijtelijk genoeg; wellicht is dit wel het geval voor fruit/groenten die slecht tegen vocht kunnen zoals zachtfruit.



Figuur 2: Het reducerend vermogen van Koude Plasma techniek op de totale hoeveelheid aanwezige residuen.

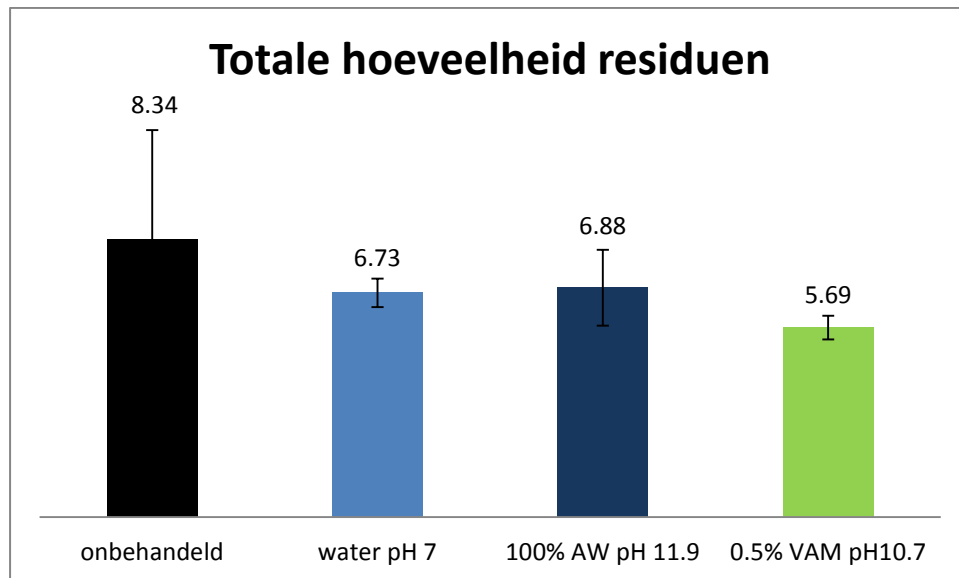
De Koude Plasma techniek zal daarom in 2012 niet verder getest worden op hardfruit.

2.4.2 Geëlektrolyseerd water

Geëlektrolyseerd water bestaat in verschillende vormen maar in het algemeen kun je geëlektrolyseerd water in 3 groepen indelen: water met een lage pH (zuur), water met neutrale pH en water met een hoge pH (basis). Zuur en neutraal geëlektrolyseerd water bevat chloride radicalen en mag daarom in Nederland (nog) niet toegepast worden op agroproducten (niet Food-grade), vandaar dat deze twee vormen voorlopig niet binnen dit project getest zijn.

Het effect van basis geëlektrolyseerd water op residu-gespikte appels is getest via een dompeling in 100% AW-water, aangeleverd door het bedrijf Aquaox. De wasstap met 100% AW levert geen

groter residu reducerend effect op dan een onderdompeling in water (17% reductie versus 19%). De VAM-Residue behandeling gaf wederom 32% residureductie. De spreiding binnen de 4 biologische duplo's was echter vrij hoog waardoor positieve verschillen minder goed zichtbaar kunnen zijn voor de AW-behandeling.



Figuur 3: Het reducerend vermogen van AW water op de totale hoeveelheid aanwezige residuen ten opzichten van de reeds bestaande VAM-residue wasstap. Een waterbehandeling is meegenomen als drempelwaardebehandelingen.