Test geschiktheid potentiële nieuwe gewasbeschermingsmiddelen voor Standaard Water

J. van Ruijven en B. Eveleens

Rapport WPR-981

Referaat

De toelating van imidacloprid, iprodion en pymetrozine is verlopen voor de Nederlandse glastuinbouw, waardoor deze middelen niet meer gebruikt kunnen worden in het Standaard Water. Zeven potentiële werkzame stoffen (fludioxonil, cyprodinil, penconazool, metalaxyl-M, flonicamid, flupyradifuron en acetamiprid) zijn geselecteerd ter vervanging van deze drie werkzame stoffen en zijn getest op stabiliteit in Standaard Water en onder invloed van toevoeging van natriumsulfiet, en analyseerbaarheid in de matrix van Standaard Water. Alle zeven geselecteerde werkzame stoffen bleken goed te analyseren en stabiel. Twee werkzame stoffen uit het huidige Standaard Water (spinosad en fenvaleraat) blijken niet goed analyseerbaar/niet stabiel. Daarom wordt geadviseerd ook deze stoffen te vervangen door twee nieuwe stoffen.

Abstract

The allowance for use of imidacloprid, iprodione and pymetrozine in Dutch greenhouse horticulture is not prolonged, therefore these active ingredients are no longer suitable for use Standardised Water. Seven potential active ingredients (fludioxonil, cyprodinil, penconazool, metalaxyl-M, flonicamid, flupyradifuron en acetamiprid) are selected to replace these three active ingredients and are tested for stability under influence of addition of sodium sulphite and analyzability in the Standardised Water matrix. All seven new active ingredients showed well analyzable and stable. Two active ingredients from current Standardised Water (spinosad and fenvalerate) showed not well analysable/not stable. It is advised to also replace these by two new active ingredients.

Rapportgegevens

Rapport WPR-981

Projectnummer: 3742306900

DOI: 10.18174/542628

Thema: Water & Emissie

Dit project/onderzoek is mede tot stand gekomen door de bijdrage van Rijkswaterstaat WVL.

Disclaimer

© 2021 Wageningen, Stichting Wageningen Research, Wageningen Plant Research, Business unit Glastuinbouw, Postbus 20, 2665 MV Bleiswijk T 0317 48 56 06, www.wur.nl/plant-research.

Kamer van Koophandel nr.: 09098104

BTW nr.: NL 8113.83.696.B07

Stichting Wageningen Research. 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, mechanisch, door fotokopieën, opnamen of enige andere manier zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van Stichting Wageningen Research.

Stichting Wageningen Research aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele schade voortvloeiend uit het gebruik van de resultaten van dit onderzoek of de toepassing van de adviezen.

Adresgegevens

Wageningen University & Research, BU Glastuinbouw

Postbus 20, 2665 ZG Bleiswijk

Violierenweg 1, 2665 MV Bleiswijk

T +31 (0)317 48 56 06

Inhoud

1	Introductie	5
1.1	Achtergrond	5
1.2	Aanpak	5
1.3	Doelstelling	5
1.4	Organisatie	5
2	Materiaal & Methode	7
2.1	Standaard Water	7
2.2	Uitvoeren beoordelingstoetsen	7
2.3	Potentiële nieuwe werkzame stoffen	7
2.4	Proefopzet	8
3	Resultaten en discussie	11
3.1	Samenstelling Standaard Water	11
3.2	Potentiële nieuwe werkzame stoffen voor Standaard Water	12
3.2.1	Algemeen	12
3.2.2	Acetamiprid	12
3.2.3	Cyprodinil	13
3.2.4	Flonicamid	14
3.2.5	Fludioxonil	16
3.2.6	Flupyradifurone	17
3.2.7	Metalaxyl-M	18
3.2.8	Penconazool	19
3.3	Middelen huidig Standaard Water	20
3.3.1	Algemeen	20
3.3.2	Abamectine	20
3.3.3	Boscalid	21
3.3.4	Esfenvaleraat	22
3.3.5	Kresoxim-methyl	23
3.3.6	Methoxyfenozide	24
3.3.7	Pirimicarb	25
3.3.8	Spinosad	26
3.3.9	Tolclofos-methyl	27
4	Conclusies	29
	Bijlage 1 Standaard Water V2.0	31

1 Introductie

1.1 Achtergrond

Van zuiveringsinstallaties die in de glastuinbouw worden gebruikt voor het verwijderen van gewasbeschermingsmiddelen uit te lozen restwater, moet worden aangetoond dat ze voldoen aan het wettelijk vereiste minimale 95% zuiveringsrendement. In het 'Meetprotocol voor testen zuiveringsrendement van zuiveringsinstallaties glastuinbouw [versie 1 juli 2017]' is hiervoor een testmethode vastgelegd (<https://www.helpdeskwater.nl/onderwerpen/emissiebeheer/@178939/meetprotocol-testen/>). Onderdeel van de methode is dat de installatie wordt getest met Standaard Water, waaraan 11 gewasbeschermingsmiddelen (werkzame stoffen) zijn toegevoegd (zie Bijlage 1 en het meetprotocol voor huidige samenstelling Standaard Water). Standaard Water is representatief voor een realistische worst-case samenstelling drainwater voor glastuinbouw teelten, zowel voor grondteelten als substraatteelten. Van drie van de werkzame stoffen (imidacloprid, iprodion, pymetrozine) is de toelating inmiddels vervallen of vervalt binnenkort. Daarom is een traject gestart voor herziening van de samenstelling van het Standaard Water. Daarbij wordt ook gekeken naar eventuele knelpunten ten aanzien van de stoffen uit het huidige Standaard Water waarvan de toelating niet verloopt (esfenvaleraat, spinosad).

1.2 Aanpak

Een werkgroep samengesteld uit betrokken partijen heeft een selectie gemaakt van zeven potentiële nieuwe werkzame stoffen ter vervanging van de drie vervallen middelen. Bij de selectie is rekening gehouden met de chemische structuur van het middel (om een zo breed mogelijk pakket aan chemische eigenschappen in Standaard Water te houden), type werkzame stof (fungicide, insecticide, etc.), analyseerbaarheid, detectiegrens, gebruik en toelatingshouder. Ook is direct gekeken naar de stabiliteit bij verschillende pH's en gevoeligheid voor fotolyse. Het voorliggende onderzoek bekijkt de stabiliteit en analyseerbaarheid van de potentiële nieuwe middelen en rapporteert de resultaten aan deze werkgroep. De werkgroep bereidt vervolgens een advies voor over de nieuwe samenstelling van het Standaard Water, op basis waarvan een besluit genomen wordt door de Stuurgroep van het Platform Duurzame Glastuinbouw.

1.3 Doelstelling

Er wordt gezocht naar middelen ter vervanging van imidacloprid, iprodion en pymetrozine. Doel van dit onderzoek is het vaststellen of de zeven geselecteerde potentieel geschikte werkzame stoffen:

1. Stabiël en meetbaar zijn na toevoegen aan het Standaard Water.
2. Stabiël en meetbaar zijn na monsterbehandeling met 5 g/l natriumsulfiet.
3. Een effect hebben op de fysische eigenschappen van het Standaard Water (UV-T, TOC, EC, pH).

1.4 Organisatie

De proefopzet is gemaakt in afstemming tussen Jim van Ruijven (Wageningen University & Research) en Corine Baltus (RWS-WVL) en besproken met de werkgroep vanuit het Platform Duurzame Glastuinbouw, met daarin Tom Smit (Bayer), Marianne Mul (Unie van Waterschappen), Steven van Zimmeren (Delfland, voorzitter BZG), Anja van Gemerden (Ministerie van LNV), Guus Meis (Glastuinbouw Nederland) en Dennis Kalf (RWS-WVL). De proef is uitgevoerd door Barbara Eveleens (WUR).

2 Materiaal & Methode

2.1 Standaard Water

Standaard Water is een realistische worst-case samenstelling drainwater uit glastuinbouwbedrijven, representatief voor zowel substraat als grondteeltbedrijven. Het water bevat nutriënten, sporenelementen, organische stof (huminezuren), deeltjes (illiet) en gewasbeschermingsmiddelen. De samenstelling van de huidige versie (versie 2) is weergegeven in Bijlage 1.

2.2 Uitvoeren beoordelingstoetsen

In beoordelingstoetsen die worden uitgevoerd voor het aantonen van het 95% zuiveringsrendement wordt water bemonsterd met in principe twee concentraties van de werkzame stoffen uit Standaard Water:

1. Onbehandeld water met de gewenste concentratie in Standaard Water (100%).
2. Behandeld water met een 'lage' concentratie (5%, oftewel 95% zuiveringsrendement).

Aan monsters met beide concentraties werkzame stoffen wordt 5 g/L natriumsulfiet toegevoegd voor het stopzetten van oxidatieve reacties. Natriumsulfiet reageert met overgebleven waterstofperoxide en ozon. Eerder onderzoek heeft aangetoond dat natriumsulfiet daarnaast een effect heeft op de pH van de genomen samples en dat daardoor hydrolyse van de werkzame stoffen kan optreden. Het effect van natriumsulfiet bij hoge concentraties kan anders zijn dan bij lage concentraties, daarom moet in dit onderzoek worden uitgezocht hoe het effect van toevoegen van natriumsulfiet is op beide concentraties van de potentieel nieuwe werkzame stoffen.

2.3 Potentiële nieuwe werkzame stoffen

In Tabel 1 zijn de overgebleven werkzame stoffen uit het Standaard Water weergegeven, samen met de zeven potentiële nieuwe werkzame stoffen.

Tabel 1

Concentratie van huidige en potentieel nieuwe werkzame stoffen (groen) in Standaard Water.

Werkzame stof	Middel	Rapportagegrens (µg/L)	Gewenste concentratie (µg/L)	5% gewenste concentratie (µg/L)	Stock
Boscalid	Collis		10	0.5	100
Kresoxim-methyl	Collis		5	0.25	100
Abamectine	Vertimec		50	2.5	10
Esfenvaleraat	Sumicidin		10	0.5	10
Methoxyfenozide	Runner		10	0.5	100
Pirimicarb	Pirimor		2	0.1	100
Spinosad	Tracer		10	0.5	100
Tolclofos-methyl	Rizolex		3	0.15	100
Fludioxonil	Switch	0.1	10	0.5	10
Cyprodinil	Switch	0.1	15	0.75	10
Penconazool	Topaz 100EC	0.1	10	0.5	10
Metalaxyl-M	Ridomil Gold	0.1	10	0.5	10
Flonicamid	Teppeki	0.1	10	0.5	100
Flupyradifuron	Sivanto Prime	0.1	10	0.5	100
Acetamiprid	Gazelle	0.1	10	0.5	10

Voor de nieuwe stoffen is begonnen met het vaststellen van de concentratie in Standaard Water, die moet worden aangehouden om 95% zuiveringsrendement betrouwbaar aan te kunnen tonen. De rapportagegrenzen zijn opgevraagd bij analyselaboratoria. Vermenigvuldigen van deze rapportagegrenzen met een factor 100 zorgt ervoor dat het mogelijk is om ook bij iets afwijkende concentraties, zoals gemeten tijdens een test, een zuiveringsrendement van 95% met voldoende zekerheid te kunnen aantonen. In Tabel 1 zijn ook de rapportagegrenzen en de concentraties van de werkzame stoffen in het Standaard Water van deze test weergegeven.

2.4 Proefopzet

Behandelingen

In Tabel 2 zijn de behandelingen weergegeven die in vijfvoud worden uitgevoerd in dit onderzoek. De drie variabelen zijn de concentratie van de werkzame stof in percentage van onbehandeld water, de hoeveelheid toegevoegde natriumsulfiet en het type water waaraan de middelen zijn toegevoegd. Regenwater is ook gebruikt als casus, om het effect van de meststoffen en organische en minerale vervuilingen in het water te kunnen onderscheiden.

Tabel 2

De uitgevoerde behandelingen in dit onderzoek.

Behandeling	Naam	Concentratie werkzame stof (%)	natriumsulfiet (g/L)	Water
1	Lage concentratie	5	0	Standaard Water
2	Lage concentratie	5	5	Standaard Water
3	Hoge concentratie	100	0	Standaard Water
4	Hoge concentratie	100	5	Standaard Water
5	Regenwater	100	0	Regenwater

Klaarmaken Standaard Water

In het lab is voor ieder middel een stockoplossing van 1 L klaargemaakt. Het middel is afgewogen voor 10 of 100 m³ en toegevoegd aan 1 L water, om de meetfout klein te maken. In het IDC Water is een tank van 2 m³ gevuld met regenwater. Aan deze tank werden de nutriënten en sporenelementen toegevoegd, in de concentraties van Standaard Water. De pH werd gesteld door toevoegen van Baskal, totdat een waarde van 5.5 was ingesteld. Vervolgens werd huminezuur en illiet toegevoegd en werd de pH nogmaals gecontroleerd. Van dit water is de TOC bepaald. Uit de stockoplossingen is daarna 10 mL (bij een stock voor 10 m³) of 1 mL (bij een stock voor 100 m³) toegevoegd aan de tank van 2 m³ voor het klaarmaken van het Standaard Water met 5% werkzame stof (lage concentratie). Dit water is een uur gemengd, voordat is overgegaan tot monsternamen. Het Standaard Water met de hoge concentratie is vervolgens klaargemaakt door aan het water respectievelijk 190 of 19 mL uit de stockoplossingen aan de tank van 2 m³ toe te voegen, zodat de concentratie van de werkzame stoffen is aangevuld tot 100% van de streefwaarde in Standaard Water. Ook nu is eerst een uur gemengd voordat is overgegaan tot monsternamen.

Parallel is een tank van 2 m³ gevuld met regenwater, waaraan alleen gewasbeschermingsmiddelen zijn toegevoegd vanuit de stockoplossingen in 100% van de streefwaarde in Standaard Water, dus 20 of 200 mL.

Lage concentratie gewasbeschermingsmiddelen

Na mengen van het water is de pH, EC en UV-T van het water gemeten. Uit de tank van 2 m³ met daarin Standaard Water met 5% van de gewenste concentratie werkzame stoffen is 10 L water genomen en verdeeld over 10 donkere, glazen monsterflessen van 1 L, voor analyse van werkzame stoffen. Aan vijf van deze flessen is 5 g/L natriumsulfiet toegevoegd en aan vijf flessen is niets toegevoegd. Alle flessen zijn geschud en vervolgens koel en donker weggezet. Als extra meting zijn twee bekeerglazen gevuld met 1 L van het klaargemaakte water en is de pH gemeten. Vervolgens werd aan beide flessen 5 g natriumsulfiet toegevoegd, werd kort geroerd om het schudden met een monsterfles na te bootsen en werd wederom de pH gemeten. Na een langere standtijd is de pH nogmaals gemeten als uiteindelijke waarde. Met deze meting is de test ook te relateren aan de eerder uitgevoerde test naar het effect van toevoegen van natriumsulfiet aan de huidige versie van het Standaard Water.

Hoge concentratie gewasbeschermingsmiddelen

Na het mengen is de pH, EC en UV-T van het water gemeten. De TOC van dit water is niet bemonsterd, maar het is niet de verwachting dat de TOC van de nieuwe versie van het Standaard Water hoger wordt dan in de huidige versie. Uit de tank van 2 m³ met daarin Standaard Water met 100% van de gewenste concentratie werkzame stoffen is 10 L water genomen en verdeeld over 10 donkere, glazen monsterflessen van 1 L, voor analyse van werkzame stoffen. Aan vijf van deze flessen is 5 g/L natriumsulfiet toegevoegd en aan vijf flessen is niets toegevoegd. Alle flessen zijn geschud en vervolgens koel en donker weggezet. Als extra meting zijn twee bekeerglazen gevuld met 1 L van het klaargemaakte water en is de pH gemeten. Vervolgens werd aan beide flessen 5 g natriumsulfiet toegevoegd, werd kort geroerd om het schudden met een monsterfles na te bootsen en werd wederom de pH gemeten. Na een langere standtijd is de pH nogmaals gemeten als uiteindelijke waarde. Met deze meting is de test ook te relateren aan de eerder uitgevoerde test naar het effect van toevoegen van natriumsulfiet aan de huidige versie van het Standaard Water.

Tegelijkertijd is een andere tank gevuld met 2 m³ regenwater en zijn de 8 overgebleven middelen uit Standaard Water en de 7 nieuwe middelen ook in de hoge concentratie vanuit de stockoplossingen toegevoegd aan deze bak (na pH-check en eventueel correctie). Uit deze tank zijn ook vijf monsterflessen gevuld, maar is geen natriumsulfiet toegevoegd. Deze metingen zijn gedaan om te checken of gemeten effecten worden veroorzaakt door de stoffen in Standaard Water.

De verzamelde samples zijn koel (4 °C) en donker opgeslagen en de volgende dag naar Groen Agro Control gestuurd voor analyse op werkzame stoffen. Esfenvaleraat en fludioxonil zijn met GC-MSMS geanalyseerd, de overige stoffen zijn met behulp van LC-MSMS geanalyseerd.

3 Resultaten en discussie

3.1 Samenstelling Standaard Water

In Figuur 1 is de concentratie van de verschillende nutriënten en sporenelementen uit het Standaard Water weergegeven, zoals gemeten tijdens de test. De spreidingsbalken geven de marges aan waarbinnen de samenstelling moet vallen om een representatieve test op te leveren. Voor alle nutriënten en sporenelementen vallen de concentraties ruim binnen de marges die gelden voor Standaard Water.

Figuur 1 Concentraties nutriënten (mmol/L) en sporenelementen (µmol/L) in het water tijdens de test.

Daarnaast zijn de gemeten pH, EC en UV-transmissie en de geanalyseerde hoeveelheid koolstof (TOC) factoren die van belang zijn voor het klaarmaken van het Standaard Water. Deze waarden zijn weergegeven (met grenswaarden) in Tabel 3.

Tabel 3

Overige parameters relevant voor Standaard Water.

Parameter met grenswaarden	Zonder GBM	Lage concentratie werkzame stof	Hoge concentratie werkzame stof
pH (5.0 - 6.0)		5.6	5.7
EC (2.5 - 3.5 mS/cm)		3.0	3.0
UV-transmissie (20 - 30 %)		22.2%	24.3%
TOC (7 - 15 mg C/L)	10; 9.8		

Het effect van sulfiet op de pH van het Standaard Water is vergelijkbaar met de resultaten uit het eerdere onderzoek (zie Tabel 4).

Tabel 4

Effect van toevoeging van natriumsulfiet aan Standaard Water.

		pH voor toevoeging sulfiet	pH na toevoeging sulfiet	Uiteindelijke pH
Lage concentratie	beker 1	5.8	8.1	8.5
	beker 2	5.8	8.1	8.5
Hoge concentratie	beker 1	5.9	8.1	8.3
	beker 2	5.9	8.1	8.4

3.2 Potentiële nieuwe werkzame stoffen voor Standaard Water

3.2.1 Algemeen

In de onderstaande paragrafen zijn per stof de analyseresultaten weergegeven in twee staafgrafieken. In de bovenste grafiek (a) zijn de concentraties van de werkzame stof weergegeven zoals die tijdens de test zijn gevonden, met daarin een balk met de gemiddelde waarde van de meting in vijfvoud voor iedere toegepaste behandeling. De spreidingsbalken geven hierin de standaarddeviatie aan. In de onderste grafiek (b) wordt de procentuele afwijking ten opzichte van de streefwaarde weergegeven.

3.2.2 Acetamiprid

De streefconcentratie voor acetamiprid in het Standaard Water is 10 µg/L (+/- 50%), daarmee wordt de streefconcentratie bij de lage concentratie 0.5 µg/L. In Figuur 2 zijn de resultaten van de metingen voor acetamiprid te zien. De standaarddeviatie (Figuur 2a) in de herhalingen is voor deze stof klein, de stof lijkt hierdoor over het algemeen goed te analyseren door het onderzoekslab. De gemeten concentratie in het regenwater is vergelijkbaar met de concentratie in het Standaard Water. Het lijkt er daarom op dat de samenstelling van het Standaard Water geen effect heeft op de gemeten concentratie van deze werkzame stof.

Figuur 2 a. Concentratie acetamiprid in de verschillende behandelingen (µg/L) en b. procentuele afwijking van de streefwaarde.

Uit Figuur 2b blijkt dat er geen effect is van het toevoegen van sulfiet op de gemeten concentratie acetamiprid. De werkzame stof is stabiel voor een pH-range van 4-9 (http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation11/Acetamiprid.pdf). De gevonden afwijking van de streefwaarde kan mogelijk zijn veroorzaakt door een te lage dosering.

Uit bovenstaande kan geconcludeerd worden dat acetamiprid (Gazelle) geschikt is om te gebruiken in Standaard Water voor het bepalen van het verwijderingsrendement van zuiveringsinstallaties.

3.2.3 Cyprodinil

De streefconcentratie voor cyprodinil in het Standaard Water is 15 µg/L (+/- 50%). In Figuur 3a is te zien dat de standaarddeviatie in de herhalingen voor deze stof klein is, het lijkt daarmee dat de stof over het algemeen goed te analyseren is door het onderzoekslab. De gemeten concentratie in het regenwater is vergelijkbaar met de concentratie in het Standaard Water. Het lijkt er daarom op dat de samenstelling van het Standaard Water geen effect heeft op de gemeten concentratie van deze werkzame stof.

Figuur 3 a. Concentratie cyprodinil in de verschillende behandelingen (µg/L) en **b.** procentuele afwijking van de streefwaarde.

In Figuur 3b is te zien dat er geen duidelijk effect is van het toevoegen van sulfiet op de gemeten concentratie cyprodinil. De werkzame stof is stabiel binnen de pH-range 4-9 (http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Specs/Cyprodinil09.pdf). De gevonden procentuele afwijking van de streefwaarde kan mogelijk zijn veroorzaakt door een te lage dosering.

Uit bovenstaande kan geconcludeerd worden dat cyprodinil (Switch) geschikt is om te gebruiken in Standaard Water voor het bepalen van het verwijderingsrendement van zuiveringsinstallaties.

3.2.4 Flonicamid

De streefconcentratie voor flonicamid in het Standaard Water is 10 µg/L (+/- 50%). In Figuur 4a is te zien dat de standaarddeviatie in de herhalingen voor deze stof klein is, het lijkt daarmee dat de stof over het algemeen goed te analyseren is door het onderzoekslab. De gemeten concentratie in het regenwater is vergelijkbaar met de concentratie in het Standaard Water. Het lijkt er daarom op dat de samenstelling van het Standaard Water geen invloed heeft op de gemeten concentratie van deze werkzame stof.

Figuur 4 a. Concentratie flonicamid in de verschillende behandelingen ($\mu\text{g/L}$) en **b.** procentuele afwijking van de streefwaarde.

In Figuur 4b blijkt dat er geen duidelijk effect is van het toevoegen van sulfiet op de gemeten concentratie flonicamid. De werkzame stof is stabiel binnen de pH-range 4-5, iets minder stabiel bij een pH van 9 (http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation2015/FLONICAMID__282_.pdf). De gevonden procentuele afwijking van de streefwaarde kan mogelijk zijn veroorzaakt door een te lage dosering.

Uit bovenstaande kan geconcludeerd worden dat flonicamid (Teppeki) geschikt is om te gebruiken in Standaard Water voor het bepalen van het verwijderingsrendement van zuiveringsinstallaties.

3.2.5 Fludioxonil

De streefconcentratie voor fludioxonil in het Standaard Water is 10 µg/L (+/- 50%). In Figuur 5a is te zien dat de standaarddeviatie in de herhalingen voor deze stof over het algemeen klein is, daarmee lijkt deze stof over het algemeen goed te analyseren door het onderzoekslab. Alleen bij de hoge concentratie werkzame stoffen met sulfiet is de standaarddeviatie groter, wat veroorzaakt wordt door één uitschieter. De gemeten concentratie in het regenwater is vergelijkbaar met de concentratie in het Standaard Water. Het lijkt er daarom op dat de samenstelling van het Standaard Water geen effect heeft op de gemeten concentratie van deze werkzame stof. In Figuur 5b is te zien dat er geen duidelijk effect is van het toevoegen van sulfiet op de gemeten concentratie fludioxonil. De werkzame stof is stabiel binnen de pH-range 5-9 (http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation04/FLUDIOXONIL.pdf). De gevonden procentuele afwijking van de streefwaarde kan mogelijk zijn veroorzaakt door een te lage dosering. Uit bovenstaande kan geconcludeerd worden dat fludioxonil (Switch) geschikt is om te gebruiken in Standaard Water voor het bepalen van het verwijderingsrendement van zuiveringsinstallaties.

Figuur 5 a. Concentratie fludioxonil in de verschillende behandelingen (µg/L) en b. procentuele afwijking van de streefwaarde.

3.2.6 Flupyradifurone

De streefconcentratie voor flupyradifurone in het Standaard Water is 10 µg/L (+/- 50%). In Figuur 6a is te zien dat de standaarddeviatie in de herhalingen voor deze stof klein is, daarmee lijkt deze stof over het algemeen goed te analyseren door het onderzoekslab. De gemeten concentratie in het regenwater is vergelijkbaar met de concentratie in het Standaard Water. Het lijkt er daarom op dat de samenstelling van het Standaard Water geen effect heeft op de gemeten concentratie van deze werkzame stof.

In Figuur 6b is te zien dat er geen effect is van het toevoegen van sulfiet op de gemeten concentratie flupyradifurone. De werkzame stof is stabiel binnen de pH-range 4-9 (http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation2016/FLUPYRADIFURONE.pdf). De gevonden procentuele afwijking van de streefwaarde kan mogelijk zijn veroorzaakt door een te lage dosering.

Uit bovenstaande kan geconcludeerd worden dat flupyradifurone (Sivanto Prime) geschikt is om te gebruiken in Standaard Water voor het bepalen van het verwijderingsrendement van zuiveringsinstallaties.

Figuur 6 a. Concentratie flupyradifurone in de verschillende behandelingen (µg/L) en b. procentuele afwijking van de streefwaarde.

3.2.7 Metalaxyl-M

De streefconcentratie voor metalaxyl-M in het Standaard Water is 10 µg/L (+/- 50%). In Figuur 7a is te zien dat de standaarddeviatie in de herhalingen voor deze stof klein is, daarmee lijkt deze stof over het algemeen goed te analyseren door het onderzoekslab. De gemeten concentratie in het regenwater is vergelijkbaar met de concentratie in het Standaard Water. Het lijkt er daarom op dat de samenstelling van het Standaard Water geen effect heeft op de gemeten concentratie van deze werkzame stof.

In Figuur 7b is te zien dat er niet of nauwelijks effect is van het toevoegen van sulfiet op de gemeten concentratie metalaxyl-M. De werkzame stof is stabiel binnen de pH-range 4-7 en bij pH 9 (halfwaardetijd in water van 116 dagen) (http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation04/MetalaxylM.pdf).

Uit bovenstaande kan geconcludeerd worden dat metalaxyl-M (Ridomil Gold) geschikt is om te gebruiken in Standaard Water voor het bepalen van het verwijderingsrendement van zuiveringsinstallaties.

Figuur 7 a. Concentratie metalaxyl-M in de verschillende behandelingen (µg/L) en b. procentuele afwijking van de streefwaarde.

3.2.8 Penconazool

De streefconcentratie voor penconazool in het Standaard Water is 10 µg/L (+/- 50%). In Figuur 8a is te zien dat de standaarddeviatie in de herhalingen voor deze stof klein is, daarmee lijkt de stof goed te analyseren door het onderzoekslab. De gemeten concentratie in het regenwater is vergelijkbaar met de concentratie in het Standaard Water. Het lijkt er daarom op dat de samenstelling van het Standaard Water geen effect heeft op de gemeten concentratie van deze werkzame stof.

In Figuur 8b is te zien dat er geen effect is van het toevoegen van sulfiet op de gemeten concentratie penconazool. De werkzame stof is stabiel binnen de pH-range 4-9 (<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/509.htm>).

Uit bovenstaande kan geconcludeerd worden dat penconazool (Topaz 100EC) geschikt is om te gebruiken in Standaard Water voor het bepalen van het verwijderingsrendement van zuiveringsinstallaties.

Figuur 8 a. Concentratie penconazool in de verschillende behandelingen (µg/L) en **b.** procentuele afwijking van de streefwaarde.

3.3 Middelen huidig Standaard Water

3.3.1 Algemeen

In de onderstaande paragrafen zijn per stof de analyseresultaten weergegeven in twee staafgrafieken. In de bovenste grafiek (a) zijn de concentraties van de werkzame stof weergegeven zoals die tijdens de test zijn gevonden, met daarin een balk met de gemiddelde waarde van de meting in vijfvoud voor iedere toegepaste behandeling. De spreidingsbalken geven hierin de standaarddeviatie aan. In de onderste grafiek (b) wordt de procentuele afwijking ten opzichte van de streefwaarde weergegeven.

3.3.2 Abamectine

De streefconcentratie van abamectine in Standaard Water is 50 µg/L (+/- 50%). Uit Figuur 9a blijkt dat de standaarddeviatie in de herhalingen voor deze stof klein is, daarmee lijkt de stof over het algemeen goed te analyseren door het onderzoekslab. De gemeten concentratie in het regenwater en in het Standaard Water is nagenoeg gelijk aan elkaar en vlakbij de streefwaarde. Het lijkt er daarom op dat de samenstelling van het Standaard Water geen effect heeft op de gemeten concentratie van deze werkzame stof.

Uit Figuur 9b blijkt dat er een beperkt effect is van het toevoegen van sulfiet op de gemeten concentratie, maar dat de verlaging van de gemeten concentratie bij de hoge en de lage concentratie van de werkzame stof in dezelfde orde van grootte valt en daardoor weinig invloed heeft op het berekende zuiveringsrendement.

De resultaten van het uitgevoerde onderzoek en ook de reeds eerder uitgevoerde beoordelingstoetsen voor zuiveringsinstallaties geven geen aanleiding om abamectine (Vertimec) te vervangen.

Figuur 9 a. Concentratie abamectine in de verschillende behandelingen ($\mu\text{g/L}$) en b. procentuele afwijking van de streefwaarde.

3.3.3 Boscalid

De streefconcentratie voor boscalid in het Standaard Water is $10 \mu\text{g/L}$ (+/- 50%). In Figuur 10a is te zien dat de standaarddeviatie in de herhalingen voor deze stof klein is, daarmee lijkt deze stof over het algemeen goed te analyseren door het onderzoekslab. De gemeten concentratie in het regenwater en in het Standaard Water is nagenoeg gelijk aan elkaar, maar wel ongeveer 20% lager dan de streefwaarde. Het is niet de verwachting dat er een effect is van de samenstelling van het Standaard Water op de gemeten concentratie van deze werkzame stof.

Uit Figuur 10b blijkt dat er geen effect is van het toevoegen van sulfiet op de gemeten concentratie boscalid. De gevonden procentuele afwijking van de streefwaarde voor alle monsters kan mogelijk zijn veroorzaakt door een te lage dosering.

De resultaten van het uitgevoerde onderzoek en ook de reeds eerder uitgevoerde beoordelingstoetsen voor zuiveringsinstallaties geven geen aanleiding om boscalid (Collis) te vervangen.

Figuur 10 a. Concentratie boscalid in de verschillende behandelingen ($\mu\text{g/L}$) en b. procentuele afwijking van de streefwaarde.

3.3.4 Esfenvaleraat

De streefconcentratie voor esfenvaleraat in het Standaard Water is $10 \mu\text{g/L}$ (+/- 50%). Uit Figuur 11a blijkt dat de standaarddeviatie voor deze stof relatief groot is, daarmee lijkt de stof minder goed te analyseren is door het onderzoekslab. De gemeten concentratie in het regenwater en in het Standaard Water verschillen veel, waardoor ook een adsorptie-effect van deze stof aan bijvoorbeeld de huminezuren uit het Standaard Water niet uit te sluiten is.

Uit Figuur 11b blijkt dat er geen duidelijk effect is van het toevoegen van sulfiet op de gemeten concentratie esfenvaleraat, maar dat de stof over het algemeen nauwelijks wordt teruggevonden. De procentuele afwijking is voor lage en hoge concentraties nagenoeg gelijk. Het is niet de verwachting dat de zeer grote afwijking van de gewenste concentratie veroorzaakt wordt door een te lage dosering.

Op grond van het feit dat in dit onderzoek en ook uit eerder onderzoeken is gebleken dat, mogelijk als gevolg van een adsorptie-effect, esfenvaleraat in aanzienlijk lagere concentraties wordt terug gemeten dan verwacht, wordt aanbevolen esfenvaleraat te vervangen door een andere stof.

Figuur 11 a. Concentratie esfenvaleraat in de verschillende behandelingen (µg/L) en b. procentuele afwijking van de streefwaarde.

3.3.5 Kresoxim-methyl

De streefconcentratie voor kresoxim-methyl in het Standaard Water is 5 µg/L (+/- 50%) en is gekoppeld aan de dosering van boscalid, omdat het in hetzelfde geformuleerde product aanwezig is. Uit Figuur 12a blijkt dat de standaarddeviatie in de herhalingen voor deze stof klein is, daarmee lijkt de stof over het algemeen goed te analyseren door het onderzoekslab. De gemeten concentratie in het regenwater en in het Standaard Water zonder natriumsulfiet is nagenoeg gelijk aan elkaar, maar wel ongeveer 30% lager dan de streefwaarde. Het lijkt er daarom op dat de samenstelling van het Standaard Water geen effect heeft op de gemeten concentratie van deze werkzame stof.

Uit Figuur 12b blijkt dat er hooguit een klein effect is van het toevoegen van sulfiet op de gemeten concentratie kresoxim-methyl (verlaging). De gevonden procentuele afwijking van de streefwaarde kan mogelijk zijn veroorzaakt door een te lage dosering.

De resultaten van het uitgevoerde onderzoek en ook de reeds eerder uitgevoerde beoordelingstoetsen voor zuiveringsinstallaties geven geen aanleiding om kresoxim-methyl (Collis) te vervangen.

Figuur 12 a. concentratie kresoxim-methyl in de verschillende behandelingen ($\mu\text{g/L}$) en b. procentuele afwijking van de streefwaarde.

3.3.6 Methoxyfenozide

De streefconcentratie voor methoxyfenozide in het Standaard Water is $10 \mu\text{g/L}$ ($\pm 50\%$). Uit Figuur 13a blijkt dat de standaarddeviatie in de herhalingen voor deze stof klein is, daarmee lijkt de stof over het algemeen goed te analyseren door het onderzoekslab. De gemeten concentratie in het regenwater en in het Standaard Water is nagenoeg gelijk aan elkaar, maar wel ongeveer 20% lager dan de streefwaarde. Het lijkt er daarom op dat de samenstelling van het Standaard Water geen effect heeft op de gemeten concentratie van deze werkzame stof. Uit Figuur 13b blijkt dat er geen effect is van het toevoegen van sulfiet op de gemeten concentratie methoxyfenozide. De gevonden procentuele afwijking van de streefwaarde kan mogelijk zijn veroorzaakt door een te lage dosering.

De resultaten van het uitgevoerde onderzoek en ook de reeds eerder uitgevoerde beoordelingstoetsen voor zuiveringsinstallaties geven geen aanleiding om methoxyfenozide (Runner) te vervangen.

Figuur 13 a. oncentratie methoxyfenozone in de verschillende behandelingen ($\mu\text{g/L}$) en b. procentuele afwijking van de streefwaarde.

3.3.7 Pirimicarb

De streefconcentratie voor pirimicarb in het Standaard Water is $2 \mu\text{g/L}$ ($\pm 50\%$). Uit Figuur 14a blijkt dat de standaarddeviatie in de herhalingen voor deze stof klein is, daarmee lijkt de stof over het algemeen goed te analyseren door het onderzoekslab. De gemeten concentratie in het regenwater komt meer in de buurt van de streefwaarde dan de concentratie in het Standaard Water. Het lijkt er daarom op dat er een beperkt effect is van de samenstelling van het Standaard Water op de gemeten concentratie van deze werkzame stof.

Uit Figuur 14b blijkt dat er geen duidelijk effect is van het toevoegen van sulfiet op de gemeten concentratie pirimicarb. Bij de lage concentratie van de werkzame stof lijkt er een effect te zijn van natriumsulfiet, maar dit effect is niet gevonden in het eerder uitgevoerde onderzoek naar het effect van natriumsulfiet. De gevonden procentuele afwijking van de streefwaarde kan mogelijk zijn veroorzaakt door een te lage dosering.

De resultaten van het uitgevoerde onderzoek en ook de reeds eerder uitgevoerde beoordelingstoetsen voor zuiveringsinstallaties geven geen aanleiding om pirimicarb (Pirimor) te vervangen.

Figuur 14 a. Concentratie pirimicarb in de verschillende behandelingen ($\mu\text{g/L}$) en b. procentuele afwijking van de streefwaarde.

3.3.8 Spinosad

De streefconcentratie voor spinosad in het Standaard Water is $10 \mu\text{g/L}$ (+/- 50%), maar zoals beschreven in het meetprotocol is 3x deze hoeveelheid toegevoegd ($30 \mu\text{g/L}$). Uit Figuur 15a blijkt dat de standaarddeviatie in de herhalingen voor deze stof klein is, hoewel de verschillen tussen de behandelingen groot zijn bij een gelijke toegevoegde hoeveelheid. De concentratie in regenwater wijkt veel af van de concentratie in de behandelingen met Standaard Water, maar is zelfs nog lager, waardoor het effect niet is te verklaren door adsorptie. Er is hiervoor geen andere verklaring gevonden.

In Figuur 15b lijkt er een effect te zijn van het toevoegen van sulfiet op de gemeten concentratie spinosad (verlaging). Bij de behandelingen van Standaard Water zonder sulfiet (lage en hoge concentratie) wordt meer teruggevonden dan bij de behandeling met sulfiet. Er is geen duidelijke oorzaak gevonden voor de grote afwijking van de streefwaarde.

Gezien de bovenstaande resultaten en de wisselende resultaten van de eerder uitgevoerde onderzoeken wordt aanbevolen deze stof te vervangen door een nieuwe werkzame stof, mits er voldoende nieuwe stoffen geschikt blijken te zijn.

Figuur 15 a. Concentratie spinosad in de verschillende behandelingen ($\mu\text{g/L}$) en b. procentuele afwijking van de streefwaarde (gerekend met een streefwaarde van $30 \mu\text{g/L}$).

3.3.9 Tolclofos-methyl

De streefconcentratie voor tolclofos-methyl in het Standaard Water is $3 \mu\text{g/L}$ (+/- 50%). Uit Figuur 16a blijkt dat de standaarddeviatie in de herhalingen voor deze stof klein is, daarmee lijkt de stof over het algemeen goed te analyseren door het onderzoekslab. De gemeten concentratie in het regenwater is vergelijkbaar met de concentratie in het Standaard Water. Het lijkt er daarom op dat de samenstelling van het Standaard Water geen effect heeft op de gemeten concentratie van deze werkzame stof.

Uit Figuur 16b blijkt dat er een duidelijk effect is van het toevoegen van sulfiet op de gemeten concentratie tolclofos-methyl (verlaging), maar het effect treedt in gelijke mate op bij lage en hoge concentratie. De gevonden procentuele afwijking van de streefwaarde kan mogelijk zijn veroorzaakt door een te lage dosering. De resultaten van het uitgevoerde onderzoek en ook de reeds eerder uitgevoerde beoordelingstoetsen voor zuiveringsinstallaties geven geen aanleiding om tolclofos-methyl (Rizolex) te vervangen.

Figuur 16 a. Concentratie tolclofos-methyl in de verschillende behandelingen ($\mu\text{g/L}$) en b. procentuele afwijking van de streefwaarde.

4 Conclusies

Een test is uitgevoerd naar de geschiktheid van zeven werkzame stoffen als potentiële vervangers van drie stoffen uit Standaard Water, die niet meer toegelaten zijn voor toepassing in de glastuinbouw in Nederland. De stabiliteit in Standaard water, de stabiliteit onder invloed van natriumsulfiet en de analyseerbaarheid zijn onderzocht voor deze zeven werkzame stoffen. Hiervoor zijn de zeven potentiële vervangende stoffen toegevoegd aan Standaard Water in 5% van de streefconcentratie en in 100% van de streefconcentratie en is een vergelijking gemaakt tussen toevoeging van 0 en 5 g/L natriumsulfiet. In het onderzoek zijn ook de acht overgebleven werkzame stoffen uit het Standaard Water meegenomen.

Uit het onderzoek is gebleken dat de zeven nieuwe werkzame stoffen stabiel zijn in Standaard Water en stabiel zijn onder invloed van de toevoeging van 5 g/L natriumsulfiet. Ook zijn de stoffen goed analyseerbaar. Geconcludeerd kan worden dat alle zeven potentieel vervangende werkzame stoffen geschikt zijn om aan het Standaard Water toe te voegen.

Van de acht overgebleven werkzame stoffen zijn voor esfenvaleraat en spinosad de resultaten van de analyses afwijkend. Voor beide stoffen worden aanzienlijk lagere concentraties gemeten dan wat verwacht wordt op basis van de gedoseerde hoeveelheid. Dit is ook geconstateerd bij de tot nu toe uitgevoerde onderzoeken. De oorzaak hiervan is niet duidelijk. Gezien de wisselende en afwijkende resultaten voor esfenvaleraat en spinosad wordt aanbevolen om beide stoffen in het Standaard Water te vervangen. Dit ook mede gezien het feit dat er voldoende potentieel vervangende middelen geschikt zijn om aan het Standaard Water toe te voegen.

Bijlage 1 Standaard Water V2.0

Bepaling	Eenheid	Streefcijfer	Grenswaarden
EC	mS/cm	3.0	2.5 – 3.5
pH		5.5	5 – 6
NH ₄	mmol/l	0.5	0.1 – 0.5
K	mmol/l	7.0	5 – 8
Na	mmol/l	6.0	4 – 8
Ca	mmol/l	8.0	5 – 8
Mg	mmol/l	3.5	2.5 – 4.5
NO ₃	mmol/l	17.0	13 – 21
Cl	mmol/l	6.0	4 – 8
SO ₄	mmol/l	6.0	3.5 – 6.5
HCO ₃	mmol/l	1.0	0.1 – 1.0
P (H ₂ PO ₄)	mmol/l	0.7	0.5 – 1.5
Fe (DTPA)	µmol/l	37.5	30 – 45
Mn	µmol/l	20	15 – 25
Zn	µmol/l	5	3 – 10
B	µmol/l	50	35 – 65
Cu	µmol/l	2	0.5 – 3.5
Mo	µmol/l	1	0.5 – 1.5

Vervuiling	Gekozen product	Concentratie	Vorm
mineraal	Illiet	6 mg.L	Gedroogd poeder
organisch	Fulvo en Humuszuren (Leonardiet)	10 mg.L	Gedroogd granulaat

Geformuleerd product	Type	Werkzame stof	Samenstelling	Toevoegen aan 1000L	Concentratie in Standaard Water
Colis	vloeistof	boscalid + kresoxim-methyl	boscalid: 200 gr/L kresoxim methyl: 100 gr/L	50 µl	10 µg/L 5 µg/L
Vertimec	vloeistof	abamectine	18 g/L	2.8 ml	50 µg/L
Sumicidin	vloeistof	esfenvaleraat	25 gr/L	400 µl	10 µg/L
Admire	korrel	imidacloprid	70% (w/w)	6 mg	4 µg/L
Rovral Aquello	vloeistof	iprodion	500 g/L	100 µl	50 µg/L
Runner	vloeistof	methoxyfenozide	240 g/L	42 µl	10 µg/L
Pirimor	korrel	pirimicarb	50% (w/w)	4 mg	2 µg/L
Plenum 50 WG	korrel	pymetrozine	50% (w/w)	100 mg	50 µg/L
Tracer	vloeistof	spinosad	480 g/L	21 µl	10 µg/L
Rizalex	vloeistof	tolclofos-methyl	500 g/L	6 µl	3 µg/L

To explore
the potential
of nature to
improve the
quality of life

Wageningen University & Research,
BU Glastuinbouw
Postbus 20
2665 ZG Bleiswijk
Violierenweg 1
2665 MV Bleiswijk
T +31 (0)317 48 56 06
www.wur.nl/glastuinbouw

Rapport WPR-981

De missie van Wageningen University & Research is 'To explore the potential of nature to improve the quality of life'. Binnen Wageningen University & Research bundelen Wageningen University en gespecialiseerde onderzoeksinstituten van Stichting Wageningen Research hun krachten om bij te dragen aan de oplossing van belangrijke vragen in het domein van gezonde voeding en leefomgeving. Met ongeveer 30 vestigingen, 5.000 medewerkers en 12.000 studenten behoort Wageningen University & Research wereldwijd tot de aansprekende kennisinstellingen binnen haar domein. De integrale benadering van de vraagstukken en de samenwerking tussen verschillende disciplines vormen het hart van de unieke Wageningen aanpak.