

# Geïnduceerde afbraak residuen op fruit

Nieuwe technieken 2012

Eindrapportage

Shanna Bastiaan-Net en Dianne Somhorst

Rapport nr. 1393

## Colofon

Dit project is gefinancierd door Productschap Tuinbouw, Aquaox, Van Antwerpen Milieutechniek 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	978-94-6173-611-6
Publicatiedatum	15-03-2013
Vertrouwelijk	Nee
PT rapportnummer	14314.02
Goedgekeurd door	Jurriaan Mes

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](mailto:info.fbr@wur.nl)  
Internet: [www.wur.nl](http://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 met houdbaarheid verlengde middelen. Voor producten met een langere bewaarduur (hardfruit) is chemische bestrijding vaak nog het enige middel. Dit motiveert onderzoek naar een snelle en eenvoudige techniek die op het product aanwezige residuen zover afbreekt of verwijderd 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. Deze techniek vergt echter nog verdere optimalisatie om de supermarkten tegemoet te kunnen komen aan de door hen opgestelde strenge richtlijn. De activiteiten binnen dit onderzoek hebben zich dan ook voornamelijk gericht op het verbeteren van deze behandelingstap door vooral gebruik te maken van 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 2012 zijn voornamelijk de technieken “Ultrasoon” en “Geëlektrolyseerd water” getest op hun residu reducerend vermogen. Het geëlektrolyseerd water vertoonde een residureductie van 73% ten opzichte van onbehandelde appels bij een behandelingsduur van 1 uur. De test met ultrasoon gaf geen éénduidige residuvermindering aan op Elstar appelen maar zal verder gevalideerd worden in het geschakelde OP-Zuid EFRO 2012-2013 project.

# Inhoudsopgave

<b>Samenvatting</b>	<b>3</b>
<b>1 Inleiding</b>	<b>5</b>
1.1 Achtergrond	5
1.2 Doel van project	5
1.3 Onderzoeksrichtingen 2012	5
<b>2 Resultaten</b>	<b>7</b>
2.1 Validatie van plasmatechniek geëlektrolyseerd water	7
2.2 Validatie van ultrasoon techniek	8
2.3 Literatuurstudie naar hechters	8
2.3.1 Niet-ionogene hulstoffen.	8
2.3.2 Polymeren	8
2.3.3 Overige organische stoffen	9
2.3.4 Reduceerbaarheid van hulpstoffen	9
2.4 Evaluatie opties multi-residu screenings technieken	9

# **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 daarvan is de Lidl. Deze supermarkt, waar veel Nederlandse peren naartoe gaan, eist dat het residuniveau maximaal slechts 33% van de wettelijke MRL mag bevatten.

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 bewaarbare producten, 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 of verwijderen dat de restwaarde onder de door de supermarkten gestelde grens valt.

## **1.2 Doel van project**

Pilotstudys uitgevoerd in 2009-2010 hebben uitgewezen dat een voorbehandeling met het reducerend middel VAM-Residue reeds een aardige residureductie oplevert namelijk een verlaging van gemiddeld 30% ten opzichte van een gewone waterbehandeling. Echter, de reductie is nog niet dusdanig efficiënt dat er aan de Lidl-grens 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 2012**

Binnen het project willen we technieken testen die de in 2009-2010 geteste voorbehandeling met VAM-Residue kunnen ondersteunen. Daarnaast worden ook enkele op zichzelf staande

technieken geëvalueerd voor hun residu-reducerend vermogen. Tevens is er een korte literatuurstudie uitgevoerd naar hechters die voorkomen in gewasbeschermingsmiddelen en naar de verschillende mogelijkheden wat betreft reeds op de markt beschikbare multi-residu screeningstechnieken. In het kort hebben we dus de volgende activiteiten uitgevoerd

1. Validatie van plasmatechniek geëlektrolyseerd water
2. Validatie van ultrasoon techniek
3. Literatuurstudie naar hechters
4. Evaluatie opties multi-residu screenings technieken

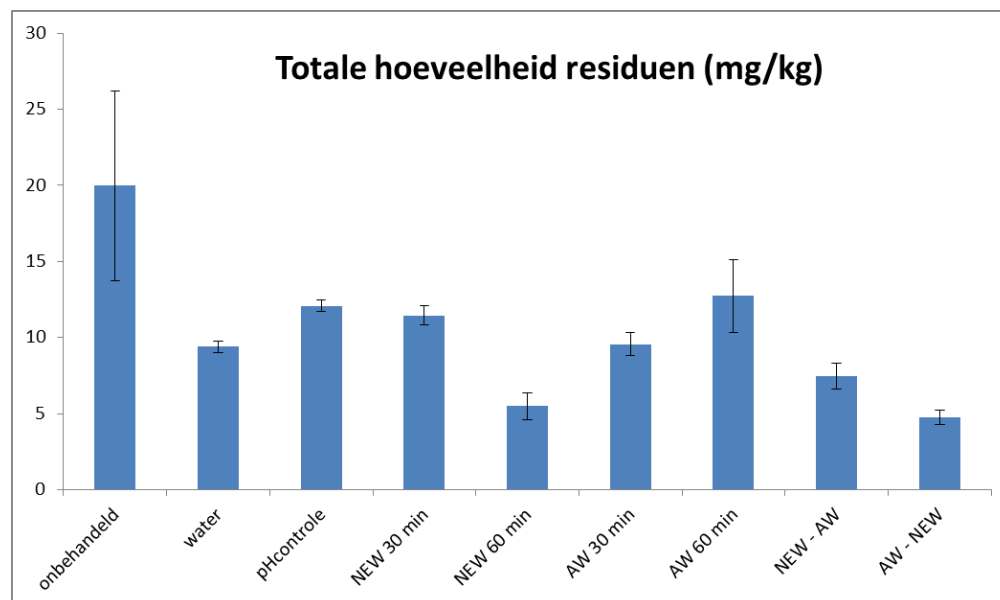
## 2 Resultaten

### 2.1 Validatie van plasmatechniek 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 bevatten onder andere chloride radicalen terwijl het basis geëlektrolyseerd water onder andere uit hydroxide radicalen bestaat.

Het effect van basis en neutraal geëlektrolyseerd water op residu-gespikte appels is getest via respectievelijk een dompeling in 100% AW-water dan wel NEW-water (1uur incubatie), aangeleverd door het bedrijf Aquaox. Tevens is er een behandelingscombinatie uitgevoerd waarbij appels eerst een half uur in AW-water gedompeld zijn en vervolgens een half uur in NEW-water en andersom.

De wasstap met 100% AW levert geen groter residu reducerend effect op dan een onderdompeling in water. Een onderdompeling in NEW-water toonde alleen een effect bij een incubatietijd van 1 uur (73% reductie). De combinatie dompeling AW-NEW was in vergelijking met de dompeling NEW-AW het efficiëntst om residuen te reduceren, met een getoonde reductie van 76%. Deze percentuele waarden zijn ten opzichte van de onbehandelde controle. Figuur 1 toont de gemiddelde hoeveelheid nog aanwezig residu op de appels na de behandeling waarbij de resultaten van de duplo zijn gemiddeld.



Figuur 1: Totale residuwaarden op Elstar appels na verschillende behandelingen.

Hoewel een residu reductie van 76% middels een combinatiebehandeling veelbelovend is zal de techniek op dit moment lastig te integreren zijn binnen een huidige sorteerprocedure. Praktisch gezien is een behandelingsduur van 1 uur in de praktijk te lang en ook niet wenselijk vanwege de enorme vertraging in het sorteerproces. Mogelijk kan deze techniek in de toekomst geoptimaliseerd worden door pH optimalisatie en/of combinatiebehandelingen.

## 2.2 Validatie van ultrasoon techniek

In 2011 is er een korte literatuurstudie uitgevoerd naar de toepassing van ultrasone trillingen in de praktijk. Uit deze studie kwam naar voren dat de ultrasone technieken voornamelijk gebruikt worden voor het afdoden van micro-organismen zoals bacteriën en algen maar nog niet zozeer om chemische verbindingen af te breken of van oppervlakten te verwijderen.

In 2012 is er veelvuldig overleg gepleegd met het bedrijf Van Antwerpen Milieutechniek en Hogeschool Zeeland over het testen en toepassen van ultrasone technieken om residuen van fruit te reduceren. Verschillende soorten ultrasoon zijn besproken en enkele zijn getest. De voorlopige resultaten zijn echter nog niet eenduidig. Er is daarom besloten om de test te herhalen binnen het spin-off project OP-Zuid EFRO 2012-2013.

## 2.3 Literatuurstudie naar hechters

Aan gewasbeschermingsmiddelen worden vaak hulpstoffen, zoals hechters, oliën en uitvloeiers toegevoegd om de werkingsduur van de actieve stoffen te waarborgen.

De beschikbare hulpstoffen in Nederland net als bij gewasbeschermingsmiddelen zijn de hulpstoffen in te delen op basis van hun chemische structuur. De chemische structuur van een hulpstof kan ook al redelijk wat zeggen over de invloed die deze hulpstof zal hebben op het gedrag van de spuitvloeistof (J. Mosterd; Onder Glas 2:2005)

### 2.3.1 *Niet-ionogene hulpstoffen.*

Niet-ionogene hulpstoffen, waaronder polyphenolen en tri-siloxaan worden gebruikt als uitvloeiers. Uitvloeiers worden over het algemeen gebruikt voor het bevochtigen van moeilijk te bevochtigen oppervlakten, bijvoorbeeld bij bladeren met een dikke waslaag of onregelmatige bladeren. Toegevoegd aan spuitvloeistof zorgt de uitvloeier ervoor dat de vloeistof met een maximale bedekking over het bladoppervlak uitvloeit.

### 2.3.2 *Polymeren*

Polymeren bevattende hechters worden gebruikt om de regenvastheid van spuitmiddel te bevorderen zodat het middel langdurig zijn werk kan doen. In water aanwezig calcium of magnesium kunnen aan sommige pesticiden binden waardoor hun werking afneemt. Polymeren



(poly-acrylamides) zijn in staat om juist die calcium en magnesium ionen te deactiveren waardoor pesticiden dus beter aan het bladoppervlak (de waslaag) kunnen binden.

Sommige hechters, zoals Companion™ Gold (CIBA Speciality Chemicals.) werken tevens in op de waslaag waardoor pesticiden beter in het blad opgenomen kunnen worden. Hierdoor kunnen sommige pesticiden een systemische werking krijgen. Tevens hebben de meeste hechters een bufferende werking zodat de vorming van OH<sup>-</sup> radicalen in het water, die met pesticiden zouden kunnen reageren, wordt voorkomen.

### 2.3.3 Overige organische stoffen

Dierlijk en plantaardige aminozuren, peptiden en opgeloste eiwitten hebben het vermogen om de oppervlaktespanning van water te verlagen waardoor spuitvloeistofdruppels beter tot een film kunnen uitvloeien. Daarnaast kunnen delen van aminozuren een verbinding aangaan met de waslaag van bladeren wat een goede hechting geeft. Aminozuren stabiliseren tevens de pH van de spuitvloeistof, en kunnen opgenomen worden door de plant als additionele meststof.

De uitvloeier/hechter Aminosol (Lebosol Dünger GmbH) en Protifert (Orgamé) zijn voorbeelden hiervan.

### 2.3.4 Reduceerbaarheid van hulpstoffen

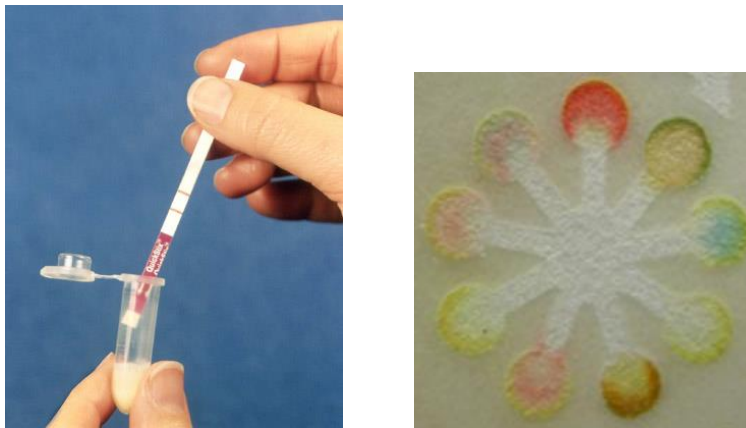
De reduceerbaarheid van de hulpstoffen zal afhankelijk zijn van het soort hulpstof dat per combinatie met een gewasbeschermingsmiddel gebruikt wordt. Organische hulpstoffen, op basis van aminozuren, worden door het blad opgenomen. Hierdoor zullen dit soort hulpstoffen niet op het blad als residu achterblijven.

Polymeren en niet-ionogene hulpstoffen zijn, afhankelijk van de soort, biologisch of chemisch afbreekbaar. Daar de werking en systemische levensduur van een hulpstof tevens afhankelijk is van het gecombineerde gewasbeschermingsmiddel is het binnen de scope en budget van deze literatuurstudie niet haalbaar om voor iedere soort hulpmiddelcombinatie uit te zoeken hoe de hulpstof eventueel versneld afgebroken kan worden tijdens een sorteerproces. Aanbevolen wordt om, eventueel in de toekomst, de meest gebruikte hulpstof-gewasbeschermingsproduct combinaties in kaart te brengen voor één gewasgroep (bijvoorbeeld appel of peer) en vanuit deze lijst, in samenwerking met bijvoorbeeld een specialist op het gebied van organische dan wel chemische chemie, te bekijken wat de mogelijkheden zijn voor het versneld afbreken van residuen van enkele hulpstoffen dan wel van gewasbeschermingsproducten.

## 2.4 Evaluatie opties multi-residu screenings technieken

Vanuit de sector focuswerkgroep gewasbeschermingsresiduen werd naar voren gebracht dat er een techniek gewenst is die alle residusorten zou kunnen meten. Sommige residuen kunnen namelijk alleen met LC-MS gemeten worden terwijl anderen alleen met GC-MS. Daardoor moet

er nu vaak dubbele analyses uitgevoerd worden op dezelfde batch vruchten. Het korte tijdsbestek en budget laten het echter niet toe om binnen dit project een geheel nieuwe detectietechniek te ontwikkelen en valideren. Er is wel gekeken hoe een dergelijke testmethode eruit zou kunnen zien: optimaal zou zijn als er een testmethode op de markt gebracht zou kunnen worden waarmee telers reeds zelf een (semi) kwantitatieve voorscreening kunnen doen. Alleen monsters die echt een te hoog residu gehalte laten zien (of bij twijfel) zouden dan door een gecertificeerd detectiebedrijf doorgemeten hoeven te worden. Dit zou eventueel middels een lakmoespapiertje (antilichamen tegen residuen) of enzym-substraat kleurreactie (Analytica Chimica Acta; Volume 674, Issue 2, 3 August 2010, Pages 227–233) gerealiseerd kunnen worden. Financieringsmogelijkheden voor ontwikkeling van proof-of-principle voor zo'n methode zullen nader bekeken worden.



Figuur 2: Voorbeeld van het gebruik van een lakmoespapiertje ([plantandsoil.unl.edu](http://plantandsoil.unl.edu)) aan de linkerzijde en het gebruik van een multi-enzym-substraat kleurreactie (Analytica Chimica Acta; Volume 674, Issue 2, 3 August 2010, Pages 227–233) aan de rechterzijde.