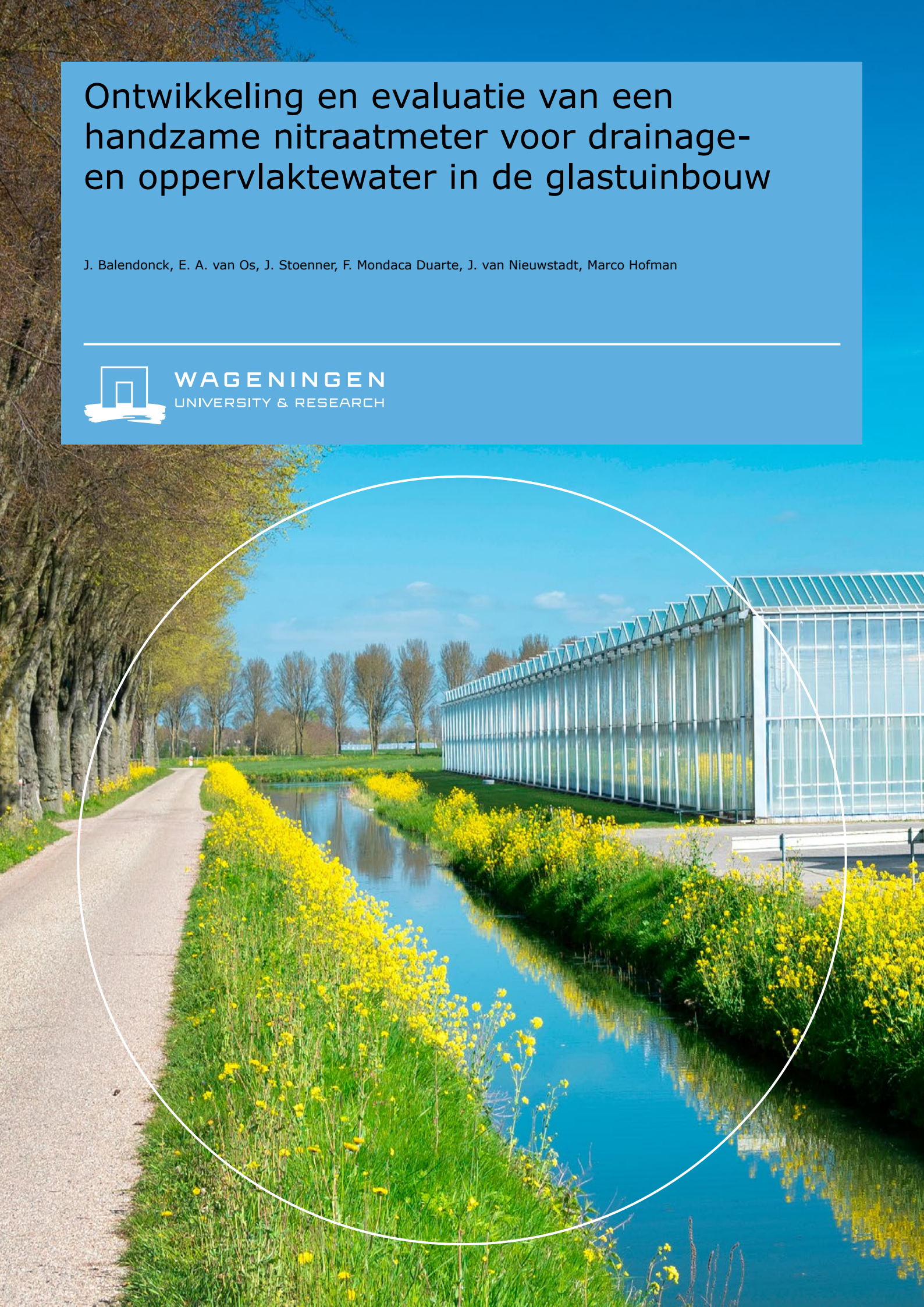


Ontwikkeling en evaluatie van een handzame nitraatmeter voor drainage- en oppervlaktewater in de glastuinbouw

J. Balendonck, E. A. van Os, J. Stoenner, F. Mondaca Duarte, J. van Nieuwstadt, Marco Hofman



WAGENINGEN
UNIVERSITY & RESEARCH



Referaat

In 2027 moet de glastuinbouw in Nederland nagenoeg emissieloos telen. De oppervlaktewaterkwaliteit in tuinbouwgebieden verbetert al, maar ongewilde lekkages vormen op dit moment nog een probleem. Het meten van de oppervlaktewaterkwaliteit door telers zelf op en rond hun bedrijf zou meer inzicht kunnen geven in calamiteiten. Nitraat meten in oppervlaktewater lijkt een goede methode om voedingswater in oppervlaktewater door lekkages aan te tonen. Er is daarom onderzoek gedaan naar een nitraatmeter welke telers zelf eenvoudig kunnen toepassen. Op basis van gewenste technische en praktische specificaties zijn op de markt beschikbare handmeters en prototypen uit onderzoek beoordeeld op onder andere geschiktheid, nauwkeurigheid, gebruiksgemak en kostprijs. Met de meest geschikt bevonden handmeter is een praktijkevaluatie uitgevoerd bij een zestal glastelers. De meter is handzaam bevonden, robuust en voldoende betrouwbaar om verhoogde concentraties van nitraat in oppervlaktewater te detecteren. De meter heeft een groot meetbereik waardoor zowel in oppervlaktewater als in voedingsoplossingen en drainagewater gemeten kan worden. Voor het opsporen van lekkages moet het oppervlaktewater wekelijks gecontroleerd worden. De nauwkeurigheid van de meter is minder dan die van laboratoriumanalyses, maar de lage aanschafprijs en verbruikskosten zijn van dien aard dat het gebruik van de handmeter voordeliger is zodra er meer dan één meting per week wordt uitgevoerd.

Abstract

By 2027, greenhouse horticulture in the Netherlands must grow almost emission-free. The surface water quality in horticultural areas is already improving, but unwanted leaks are currently still a problem. Measuring surface water quality by growers themselves on and around their greenhouse could provide more insight into disasters. Measuring nitrate in surface water seems to be a good method to detect fertigation water in surface water due to leaks. Research has therefore been conducted into a nitrate meter that growers can easily use themselves. Based on desired technical and practical specifications, handheld meters available on the market and prototypes from research have been assessed for, among other things, suitability, accuracy, ease of use and cost price. A practical evaluation was carried out at six greenhouse growers using the handheld meter found to be most suitable. The meter has been found to be handy, robust, and sufficiently reliable to detect increased concentrations of nitrate in surface water. The meter has a large measuring range, allowing measurements to be made in surface water as well as in nutrient solutions and drainage water. To detect leaks, the surface water must be checked weekly. The accuracy of the meter is less than that of laboratory analyses, but the low purchase price and operational costs are such that the use of the hand meter is more economical as soon as more than one measurement is carried out per week.

Rapportgegevens

Rapport WPR-1323

Projectnummer: 374.228.8500

DOI: <https://doi.org/10.18174/657873>

Dit onderzoek is tot stand gekomen door bijdragen van Glastuinbouw Nederland, Stichting Wageningen Research - BU Glastuinbouw en imec, beiden van One Planet Research Center, Acacia Water, Hoogheemraadschap Delfland, Fixeau B.V. en Stichting AKVO. Aan de praktijkevaluatie hebben verschillende (anonieme) glastuinders meegewerkt uit de regio Westland/Oostland. Het onderzoek is uitgevoerd in het kader van een PPS-project onder de naam "Handzame nitraatmeting" met financiering van: de Topsector Tuinbouw & Uitgangsmaterialen (LWV19235, BO-60-002-003), Stichting Kennis in je kas (www.kennisinjekas.nl) binnen het programma Glastuinbouw Waterproof (www.glastuinbouwwaterproof.nl) en Stichting IMEC Nederland. Verder werd dit project mede mogelijk gemaakt door een financiële bijdrage vanuit het Stimuleringsbudget Emissiebeperking Glastuinbouw (www.stowa.nl/glastuinbouw).



Disclaimer

© 2024 Wageningen, Stichting Wageningen Research, Wageningen Plant Research, Businessunit Glastuinbouw
Postbus 20, 2665 MV Bleiswijk T 0317 48 56 06, 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, Businessunit Glastuinbouw

Postbus 20, 2665 ZG Bleiswijk
Violierenweg 1, 2665 MV Bleiswijk
T +31 (0)317 48 56 06
wur.nl/glastuinbouw

Postbus 644, 6700 AP Wageningen
Droevendaalsesteeg 1, 6708 PB Wageningen
T +31 (0)317 48 60 01
wur.nl/glastuinbouw

Inhoud

Samenvatting	7
1 Inleiding	9
1.1 Aanleiding	9
1.2 Doel	10
1.3 Achtergrond	11
1.4 Werkplan	12
2 Haalbaarheid (Stap 1)	14
2.1 Eisenpakket handzame nitraathandmeter	14
2.2 Nitraatmeettechnieken en sensoren	15
2.2.1 Meetmethodieken voor nitraatbepalingen	15
2.2.2 Beschikbare nitraatmeters voor haalbaarheidsexperimenten	16
2.3 Haalbaarheidsexperimenten	20
2.3.1 Selectie meetsystemen voor haalbaarheidsevaluatie	20
2.3.2 1 ^{ste} meetronde met 11 meters	20
2.3.3 2 ^{de} meetronde met 8 meters	24
2.3.4 Derde meetronde met LAQUAtwin	29
2.3.5 Observaties en analyse	31
2.3.6 Conclusies	32
2.4 Conclusie haalbaarheidsevaluatie	34
3 Ontwikkelen en functionele testen van een prototype (Stap 2)	36
3.1 Prototype handzame nitraatmeter	36
3.2 Functionele testen	37
3.2.1 Eerste evaluatie prototype handmeter	37
3.2.2 Tweede evaluatie prototype handmeter	37
3.2.3 Evaluatie LAQUAtwin	42
3.3 Conclusie ontwikkeling prototype handmeter	44
4 Evaluatie en demonstratie (Stap 3)	46
4.1 Marktverkenning prototype handmeter	46
4.2 Praktijkevaluatie	46
4.2.1 Plan van aanpak	46
4.2.2 Resultaten	50
4.3 Demonstratie	55
5 Discussie en conclusie	56
5.1 Discussie	56
5.2 Conclusies	60
5.3 Vervolgstappen	61
5.4 Impact	61
Literatuur	62
Bijlage 1 Afkortingen	65
Bijlage 2 Informatie voor telersevaluatie	66
Bijlage 3 Vragenlijst telers	69

Samenvatting

Wetgeving vereist dat de glastuinbouw in 2027 nagenoeg emissieloos teelt. Telers recirculeren om zo min mogelijk te lozen. De kwaliteit van het oppervlaktewater in de tuinbouwgebieden verbetert daarom, maar lekkages vormen op dit moment nog een probleem. Het meten van de oppervlaktewaterkwaliteit door telers zelf, zou inzicht kunnen geven in calamiteiten. Maar, het meten van de waterkwaliteit is geen eenvoudige opgave. De elektrische geleidbaarheid, als indicator van emissies, kan worden gemeten, maar is niet representatief genoeg voor het opsporen van drainwaterlozingen of lekkages. Nitraat, een van de boosdoeners, lijkt wel als goede tracer gebruikt te kunnen worden.

De afgelopen jaren zijn verschillende nitraatmeters op de markt gebracht, maar omdat deze vaak onpraktisch werken of te duur zijn, zijn ze niet breed toegepast in de glastuinbouw. Om bij onverwachte calamiteiten eenvoudiger lekkages op te kunnen sporen, is daarom onderzoek gedaan naar een betrouwbaar, robuust en draagbaar meetapparaat voor nitraat.

Eerst zijn randvoorwaarden voor het gebruik en technische eisen van de apparatuur vastgesteld. Vervolgens zijn zowel een aantal meetmethoden en -systemen met elkaar vergeleken van op de markt beschikbare producten alsmede ook van in ontwikkeling zijnde prototypen. Deze zijn beoordeeld op nauwkeurigheid, gebruiksgemak, of meetdata eenvoudig naar een computer gestuurd kan worden, of de meter moet worden gekalibreerd en wat de aanschafprijs is, of zal worden. Met de meest geschikt bevonden handmeter, de LAQUAtwin van Horiba, is een praktijkevaluatie uitgevoerd bij een zestal glastelers in het Westland.

De meter is handzaam bevonden, robuust, draagbaar en voldoende betrouwbaar om verhoogde concentraties van nitraat in het drainage- en oppervlaktewater te detecteren. De meter heeft een groot meetbereik (0,1 – 25 mmol nitraat per liter), waardoor zowel drainage- en oppervlaktewater alsmede proces- en drainwater gemeten kunnen worden. De lage aanschafprijs en verbruikerskosten zijn van dien aard dat het gebruik van de handmeter voordeel heeft zodra er meer dan één meting per week wordt uitgevoerd. Daar is snel aan voldaan, omdat voor het opsporen van lekkages het vereist is om regelmatig het oppervlaktewater te controleren. De meter werkt in dat geval als een alarmbel doordat de teler direct kan zien als er een lekkage is. Het is daarbij aanbevolen om vaker (een aantal keren per jaar, en in ieder geval bij verhoogde nitraat concentraties) monsters van drainage- en/of oppervlaktewater te nemen en die (ter referentie) te laten analyseren in het lab. Door het meten van nitraat op en rond het bedrijf kunnen telers actief meewerken aan de verbetering van de oppervlaktewaterkwaliteit rond hun bedrijf.

1 Inleiding

1.1 Aanleiding

Naar aanleiding van de Europese Kaderrichtlijn Water (KRW)¹ heeft de overheid met de glastuinbouwsector afgesproken toe te werken naar (nagenoeg) nul-emissie voor nutriënten en gewasbeschermingsmiddelen (GBM) in 2027. In 2013 zijn hiervoor de emissienormen stikstof voor substraatteelten in werking getreden, die stapsgewijs afbouwen naar 0-emissie in 2027. De verplichte zuivering van al het lozingswater per 1 januari 2018 is een incentive voor telers om versneld toe te werken naar een emissieloos teeltsysteem, om zodoende kosten voor zuivering te verlagen of zelfs te voorkomen. Grondgebonden teelten moeten voldoen aan de zorgplicht, met daarin gebruiksnormen voor stikstof en fosfaat. Drainwater bij substraatteelt, drainagewater bij grondgebonden teelt en filterspoelwater (indien gespoeld met drain- of bemest gietwater) vallen onder de zuiveringsplicht; het water moet voor lozing (op de riolering) gezuiverd worden van gewasbeschermingsmiddelen (GBM). Daarvoor is het belangrijk dat alle relevante waterstromen op de juiste manier worden verzameld en afgevoerd.

Betrokken overheden, sectoren, organisaties en kennisinstellingen werken gezamenlijk aan de overkoepelende ambitie voor voldoende chemisch schoon en ecologisch gezond water voor duurzaam gebruik. Veel aandacht en overleg over de waterkwaliteit in het landelijk gebied en het waterbewustzijn van de agrariër, hebben de waterkwaliteit in de afgelopen jaren sterk verbeterd, maar niet voldoende om de doelen van de KRW te halen en ambities waar te maken (Delfland, 2019).

Om uiteindelijk in 2027 aan de KRW-doelstellingen te voldoen zijn er waterkwaliteitsdoelstellingen vastgelegd in het Waterbeheerplan 2016-2021. Delfland meet en bewaakt daartoe de waterkwaliteit in haar gebied (o.a. stikstof, fosfaat, chloride, zuurstof, bestrijdingsmiddelen en vegetatie) en hanteert een prestatie indicator met een concentratie van maximaal 1,8 mg/L² voor totaal-stikstof³. Alle meetresultaten worden getoetst aan de geldende normen. Elk jaar wordt er op een aantal basislocaties gemeten. Daarnaast is er ook een roulerend meetnet om meer gedetailleerde informatie te verzamelen in de regio. Delfland gebruikt voor het vaste meetnet on-line meetapparatuur, maar ook een robuust en betrouwbaar handmeetapparaat. De meetresultaten en conclusies worden elk jaar gerapporteerd in de waterkwaliteitsrapportage en op een kaart op hun website (Delfland, 2019).

Het waterschap verricht metingen in het watersysteem door watermonsters te nemen en die te laten analyseren in het laboratorium. Ook gebruikt het waterschap nauwkeurige, maar uiterst prijzige, handmeters voor nitraat. Vanwege de hoge kosten beperkt het waterschap zich tot hoofdwatersysteem- en deelgebiedsniveau. Het ruimtelijke inzicht in de haarvaten van het watersysteem blijft hierdoor beperkt, waardoor niet vast te stellen is welke delen van een gebied verantwoordelijk zijn voor een stijging dan wel daling van concentraties bij het KRW-meetpunt. Deze gegevens zijn over het algemeen niet of vrijwel niet "real-time" beschikbaar voor de agrariërs of natuurbeheerders. Zij hebben behoefte aan data welke instantaan beschikbaar zijn, anders is de oorzaak van de veranderde nitraatwaarde vaak niet meer te achterhalen. Naarmate de waterkwaliteitsgegevens fijnmazig en sneller bekend zijn, geeft het de teler meer inzicht in het ontstaan van een nitraatlozing en daarmee meer mogelijkheden om de emissie te voorkomen. Meten bij de bron geeft dan ook meer kansen om snel en effectief problemen aan te kunnen pakken.

¹ De EU-grondwaterkwaliteitsnorm voor nitraat (NO_3^-) is 50 mg/L, dit is gebaseerd op een gezondheidskundig aspect. Omgerekend naar stikstof (N) komt dit overeen met 11,3 mg N per liter.

² Bij telers in de glastuinbouw is het gebruikelijk om concentraties van meststoffen, waaronder nitraat, aan te duiden in mmol/L. In dit rapport zullen daarom waar relevant ook telkens de waarden in mmol/L tussen haakjes vermeld worden. De mmol/L waarde voor nitraat kan omgerekend worden uit mg NO_3^- /L door deze waarde door een factor 62 te delen. Meetssystemen hanteren soms ook ppm (parts per million), welke identiek is aan de mg/L. Daar waar een concentratie in mg/L, mmol/L of ppm vermeld wordt, is altijd bedoeld voor nitraat (NO_3^-). Wanneer het om een andere stikstof vorm gaat zal dat apart vermeld worden.

³ Nitraatconcentraties in oppervlaktewater (3 tot 5 mg/L) zijn over het algemeen veel lager dan die in grondwater. De prestatie indicator van het waterschap voor oppervlaktewater van 1,8 mg/L totaal-N (waarbij totaal-N bestaat uit alle aanwezige N zoals in NO_3^- en NH_4^+) komt, omgerekend naar nitraat, overeen met 8 mg NO_3^- /L (0,13 mmol/L), ruim een factor 6 lager dan de grondwaterkwaliteitsnorm.

De reden voor het uitvoeren van dit onderzoek is dat glastuinders graag zelf die monitoring (via nitraatmeting) willen oppakken om inzicht te verkrijgen in de uitspoeling van GBM en meststoffen van het eigen bedrijf, maar nog geen adequate tools daarvoor beschikbaar hebben. De afgelopen jaren is er in monitoringsprojecten ervaring opgedaan door telers met het meten van elektrische geleidbaarheid (EC) en nitraat in het fijnmazige netwerk van watergangen. In "Samen Meten, Samen Weten" (Glastuinbouw Waterproof, 2019) zijn in samenwerking met Glastuinbouw Nederland waterkwaliteitsmetingen in het Hoogheemraadschap van Delfland uitgevoerd door 15 glastuinbouw ondernemers. Zij meten de EC met een elektronische sensor en nitraat met kleur-strips, en beiden kunnen via een smartphone worden uitgelezen. Bij de evaluatie kwam sterk de wens naar voren om de nitraatmeting op dezelfde wijze uit te kunnen voeren als de EC-meting, dus met een elektronische sensor die makkelijker en betrouwbaarder in het gebruik is. Het is daarom zinvol om een bruikbare elektronische handmeter voor nitraat te zoeken of daartoe specifiek te ontwikkelen om het idee van "Samen Meten, Samen Weten" de komende jaren verder uit te kunnen rollen.

1.2 Doel

Het doel van dit onderzoek is om een robuust en draagbaar meetapparaat te ontwikkelen (of te vinden) dat langs elektronische weg betrouwbaar nitraat kan meten in oppervlaktewater, drainagewater en proceswater van de glastuinbouw, betaalbaar is voor telers en makkelijk in het gebruik. Hierdoor krijgt een teler meer inzicht in de kwaliteit van het water op en om het bedrijf. De gevolgen van bedrijfsactiviteiten op de waterkwaliteit van het oppervlaktewater worden daarmee inzichtelijk, zodat telers gericht kunnen werken naar (nagenoeg) nul-emissie van nutriënten en gewasbeschermingsmiddelen. Dit apparaat moet telers ondersteunen om foutenbronnen (b.v. lekkages) op te sporen in kassen, om zo zelf proactief toe te werken naar nul-emissie van meststoffen en gewasbeschermingsmiddelen.

Het beoogde resultaat van dit project is een getest prototype van een draagbare elektronische nitraat handmeter voor oppervlaktewater, drainagewater of proceswater. Het apparaat moet betaalbaar, breed toepasbaar, robuust, snel en betrouwbaar genoeg zijn om gebruikt te kunnen worden door telers in de glastuinbouw en mogelijk andere sectoren in de land- en tuinbouw. De meter moet nauwkeurig genoeg zijn en een relevant meetbereik hebben om ongeoorloofde emissies te kunnen opsporen. Het systeem moet aansluiten bij nu al in gebruik zijnde monitoringssystemen voor waterkwaliteitsmetingen (bv. EC-meting), en moet geschikt zijn om (draadloos) te koppelen aan een mobiele telefoon, waardoor een App de meetwaarden kan verzenden naar een centrale server (website). Het apparaat moet op de markt verkrijgbaar zijn of een geschikt prototype moet door een toeleverancier zonder veel moeite en kosten in massaproductie genomen kunnen worden en op de markt kunnen zijn binnen een tot twee jaar. Een eventueel prototype zou ontwikkeld kunnen worden op basis van nieuwe uitkomsten uit lopend onderzoek naar nitraat meettechnieken op basis van UV-metingen (AgriNuPes, 2017, Franken, 2021); Ion-Selectieve Electroden (ISE) (Van Anh T. Dam, Marcel A. G. Zevenbergen, 2019) en van colorimetrische sensoren (Waterloo en Verhagen, 2022). Een concrete onderzoeksvraag daartoe was: "Kan op basis van een van deze drie meetmethoden een geschikte handmeter voor nitraat ontwikkeld worden?"

De nagestreefde impact is dat Nederland in 2030 kringlooplandbouw met duurzaam gebruik van nutriënten heeft, zodat grond- en oppervlaktewatersystemen duurzaam functioneren en de humane invloed op waterkwaliteit beperkt is. De achterliggende gedachte is namelijk dat zodra telers de beschikking krijgen over een handzame nitraatmeter, zij beter in staat zullen zijn om in 2027 aan de emissiedoelstellingen voor de sector (Kaderrichtlijn Water en Delta-aanpak Waterkwaliteit op het vlak van zowel chemische als ecologische waterkwaliteit) te voldoen door brongerichte emissiereductie van nutriënten & contaminanten. Zodra er geen emissies van gewasbeschermingsmiddelen en nutriënten (stikstof, fosfor, ed.) vanuit de glastuinbouw naar bodem en water ontstaan, zal dit uiteindelijk bijdragen aan de doelen welke beschreven zijn in de verschillende meerjarige missie-gedreven innovatieprogramma's (MMIP's) van de Nederlandse Kennis en Innovatie agenda (KIA)⁴. Concreet zijn dit voor het domein Landbouw, Water, en Voedsel: "Aanpak voor emissies uit agrarische sector. End-of-pipe emissies beperken" (A1) en "Verbeteren waterkwaliteit" (C4) met name door bij te dragen aan het emissie-loos telen (nastreven van nul-lozing) in de glastuinbouw.

⁴ <https://kia-landbouwwatervoedsel.nl/>

Daarnaast levert het onderzoek een bijdrage aan innovaties voor de glastuinbouwsector bedoeld als in de Sleuteltechnologie (ST1) "Smart Technologies in Agri-Horti-Water-Food" door te werken aan meettechniek (sensoren) voor nitraat. Het achterliggende doel van het onderzoek is om de waterkwaliteit op de langere termijn te verbeteren (C4), en door nul-emissie van meststoffen en gewasbeschermingsmiddelen vanuit de glastuinbouw te realiseren (A1). Deze doelen moeten worden bereikt door voor telers een werkbare methode te demonstreren om nitraat in oppervlakte- en drainagewater te kunnen meten op basis van een eenvoudige handmeter (ST1).

1.3 Achtergrond

Omdat nitraat nog niet te meten is met betaalbare draagbare elektronische meetapparatuur, gebruiken telers nu kleur-strips en een smartphone App. Deze techniek is goedkoop, maar is bewerkelijk vanwege het werken met een kleurenkaart en ook niet voldoende betrouwbaar omdat de meettijd de verkleuring van de strips, en daarbij het meetresultaat, kan beïnvloeden. Ook is het meetbereik te beperkt om zowel oppervlaktewater als mede drainagewater te kunnen meten. Het idee is een nieuwe handmeter te ontwikkelen die betrouwbaarder en nauwkeuriger zal werken, maar die wellicht niet zo nauwkeurig hoeft te zijn als de dure apparatuur die nu door de waterschappen wordt gebruikt. Daarmee is de verwachting uiteindelijk een handmeter op de markt te kunnen laten brengen die qua prijs goedkoper zal zijn dan de huidige dure meters. Een marktverkenning moet de investeringsruimte bij telers voor dit apparaat in kaart brengen. De oplossing wordt verwacht vanuit de doorontwikkeling van recente innovaties zoals een on-line NPK-doorstroomsensor voor de telerspraktijk gebaseerd op een (UV-VIS) optische meetmethode (AgriNuPes, WUR); een geminiaturiseerde ion-selectieve nitraatsensor (IMEC); en een mogelijke doorontwikkeling van de colorimetrie methode (Acacia Water). De concrete onderzoeksvraag is: "Kan op basis van een van deze drie meetmethoden een handzaam en mobiel meetapparaat ontwikkeld worden om betrouwbare momentane waarden in korte tijd te leveren?"

Nitraat is een belangrijke parameter voor typering van de kwaliteit van het oppervlaktewater. De waterschappen verzamelen momentane meetwaarden voor nitraat in een deel van de watergangen ten behoeve van de monitoringsplicht van de KRW. De reguliere methode om nitraat in water te bepalen is door monsternamen en vervolgens analyse door een laboratorium (b.v. AQUON of Groen Agro Control). Voor een bedrag van € 25 heeft de monsternemer zo binnen enkele dagen een overzicht van een groot aantal elementen in het water. Voor een heel pakket met alle mineralen en gewasbeschermingsmiddelen kan een monster tot € 200 - 800 oplopen afhankelijk of het laboratorium gecertificeerd is.

Omdat monsternamen en -analyse traag werkt en kostbaar wordt wanneer veel metingen vereist zijn, is de glastuinbouwsector nu op zoek naar een betaalbaar, betrouwbaar en handzaam mobiel meetapparaat voor het zelf meten van nitraat in oppervlaktewater (lage concentraties), maar ook voor toepassing in de kas (drainagewater met hogere concentraties). Met behulp van een dergelijke meter kan de glastuinder snel problemen rond en in zijn kas detecteren en zo proactief werken aan de doelstelling van nul-emissie.

In 2018 is een project "samen meten, samen weten" opgestart door het Hoogheemraadschap van Delfland (HHD) in samenwerking met de glastuinbouw, met het doel om telers nauwer te betrekken bij de waterkwaliteit. Het is een vervolg op de gebiedsgerichte aanpak, waarin het hoogheemraadschap polder voor polder de waterkwaliteit fijnmazig en intensief monitort, verontreinigingsbronnen lokaliseert en in overleg treedt met de telers om knelpunten op te lossen. In dit project meten 15 tuinders iedere twee weken de waterkwaliteit (EC en nitraatgehalte) rond hun bedrijven met ter beschikking gestelde handmeters. De metingen worden gepubliceerd op de website van het project en zijn toegankelijk voor de betrokkenen. Het is de bedoeling dat de proef wordt uitgerold naar alle telers in het beheersgebied van HHD welke meedoen aan het collectieve zuiveringsproject AWZI. Via het actief zelf meten van de waterkwaliteit (participatieve monitoring) is beoogd dat de waterstromen van de bedrijven beter gesloten worden, en alleen lozing op riolering plaatsvindt. Alleen wanneer alle waterstromen met GBM op riolering worden geloosd, heeft de zuiveringstechniek een toegevoegde waarde op de waterkwaliteit in het gebied. Binnen dit project is ervaring opgedaan met het zelf meten van de waterkwaliteit. Parameters als EC, pH en temperatuur zijn nauwkeurig te meten met draagbare meetapparatuur en de momentane waarden zijn direct te verwerken. Om nitraat te meten gebruiken telers kleurstrips welke met een smartphone uitgelezen kunnen worden.

Van deze applicatie zijn twee systemen in omloop: de Deltares Nitraat App en de Akvo Caddisfly App. Beide technieken maken gebruik van een kleurkaart om verschillen in belichting en tussen smartphone camera's te corrigeren. Een overzicht van bruikbare meetprincipes daarvoor is gegeven in Grossi (2019). Beide systemen zijn vanwege hun toepasbaarheid en betrouwbaarheid echter niet geschikt voor een brede toepassing in de glastuinbouw.

Deltares (2016) heeft de Nitraat App voor de smartphone ontwikkeld. De app scant en interpreteert nitraatstrips, laat direct het meetresultaat zien en heeft de optie om de meetresultaten meteen te visualiseren op een website (Delta Data Viewer). In die viewer kunnen per gebruikersgroep specifieke combinaties van achtergrondkaarten, meetinformatie en gebiedseigenschappen samengesteld worden. Via de App kunnen agrariërs eenvoudig nitraat in water meten en de natte nitraatstrips uitlezen. Een meting kan uitgevoerd worden in een halve minuut en kost ca. € 0,50. De methode heeft een beperkte nauwkeurigheid en laat in het gebied van 0 – 50 mg NO₃⁻/L afwijkingen zien tot ±30% (Deltares, 2024). Voor deze App is internationale belangstelling, o.a. vanuit Denemarken (Waterforum, 2018), maar ook de USA en Nieuw-Zeeland. De technologie van de app is ook toe te passen op andere parameters waarvoor teststrips beschikbaar zijn, zoals ammonium, fosfaat, sulfaat, chloride en pH. De nitraat-app van Deltares kan in Nederland gratis worden gedownload, en is recent vernieuwd (Deltares, 2023).

AKVO heeft de Akvo Caddisfly App ontwikkeld (AKVO, 2019). Akvo Caddisfly is een eenvoudig, goedkoop, open source, smartphone-gebaseerd waterkwaliteitsteststelsysteem verbonden met het online dataplatform Akvo Flow. Met behulp van een speciale strip die in een watermonster wordt gedompeld, verschijnt een kleurenpatroon dat wordt geïnterpreteerd door de Caddisfly-app. Akvo Caddisfly is snel, betrouwbaar en bespaart financiële middelen door monsterafname, transport en laboratoriumkosten overbodig te maken. Testen kunnen betaalbaar opschalen, met gegevens die toegankelijk en deelbaar zijn via een online dashboard. Caddisfly en Flow zijn volledig geïntegreerd en kunnen beide worden gebruikt in afgelegen gebieden, offline en online. De AKVO App wordt door Acacia Water toegepast omdat deze techniek multifunctioneel is en meerdere parameters kan meten, en omdat voor de kalibratie een extra kleurenreferentiekaart wordt gebruikt die deze methode nauwkeuriger maakt dan de Nitraat App. Ook deze techniek is goedkoop, maar volgens telers nog niet voldoende betrouwbaar. De meettijd en wisselende lichtomstandigheden beïnvloeden namelijk het meetresultaat door respectievelijk de verkleuring van de strips en de uitlezing daarvan met de smartphone. De smartphone-app kan de metingen (+ locatie en tijdstip) versturen naar een gezamenlijk dashboard. Op het dashboard hebben alle deelnemers real-time inzicht in de waterkwaliteit van het gebied. Tijdens regelmatige bijeenkomsten worden de resultaten en mogelijke verbetermaatregelen gezamenlijk besproken met tuinders en het Hoogheemraadschap (Burger et al., 2019). Voorlopige evaluatie van de techniek bij telers toont ook aan dat men deze meetmethode in de praktijk te bewerkelijk vindt.

De verwachting is dat er een technische oplossing te ontwikkelen zal zijn die betrouwbaarder en nauwkeuriger zal werken dan de huidige kleurstrip technologie, maar die wellicht niet zo betrouwbaar hoeft te zijn als de apparatuur die nu door het waterschap wordt gebruikt. Daarmee hoopt het consortium een sensor te kunnen maken die qua prijs veel goedkoper is dan de huidige elektronische sensoren. De inschatting is dat een prijs tot € 1.000 per meetapparaat acceptabel zou kunnen zijn voor de telers. Een marktverkenning moet de investeringsruimte bij telers en voor de diverse sectoren voor dit apparaat wel beter in kaart brengen. Mogelijk moet het apparaat daarmee universeel zijn en ook andere stoffen kunnen meten. Van Geer (2016) geeft een recent overzicht van bestaande elektronische meetmethoden, die veelal duur zijn en gebruikt worden door laboratoria en waterschappen. Een goedkope en praktische oplossing wordt verwacht vanuit recente innovaties uit onderzoek die tot een nieuwe toepassing kan leiden. Mogelijke routes zijn de UV-VIS spectrometrie en Ion-selectieve elektroden.

1.4 Werkplan

Het plan om tot een geschikte nitraat handmeter te komen bestond uit drie stappen. Het doel was om in iedere stap de geschiktheid van de handmeter naar een hoger plan te brengen met daarbij horend de volgende mijlpalen:

1. Onderzoek van de haalbaarheid van handzame nitraatmeter: Plan van aanpak ontwikkeling (TRL3).

2. Ontwikkelen van een prototype, en het functioneel testen onder laboratoriumomstandigheden: Prototype getest (TRL4).
3. Prototype evalueren en demonstren onder praktijkomstandigheden: Prototype beschikbaar voor marktpartijen (TRL7).

Hierin verwijst TRL naar "Technology Readiness Level", een methode om de stappen die een innovatie kan doormaken van idee naar markrijp product (RVO, 2022). Een positieve uitkomst van het onderzoek (een geschikte handmeter) is van groot belang om de achterliggende doelen van emissievrij telen te realiseren voor 2027. In verband met het risico dat er geen haalbaar traject te definiëren zou zijn waarin een betaalbare, goed functionerende elektronische nitraatsensor ontwikkeld zou kunnen worden, is er halverwege het onderzoek (in Stap 2) daarom een Go/No Go moment ingelast. De beslissing van of, en zo ja hoe, er naar de derde stap gegaan zou worden zou afhangen van of er een goed onderbouwd plan voor doorontwikkeling van het prototype zou liggen, met concrete kengetallen voor het tijdspad, de kosten en de financiering, maar vooral ook met commitment van betrokken partijen. In geval van een No/Go zou het onderzoek het liefst een alternatief plan moeten opleveren, mogelijk met aangepaste doelstelling. Achtereenvolgens worden nu de drie stappen in meer detail beschreven.

Onderzoek van de haalbaarheid en Plan van Aanpak (Stap 1)

Op basis van literatuuronderzoek, een marktverkenning en een mede door de sector opgezet eisenpakket, zal een lijst gemaakt worden van meettechnieken waarmee nitraat in oppervlaktewater en drainagewater gemeten kan worden. Ten aanzien van oppervlaktewater gaat het om lagere concentraties (globaal tot 50 mg NO₃⁻/L) en bij drainagewater in de kas juist om hogere concentraties (300 – 1500 mg NO₃⁻/L). Er wordt gezocht naar de meest veelbelovende meettechniek werkend volgens een van deze methoden: UV-VIS-licht, Ion-selectief of colorimetrie. Voor elke methode zal de beste meettechniek geselecteerd worden en daarmee zal een proof-of-principle en test worden uitgevoerd. De bestaande kleurstrip methode (colorimetrie) wordt daarin meegenomen om zo te onderzoeken wat de betrouwbaarheid van de nu gebruikte methode daadwerkelijk is. De methode gebruikt door het waterschap (monsternamen en -analyse) zal daarbij als referentie gebruikt worden. De metingen van de verschillende sensoren worden vergeleken met meting van nitraatconcentraties volgens laboratoriumstandaarden. Op basis van deze test zal een selectie gemaakt worden voor één meettechniek die interessant is om door te ontwikkelen en te gaan testen onder semi-praktijkomstandigheden in Stap 2. Bij de selectie wordt rekening gehouden met criteria zoals handzaamheid, robuustheid, duurzaamheid, onderhoudsgevoeligheid, nauwkeurigheid, betaalbaarheid, meetbereik en beschikbaarheid op langere termijn.

Ontwikkelen en functionele testen van een prototype (Stap 2)

In deze stap zal een prototype ontwikkeld worden. Dit prototype zal vervolgens binnen een laboratoriumomgeving functioneel getest worden op nauwkeurigheid en meetbereik voor gecontroleerde oplossingen en praktijkwater (oppervlaktewater, drainagewater). Dit om invloed van andere stoffen (andere opgeloste stoffen en zwevend stof) op de meting van nitraat vast te stellen. Ook zal er een korte eenvoudige test gedaan worden onder praktijkomstandigheden. Wanneer de testen een positief resultaat hebben, zal gekeken worden of het prototype tot een praktisch en economisch haalbare handmeter doorontwikkeld kan worden.

Evaluatie en demonstratie van het prototype (Stap 3)

Er zullen een aantal prototype handmeters gebouwd worden. Daarmee zullen in de glastuinbouwpraktijk zowel buiten als binnen de kas evaluaties uitgevoerd worden. De metingen zullen door personen uitgevoerd worden die zowel veel als minder ervaring hebben met het meten van oppervlaktewater en drainagewater, dit om de handzaamheid en robuustheid van de handmeter te evalueren. Ook zullen duurtesten in lab- en buitenomgeving uitgevoerd worden om de duurzaamheid en onderhoudsgevoeligheid te testen. Uiteindelijk moet dit een getest en gedemonstreerd prototype opleveren dat geschikt is om door een marktpartij om te vormen tot een handmeter welke geschikt is voor massaproductie.

Deze drie stappen wordt in het vervolg in per stap in een apart hoofdstuk behandeld, waarbij voor iedere stap de deelresultaten en conclusies aan bod komen. In het laatste hoofdstuk zullen alle resultaten in een discussie behandeld worden alvorens de eindconclusie wordt gepresenteerd.

2 Haalbaarheid (Stap 1)

2.1 Eisenpakket handzame nitraathandmeter

Op basis van gesprekken met deskundigen (waterschap en onderzoek) en telers in de glastuinbouw zijn de volgende eisen voor de nitraat handmeter vastgesteld.

- Het op te leveren eindresultaat moet een getest prototype handmeter voor nitraat zijn dat geschikt is om nitraatconcentraties te kunnen meten in oppervlakte- en drainagewater of proceswater over een meetbereik van 5 – 1.250 mg NO₃⁻/L (0,1 – 20 mmol NO₃⁻/L), met het uiteindelijke doel om grotere lekkages (qua concentratie) naar het oppervlaktewater te kunnen opsporen.

De achterliggende gedachte hierbij is dat de meter het liefst zowel oppervlaktewater (5 - 50 mg NO₃⁻/L, 0,1 – 0,8 mmol NO₃⁻/L) als ook het drainagewater moet kunnen meten. Het drainagewater wat in normale situaties gevonden wordt in de onderbemaling heeft concentraties die in de orde van die van het oppervlaktewater liggen (24 – 45 ppm (mg/L) of 0.4 – 0.7 mmol/L⁵). Maar, als lekkages in ondergrondse leidingen plaatsvinden, en de teler heeft daar geen weet van, dan kan de concentratie nitraat mogelijk die van proceswater (bv. irrigatie- of drainwater) benaderen en dus veel hoger zijn (tot 1.250 mg NO₃⁻/L, 20 mmol NO₃⁻/L).

- Het meetbereik moet geschikt zijn om emissies vanuit de glastuinbouw te kunnen detecteren voor concentraties kleiner dan 150 mg NO₃⁻/L. Er moet gestreefd worden naar een zo hoog mogelijke resolutie en nauwkeurigheid (doel: 9 mg NO₃⁻/L en 10% van de meetwaarde).

De KRW-richtlijn voor grondwater geeft een drempelwaarde voor 50 mg NO₃⁻/L. Voor oppervlaktewater liggen we gebruikelijke waarden vaak anders. De referentiewaarden voor nitraat, gemeten door het waterschap HHD⁶, liggen tussen de 4,5 en 22 mg NO₃⁻/L voor boezemwater, het grootste waterstelsel met de betere waterkwaliteit. In de lageregelegen delen en kleinere sloten vindt het waterschap meestal waarden tot 45 mg NO₃⁻/L. Als het waterschap in de onderbemalingsput meet bij een tuinder dan wordt die waarde vergeleken met die van de omliggende sloten. Uit ervaring weet het waterschap dat boven de 65 mg NO₃⁻/L er veelal sprake is van een (lichte) lekkage. Bij waarden boven de 110 mg NO₃⁻/L is meestal sprake van een duidelijke lekkage. Ter verificatie worden in dat geval ook monsters op GBM en nutriënten genomen.

Het hoogheemraadschap vindt nitraat concentraties in het oppervlaktewater acceptabel als die onder de 1,8 mg NO₃-N/L blijven (de prestatie indicator voor totale stikstof), wat overeenkomt met 9 mg NO₃⁻/L (Waterloo en Verhagen, 2022). De waarde van 1,8 mg NO₃-N/L komt nagenoeg overeen met de standaard meetfout die opgegeven is voor het meetinstrument (YSI) dat HHD gebruikt voor de metingen: 2 mg NO₃-N/L of 10% van de meetwaarde⁷. Omdat niet verwacht wordt dat de gezochte handmeter nauwkeuriger zal werken dan het veel duurdere meetapparaat van het waterschap is de streef nauwkeurigheid van de handmeter een nauwkeurigheid (van de meetwaarde) van 10% met een meetresolutie/nauwkeurigheid van 9 mg NO₃⁻/L.

- Metingen moeten snel uitgevoerd kunnen worden, en het aantal kalibraties moet het liefst beperkt blijven. Desgewenst mag de meter gekalibreerd kunnen worden voor twee bereiken: oppervlaktewater en drainagewater (Laag: 5 tot 150 mg NO₃⁻/L) en proceswater (Hoog: 150 – 1.250 mg NO₃⁻/L).

⁵ Deze waarden voor nitraat zijn gevonden bij metingen die uitgevoerd zijn aan onderbemalingsmonsters van telers welke in Stap 3 de praktijkevaluatie hebben uitgevoerd.

⁶ Mondelinge communicatie met HHD.

⁷ Het HHD kalibreert deze meter iedere week (bij 1 en 100 mg NO₃-N/L) en vervangt de sensor gemiddeld een keer per drie maanden.

-
- Het apparaat moet betrouwbaar werken en robuust zijn, en niet onderhoudsgevoelig. Een wenselijke optie is om gemeten data direct beschikbaar te maken via een clouddienst voor opslag en analysedoeleinden.
 - De handmeter moet op de markt beschikbaar kunnen zijn ruim voor 2027. De aanschafprijs moet het liefst onder de € 1.000 liggen, maar zeker niet hoger dan € 1.500. De jaarlijkse directe kosten moeten beperkt blijven en niet hoger zijn dan de kosten voor het nemen van monsters voor analyse in het lab.

2.2 Nitraatmeettechnieken en sensoren

2.2.1 Meetmethodieken voor nitraatbepalingen

Er bestaan diverse methodieken om nitraat in water te kunnen bepalen. Waterloo en Verhagen (2022; Hoofdstuk 3, pagina 11 – 14) geven een volledig overzicht en duiding van deze meetprincipes. Voor toepassing als handzame nitraatmeter zijn daarvan vooral de volgende methoden van belang: de striptest kleurbepaling (colorimetrie), UV-VIS spectrometrie en de ion-selectieve elektrode (ISE). Deze worden achtereenvolgens nader beschreven.

Strip-test kleurbepaling (colorimetrie)

Een traditionele methode om nitraat te bepalen in water, vooral gebruikt in laboratoria, is die van colorimetrie door adsorptie. Bij een monster wordt daartoe een reagens toegevoegd. Op basis van de verkleuring is dan de nitraatconcentratie af te leiden. Nitriet (NO_2) in combinatie met bepaalde kleurstoffen geeft een sterke absorptie bij 540 nm, een golfenlengte in het zichtbare licht spectrum, die afhankelijk is van de concentratie van nitriet in de oplossing. Door nitraat te reduceren tot nitriet, en daarna de met nitriet reagerende kleurstoffen toe te voegen, kan de mate van absorptie gemeten worden. Door deze te vergelijken met de absorptie van de oplossing voordat kleurstoffen toegevoegd waren kan de concentratie van nitraat (+ nitriet) bepaald worden.

De kleurstrip handmeters van Deltares en AKVO zijn gebaseerd op deze colorimetrische methode, waarbij niet de kleur in de oplossing gemeten wordt maar die van een water-absorberend oppervlak. Kleur-strips bevatten een reagerend middel waar nitraat zich aan kan binden en een kleurreactie teweegbrengt. De hoeveelheid nitraat bepaalt de mate van verkleuring. Traditioneel werden deze kleur-strips vergeleken met een kleurpallet om manueel de nitraatconcentratie te bepalen. Tegenwoordig wordt dit laatste overgelaten aan een smartphone met App, al dan niet met een referentiekleurpallet. Met deze methode blijkt de tijd tussen monsternamen en uitlezen in grote mate bepalend te zijn voor de verkleuring van de strip, en dit vergroot daarmee de onnauwkeurigheid van de meting. In principe zou de methode dus verbeterd kunnen worden als de methode meer geautomatiseerd (exacte timing) gemaakt kan worden. Daartoe zou dan een apparaat ontwikkeld moeten worden. Dit is niet de eerste wens van de telers, maar zou een mogelijk prijsgunstig alternatief kunnen zijn, als andere methoden bijvoorbeeld nog te duur zullen blijken.

Er is ook een mobiele lab-kit beschikbaar, de Nitrachek reflectometer (Eijkelkamp, 2004). Deze is voor veldgebruik, ook in de open teelten en dierhouderij, en kan op eenvoudige en snelle manier nitraat meten in de bodem, water en plantenmonsters op basis van nitraatteststrips. Dit is een soortgelijke methode als de adsorptiemethode, waarbij tijdens de fabricage van het papieren stripje het reagens al is toegevoegd. Het instrument heeft een geheugen voor 20 metingen, en deze worden automatisch voorzien van een dag- en datumstempel. Optioneel is een kalibratiefaciliteit beschikbaar. Volgens de fabrikant is het meetbereik 5 - 500 mg NO_3^-/L . Bij hogere concentraties moet het monster worden verdund. RIVM (2011) heeft deze methode onderzocht op betrouwbaarheid en beschrijft in detail de werking en het gebruik van deze meter. De Nitrachek heeft een detectielimiet van 5 mg NO_3^-/L . De bepalingsgrens bedraagt 16 mg NO_3^-/L . De herhaalbaarheid is gemiddeld 21%. Met vier metingen is de meetfout maximaal 10%. Het RIVM rapporteert verder: "Zoals bij elk meetproces zijn de nauwkeurigheid en reproduceerbaarheid niet alleen afhankelijk van het gebruikte instrument en de gebruikte materialen. Ook de zorg en de precisie waarmee de monsters worden voorbereid, en de techniek zelf, dragen daar in belangrijke mate toe bij". Een aantal factoren die de nauwkeurigheid van de meting nadelig kunnen beïnvloeden zijn: kleur en zwevende deeltjes waardoor het water gefilterd moet worden, de luchttemperatuur, de onderlinge productiefverschillen (ouderdom) tussen de meetstrips, en de Nitrachek is slechts spatwater dicht.

Alle metingen worden in tweevoud uitgevoerd, en een derde alleen bij verschillen groter dan 10%. De meetgegevens worden niet doorgezonden en gedeeld met anderen op een gezamenlijk platform.

Er zijn ook fotometers ontwikkeld waarbij de reagentia in een strip verwerkt zijn, die metingen van nitraatconcentraties (3 - 200 mg NO₃⁻/L, met 10% fout) via bluetooth naar een smartphone verzenden (b.v. eXact iDip® 570 Photometer⁸), en waarvan de kosten rond de € 200 liggen. Er zijn niet-toxische chemicaliën die voor de reductie van nitraat naar nitriet gebruikt kunnen worden (Patton en Kryskalla, 2011). Een nadeel van deze methode is de relatief lange incubatietijd, in de orde van minuten, die nodig is om de kleurreactie te laten verlopen, en de invloed welke die tijd heeft op het resultaat van de meting. Ook andere stoffen die een kleurreactie veroorzaken kunnen met deze methode gemeten worden. Khanfar et al. (2017) heeft het principe op een micro-chip gebracht (Lab-on-a-Chip technologie), waarbij chemicaliën via stroming op een chip aan het water toegevoegd worden en daarna de concentratie met een spectrofotometer gemeten wordt.

UV-VIS spectrofotometrie

Bij de UV-VIS methode wordt absorptie bepaald van stoffen in het spectrum van ultraviolet (UV) en het zichtbare licht (VIS). Nitraat absorbeert in het UV-bereik (golflengte ≈205 nm) en kan direct gemeten worden in het water zonder toevoeging van reagentia. Echter, de nitraatmeting wordt ook beïnvloed door opgelost organisch materiaal en sediment in het monster. Door het hele UV-VIS spectrum te meten kan hiervoor gecorrigeerd worden. Deze nitraatsensoren kenmerken zich door een hoge nauwkeurigheid en worden ook gebruikt door laboratoria en waterschappen (b.v. Nitra Tax, Hach Lange⁹). Telers vinden deze sensoren weliswaar handzaam voor eigen gebruik onder buitenomstandigheden of in de kas, maar veel te duur (€ 15.000 – € 25.000). In Nieuw-Zeeland wordt een autonoom on-line monitoringssysteem geproduceerd gebaseerd op een UV-optische technologie gebruikmakend van LoRaWan (GW50, HydroMetrics¹⁰, 2019), voor een kostprijs van ca. € 5.000. Het meetbereik is: 0 – 50 mg NO₃⁻/L, de nauwkeurigheid: ±5% + 0,1 mg N/L en een resolutie van 0,1 mg/L. Het systeem kan gebruikt worden voor schoon grond- en oppervlaktewater, en heeft een compensatie voor troebelheid. Het systeem is gebruikt in een onderzoeksproject (The AgriBusiness Group, 2022) voor continue monitoring van waterkwaliteit in South Canterbury (Nieuw-Zeeland). Gajaraj et al. (2013) beschrijven een mogelijke andere methode gebaseerd op Deep UV Raman spectrometrie, waarbij gebruik wordt gemaakt van lasers.

Ion-selectieve methode

Ion selectieve (IS) elektrodes werken met een membraan welke componenten bevat die selectief binden met bepaalde ionen, zoals nitraat. In de sensor zitten zowel een meet- als een referentie-elektrode en het elektrisch potentiaalverschil tussen deze elektrodes is afhankelijk van de concentratie van de ionen in de oplossing waarin het membraan ondergedompeld is. Deze elektroden worden veel toegepast onder laboratoriumomstandigheden voor het meten van nitraat, ammonium, chloride, kalium, calcium, pH en een groot aantal andere parameters. Omdat deze sensoren een kleine spanning (in mV-bereik) afgeven zijn ze gemakkelijk te integreren in bestaande meetsystemen voor smartphones. Kalibratie van de sensor is noodzakelijk en ook wordt in het laboratorium "Ionic Strength Adjuster" toegevoegd aan het monster om bijvoorbeeld matrixeffecten en hysteresis tegen te gaan. Het meetbereik voor nitraat is groot, tussen 1 en 10.000 mg/L. Voor toepassing in de glastuinbouw is deze sensor eerder geïntroduceerd vanuit het onderzoek (Gieling et al., 2005a) als een on-line meettechniek voor het monitoren van de nutriëntensamenstelling in de substraatteelt (Gieling et al., 2005b). Inmiddels hebben verschillende fabrikanten meetsystemen op basis van ion-gevoelige sensoren in hun portfolio (zoals b.v. Hach, Hanna, Mettler Toledo, Horiba). Prijzen van de IS-sensoren variëren tussen € 150 en € 1000. Prijzen voor volledige systemen liggen in de orde van € 10.000 – 15.000.

2.2.2 Beschikbare nitraatmeters voor haalbaarheidsexperimenten

Er is een brede verkenning van op de markt verkrijgbare nitraatmeters uitgevoerd. Aan de hand van beschikbare informatie van leveranciers en gebaseerd op ervaringen uit onderzoek (Waterloo en Verhagen, 2022) is een quick-scan uitgevoerd voor geschiktheid van de nitraatmeters (figuur 2.1).

⁸ <https://sensafe.com/exact-idip/>

⁹ <https://nl.hach.com/nitraat-en-nitrietsensoren/nitratat-sc-nitraatsensoren/family?productCategoryId=24759804117> (14-2-2024).

¹⁰ <https://hydro-metrics.com/hydrometrics-gw50-nitrate-sensor/>

Daarnaast is onderzocht welke nitraat meettechnieken in ontwikkeling zijn en mogelijk gebruikt zouden kunnen worden voor doorontwikkeling tot een geschikt prototype handmeter. Deze heeft de volgende lijst opgeleverd:

- Nitrachek 404¹¹, KPG Products Ltd., VK (Waterloo en Verhagen, 2022).
- iDip 525 fotometer, Exact, Industrial Test Systems, Inc., VS (Waterloo en Verhagen, 2022).
- Akvo Caddisfly Striptest, Akvo, Nederland (Waterloo en Verhagen, 2022).
- HI97728 nitraat fotometer, Hanna Instruments, Italië (Waterloo en Verhagen, 2022).
- MD 600 fotometer, Lovibond Tintometer Ltd., VK (Waterloo en Verhagen, 2022).
- LAQUAtwin NO3-11, Horiba, Japan (Waterloo en Verhagen, 2022).
- Multi-Ion probe, ISE-CarbonNanoTubes, Cleangrow, UK (Gieling et al., 2012, p. 20-22).
- YSI Professional Plus Multiparameter Instrument, YSI-Xylem Analytics, VS (<https://www.ysi.com/proplus¹²>).
- Nitrate Sensor v1, UV-VIS, IMEC-OnePlanet, NL (prototype).
- ISE nitraatmeter, IMEC-Holst Center, NL (prototype).
- UV-VIS, AgriNuPes, Wageningen UR, NL (prototype).
- ISE-elektrode, AcaciaWater/Fixeau, NL (prototype).



Cleangrow



LAQUAtwin



Nitrachek



YSI Pro plus



iDip



Hanna



AKVO



Tintometer

Figuur 2.1 Een overzicht van op de markt verkrijgbare meetsystemen voor nitraat.

¹¹ <https://nieuwkoopbv.nl/product/nitraat-meter-cb1030/> en Nitraat strips NO₃ 0-500 mg/l, 10020 - Nieuwkoop BV (2-7-2024).

¹² De versie van deze meter is niet meer op de markt beschikbaar sinds 2021. YSI geeft op hun website nu de ProQuatro aan als vervanger.

Hier volgt een nadere beschrijving van deze meetmethoden met resultaten uit eerder onderzoek.

OnePlanet - Prototype UV-VIS nitraatmeter

De 'Nitrate Sensor v1' van OnePlanet (figuur 2.2) is een prototype sensor gebaseerd op het UV-VIS meetprincipe (Nieuwstadt et al., 2021, 2022ab). Het systeem bevat een breedbandige lichtbron, een spectrometer en een cuvet waarin de gebruiker handmatig een watermonster kan laden. Het apparaat is geschikt voor gebruik in een lab of technische ruimte. De bediening gaat via een touchscreen. Belangrijk doel van het systeem is het ontwikkelen en evalueren van de analyse-algoritmes die nodig zijn om de optische spectrale data om te zetten in nitraatconcentraties. Daartoe zijn verschillende monsters van oppervlaktewater en voedingswater (tomaat, komkommer en aardbei) doorgemeten welke aangevuld zijn met pure nitraatoplossingen (zie Hoofdstuk 2).



Figuur 2.2 De 'Nitrate Sensor v1' van OnePlanet.

IMEC/Holst Center - Prototype ISE nitraatmeter

IMEC/Holst Center heeft een nitraatsensor ontwikkeld die gebaseerd is op ion-selectieve membranen, maar heeft door de toepassing van microfabricagetechnieken een veel kleiner meetoppervlak en de mogelijkheid veel goedkoper gefabriceerd te kunnen worden (Elfrink, 2019). Verder kan de sensor geïntegreerd worden met andere sensoren zoals EC, pH en temperatuur, zonder dat de kostprijs van de sensor noemenswaardig zal stijgen. Deze sensoren zijn bedoeld voor toepassing in het veld, zonder bewerkingen van het te meten water en zonder dat monsters naar het laboratorium hoeven te worden gebracht. De eerste nitraatsensoren die door imec zijn ontwikkeld zijn onder laboratoriumcondities getest en zullen in het veld verder geëvalueerd moeten worden. Het prototype kan gecombineerd worden met een elektronische uitleesunit, maar in het onderzoek is de focus vooralsnog gericht op het valideren van het meetprincipe zelf en is nog beperkt aandacht besteed aan de gebruikersinterface (figuur 2.3).



Figuur 2.3 Prototype ISE-nitraatmeter van imec/Holst Center.

WR - Prototype UV-VIS

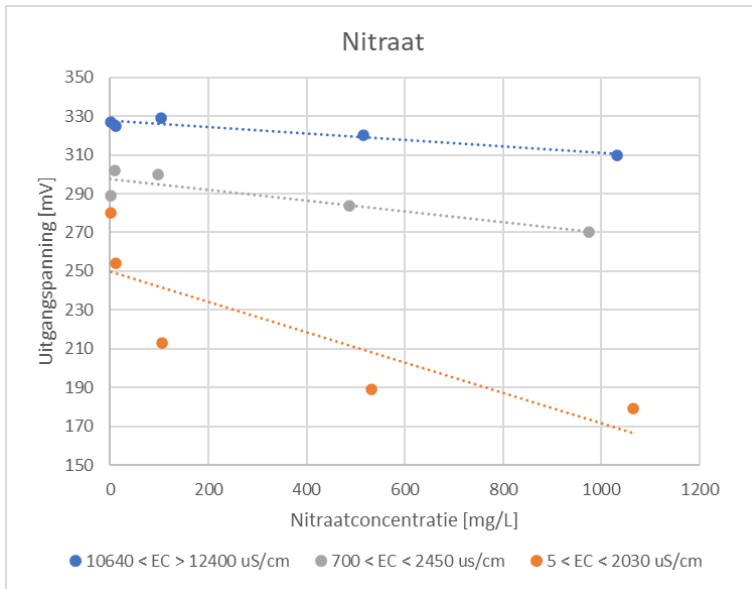
In het Europese project AgriNuPes (2017) is door het Portugese instituut INESTEC een automatisch bemonsteringssysteem voor waterkwaliteit ontwikkeld voor toepassing in de tuinderspraktijk (figuur 2.4). Wageningen Research heeft hiermee testen uitgevoerd voor de glastuinbouwpraktijk (Franken et al., 2021). Deze on-line NPK-meettechniek is gebaseerd op een UV-VIS meetprincipe (Heinz, 2014). Omdat de methode spectrale eigenschappen van nitraat meet kan deze direct momentaan meten zonder toevoeging van reagentia. Door toepassing van multi-spectrale technieken kunnen correcties voor andere stoffen automatisch uitgevoerd worden. In principe kunnen ook andere elementen zoals fosfaat en kalium gemeten worden, maar dan moeten er wel reagentia toegevoegd worden omdat deze stoffen kleurloos zijn en geen licht absorberen. De prijs van de benodigde (universele) componenten voor deze technologie (UV-lichtbron, spectrometer, doorstroomcel, glasvezels en computer) ligt in de orde van € 2.000 – 3.000. Als voor specifieke en goedkopere componenten gekozen kan worden, ligt er bij massaproductie wellicht een betaalbare elektronische oplossing binnen handbereik.



Figuur 2.4 Prototype nitraat monitoringssysteem gebaseerd op UV-VIS spectrometrie.

Acaciawater/Fixeau - Prototype ISE elektrode

Acaciawater/Fixeau hebben proeven uitgevoerd om nitraatconcentraties in water met verschillende chemische samenstelling te bepalen met zeefdruk geprinte ion-selectieve sensors. Deze sensors zijn goedkoop en kunnen in grote aantallen geproduceerd en gebruikt worden in de medische sector. De sensoren hebben drie elektroden: een referentie-, werk- en hulpelektrode. De referentie- en hulpelektrode staan bij meting direct in contact met de vloeistof, terwijl op de werkelektrode een membraanfilm aangebracht is dat gevoelig is voor nitraat. Spanning wordt gemeten over de referentie-/hulpelektrode-combinatie en de werkelektrode. Metingen in water met verschillende samenstelling tonen aan dat de sensor reageert op concentratieverschillen in nitraat (figuur 2.5), maar dat de kalibratie mede af lijkt te hangen van het zoutgehalte, met toenemende spanningen gemeten in water met een hogere EC. De sensoren verschillen onderling ook in respons. Deze sensoren zijn daarom nog niet zondermeer toepasbaar voor metingen in het veld en voor brede toepassing in milieustudies is mogelijk een combinatie met een EC-meting nodig. Ook deze sensoren zullen net als andere ISE-sensoren een ijking moeten ondergaan voorafgaand aan de meting.



Figuur 2.5 Metingen met een zeefdruk geprinte ISE-sensor voor verschillende nitraat- en zoutgehalten.

2.3 Haalbaarheidsexperimenten

Het plan was om de haalbaarheid in twee stappen te onderzoeken. In een eerste meetronde zouden alle geselecteerde meetsystemen onderzocht worden. Op basis van de resultaten zou dan vervolgens met de meest geschikt bevonden systemen in een tweede meetronde de haalbaarheid meer in detail onderzocht worden. Daaruit zou dan één meetmethode geselecteerd moeten worden waarmee een prototype nitraathandmeter ontwikkeld zou worden.

2.3.1 Selectie meetsystemen voor haalbaarheidsevaluatie

Voor de ISE-meetmethode van Acaciawater/Fixeau was op het moment van de haalbaarheidsstudie nog geen prototype beschikbaar, dus deze methode kon niet meegenomen in het onderzoek. De andere drie meetmethoden van WR, IMEC en One Planet zijn wel meegenomen in eerste meetronde. De YSI Pro plus, in gebruik bij de waterschappen, is niet geschikt als handmeter voor telers in verband met de hoge prijs, maar is wel geselecteerd om als referentie handmeter mee te nemen in de haalbaarheidsexperimenten. Verder zijn alle op de markt verkrijgbare meters meegenomen in de evaluatie, waarmee het totaal aantal sensoren/meetsystemen op 11 kwam.

2.3.2 1^{ste} meetronde met 11 meters

Proefopzet

Om de 11 nitraatmeters te testen is een opstelling gemaakt in een van de kascompartimenten in Bleiswijk. Daar is gebruik gemaakt van onder meer de voorraadbak (met een maximale capaciteit van 2 m³) welke bedoeld is om handmatig voedingsoplossingen aan te maken voor het automatisch doseren van tuinbouwwater. Vanuit deze voorraadbak is de geprepareerde oplossing verdeeld over meerdere kleine vaatjes. In elk van deze vaatjes is een sensor geplaatst om het nitraatgehalte in de oplossing te meten. Kleine monsterflesjes zijn gebruikt voor de lab-analyses van de verschillende oplossingen (figuur 2.6).



Figuur 2.6 Opstelling met vaatjes voor voedingsoplossingen (links) en flesjes voor bemonstering voor lab-analyses (rechts).

De eerste meetronde bestond uit zes behandelingen (A t/m F):

A. Oplossing met variërende nitraatconcentraties onder constante EC (5x)

KNO_3 is gebruikt om vijf verschillende oplossingen te maken met nitraatconcentraties van 2, 5, 10, 15 en 25 mmol/L. Een ander zout (MgCl_2) is vervolgens toegevoegd om de EC constant te houden op 3,0 mS/cm, welke een representatieve streefwaarde is voor de mat in de glastuinbouw sector. Deze EC-correctie is uitgevoerd omdat bekend is dat de geleidbaarheid een invloed heeft op de nitraatmeting bij lage nitraat concentraties. De werkelijk gerealiseerde waarden zijn 1,9; 4,7; 9,6; 13,9 en 24,2 mmol/L.

B. Oplossing met een constante nitraatconcentratie onder verschillende EC's (5x)

Een KNO_3 oplossing met constante nitraatconcentratie van 15 mmol/L is gebruikt als uitgangspunt. Een ander zout (MgCl_2) is toegevoegd om de EC te variëren in vijf stappen van 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 en 4,0 mS/cm. De werkelijk gerealiseerde waarden voor de nitraatconcentraties waren achtereenvolgens: 14,5; 13,9; 14,2; 14,1 en 14,6 mmol/L, welke representatief zijn voor de glastuinbouw sector.

C. Standaard voedingsoplossingen met constante EC (3x)

Drie voedingsoplossingen zijn verzameld uit de voorraadbakken bij verschillende lopende proeven in Bleiswijk met tomaat, komkommer en aardbei. De nitraatconcentraties waren achtereenvolgens: 18,1; 14,5 en 17 mmol/L.

D. Schoon voedingswater met verschillende concentraties humuszuur (3x).

Uitgangspunt was een standaard voedingsoplossing voor tomaat met illiet (6 mg/L, een kleimineraal) waarbij telkens in drie stappen een andere hoeveelheid humuszuur aan toegevoegd is (5, 10 en 15 mg/L). De gerealiseerde waarden voor de nitraatconcentratie waren achtereenvolgens: 12,7, 12,7 en 13 mmol/L.

E. Schoon voedingswater met verschillende concentraties illiet (3x).

Uitgangspunt was een standaard voedingsoplossing voor tomaat met humuszuur (10 mg/L) waarbij telkens in drie stappen een andere hoeveelheid illiet aan toegevoegd is (3, 6 en 9 mg/L). De gerealiseerde waarden voor de nitraatconcentratie waren achtereenvolgens: 12,5; 12,5 en 12,5 mmol/L.

F. Oppervlaktewater samples (5x)

Vijf monsters van oppervlaktewater verzameld door HH Delfland uit verschillende glastuinbouwgebieden. Voor de monsters zijn de volgende nitraatconcentraties gevonden: 18,6; 18,6; 12,6; 18,6 en 6,2 mg/L.

Deze behandelingen zijn uitgevoerd in een tijdsbestek van vier dagen (oktober 2020) voor alle sensoren behalve voor de sensoren van IMEC. IMEC heeft de tests in haar eigen laboratorium uitgevoerd en was daartoe voorzien van dezelfde aangemaakte of bemonsterde oplossingen. Alle sensoren zijn gebruikt en gekalibreerd volgens voorschrift van de leveranciers. Voor het uitvoeren van de testen met de Nitrachek, Hanna, AKVO en Tintometer zijn de monsters voor behandeling A t/m E verdund voor het geschikte meetbereik van deze meters. Elke dag zijn van de testvloeistoffen monsters genomen welke voor analyse naar Eurofins zijn gestuurd. Alle meetwaarden van de sensoren zijn vergeleken met deze lab-resultaten.

Per meetpunt is berekend wat het procentuele verschil was ten opzichte van het resultaat van de lab-analyse. Voor de behandeling F zijn de afwijkingen alleen in mmol/L en mg/L bepaald.

Resultaten

De resultaten zijn weergegeven in tabel 1.

Tabel 1 Meetresultaten (afwijkingen t.o.v. lab-analyses) voor meetronde 1 met 11 meetsystemen voor 6 behandelingen A t/m F. Per behandeling en sensor zijn de gemiddelde absolute afwijkingen vermeld als *Agem*, *Bgem*, ... (in cursief).

	IMEC UV-VIS	IMEC ISE	Clean grow	WUR UV-VIS	Laqua twin	YSI Prof.	Nitrachek	Akvo	Idip	Hanna	Tintometer
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
A1	8,5	73,7	347,4	-22,1	12,9	24,6	-5,6	-11,82	-0,40	-70,28	x ¹
A2	27,6	-9,6	190,3	-4,7	1,7	34,6	32,3	8,47	105,48	-75,66	53,44
A3	11,3	1,2	285,4	1,4	0,8	2,2	17,9	-43,31	59,18	-49,21	x
A4	14,2	35,9	403,6	4,2	3,0	8,1	6,3	-24,60	27,86	-43,02	30,16
A5	4,0	49,2	560,0	-2,3	0,0	-	4,4	-39,43	10,15	-38,10	x
<i>Agem</i>	<i>13,1</i>	<i>33,9</i>	<i>357,3</i>	<i>6,9</i>	<i>3,7</i>	<i>17,4</i>	<i>13,3</i>	<i>25,5</i>	<i>40,6</i>	<i>55,3</i>	<i>41,8</i>
B1	7,1	13,6	704,9	1,7	6,4	15,6	30,7	-8,96	18,91	-18,02	x
B2	14,5	-0,9	796,7	3,0	11,4	19,2	-16,2	-42,68	24,21	-31,31	8,47
B3	17,2	-15,3	886,4	-2,0	5,6	16,2	-16,2	-36,07	20,24	-93,83	x
B4	11,8	-15,7	988,1	2,8	2,6	14,4	-18,0	-11,82	-0,40	-51,68	11,11
B5	16,7	-14,1	999,8	0,1	-0,6	15,5	-24,8	-26,90	8,27	-62,16	x
<i>Bgem</i>	<i>13,5</i>	<i>11,9</i>	<i>875,2</i>	<i>1,9</i>	<i>5,3</i>	<i>16,2</i>	<i>21,2</i>	<i>25,3</i>	<i>14,4</i>	<i>51,4</i>	<i>9,8</i>
C1	1,4	-23,5	61,0	4,2	4,1	-	-40,0	-42,68	2,38	-78,31	10,23
C2	6,3	-40,0	9,4	-1,4	4,2	11,6	-20,6	-29,79	x	-54,46	33,09
C3	14,4	-25,1	9,7	-0,4	3,7	7,8	-20,6	-33,04	x	-47,72	x
<i>Cgem</i>	<i>7,4</i>	<i>29,5</i>	<i>26,7</i>	<i>2,0</i>	<i>4,0</i>	<i>9,7</i>	<i>27,1</i>	<i>35,2</i>	<i>2,4</i>	<i>60,2</i>	<i>21,7</i>
D1	15,4	18,1	6,9	0,7	-4,4	3,2	-35,3	-51,16	x	-56,17	6,23
D2	23,3	-28,1	14,7	1,1	2,9	10,8	-33,9	-33,86	x	-82,14	x
D3	1,8	-51,2	3,3	0,8	8,0	16,4	-52,4	-20,63	75,60	-51,85	9,79
<i>Dgem</i>	<i>13,5</i>	<i>32,5</i>	<i>8,3</i>	<i>0,9</i>	<i>5,1</i>	<i>10,1</i>	<i>40,5</i>	<i>35,2</i>	<i>75,6</i>	<i>63,4</i>	<i>8,0</i>
E1	7,9	-34,0	4,7	-2,2	0,5	9,9	-20,6	-20,63	40,48	-17,33	7,14
E2	13,6	-10,0	25,0	-0,6	1,4	16,9	-4,8	-35,06	x	-40,12	x
E3	12,9	-53,3	27,4	2,1	4,6	15,0	-23,3	-14,02	x	-46,96	11,11
<i>Egem</i>	<i>11,5</i>	<i>32,4</i>	<i>19,0</i>	<i>1,6</i>	<i>2,2</i>	<i>13,9</i>	<i>16,2</i>	<i>23,2</i>	<i>40,5</i>	<i>34,8</i>	<i>9,1</i>
	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L
F1	0,0	- ²	0,1	0,1	0,1	0,1	-0,1	-0,15	x	-0,30	0,02
F2	-0,1	-	0,3	0,2	0,3	0,1	0,0	-0,10	-0,14	-0,20	x
F3	0,0	-	0,1	0,3	0,3	0,1	-0,1	-0,05	x	-0,20	0,04
F4	-0,1	-	0,2	0,1	0,2	0,0	-0,1	-0,17	x	-0,30	x
F5	0,3	-	0,0	0,3	0,2	0,0	-0,1	-0,14	0,26	-0,20	x
<i>Fgem,mmol</i>	<i>0,1</i>	<i>-</i>	<i>0,1</i>	<i>0,2</i>	<i>0,2</i>	<i>0,1</i>	<i>0,1</i>	<i>0,1</i>	<i>0,2</i>	<i>0,2</i>	<i>0,0</i>
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
F1	2,0	-	3,5	9,2	7,4	8,0	-7,8	-9,25	x	-18,60	1,08
F2	-5,4	-	18,6	9,9	16,4	6,6	-0,6	-6,00	-8,50	-12,40	x
F3	-0,9	-	5,3	16,7	15,6	6,6	-3,5	-3,05	x	-12,40	2,36
F4	-7,1	-	12,4	6,6	9,4	1,8	-5,8	-10,23	x	-18,60	x
F5	19,9	-	0,9	19,1	9,6	1,3	-6,5	-8,96	16,39	-12,40	x
<i>Fgem,mg</i>	<i>7,1</i>	<i>-</i>	<i>8,1</i>	<i>12,3</i>	<i>11,7</i>	<i>4,9</i>	<i>4,8</i>	<i>7,5</i>	<i>12,4</i>	<i>14,9</i>	<i>1,7</i>

¹ Bij de Idip en Tintometer konden sommige metingen niet uitgerekend worden (vermeld met x).

² Voor de IMEC ISE sensor zijn geen metingen verricht voor oppervlaktewater.

Observaties tijdens experimenten

Behandeling A: De Cleangrow meter is gevoelig voor chloride (Agem = 357,3%). Bij behandeling A4 zonder toegevoegd chloride gaf de meter een afwijking van 14% vergeleken met chloride (403,6%). WUR-UV VIS en de LAQUAtwin sensor hebben de hoogste nauwkeurigheid (Agem = 6,9 en 3,7%). Als tweede beste komen de IMEC UV-VIS en de Nitrachek met een gemiddelde afwijking net buiten de 10% (Agem = 13,1 en 13,3%).

Behandeling B: De resultaten geven wederom aan dat de Cleangrow meter erg gevoelig is voor chloride (Bgem = 875,2%). Bij behandeling B4 zonder toegevoegd chloride gaf de Cleangrow meter een afwijking van 0%. De meter WUR-UV VIS en de LAQUAtwin gaven ook hier de hoogste nauwkeurigheid (1,9 en 5,3%) ruim binnen de grens van 10%. De IMEC UV-VIS, IMEC ISE en Tintometer (verdund) zitten rond of net hoger dan de 10% (Bgem = 13,5; 11,9 en 9,8% resp.).

Behandeling C: Voor de voedingsoplossingen uit de kas zijn goede nauwkeurigheden gevonden voor WUR-UV VIS (2,0%), LAQUAtwin (4,0%), IMEC UV-VIS (7,4%) en de IDIP (2,4%; maar verdund). De Cleangrow meter was ook nauwkeuriger dan 10% (9,4 en 9,7%) behalve voor komkommer C1 met een grote afwijking van 61,0%. De metingen van de YSI waren niet stabiel tijdens het uitlezen.

Behandeling D: Voor meten met de WUR UV-VIS en IMEC UV-VIS zijn de monsters met het toegevoegd humuszuur gefilterd. Cleangrow (8,3%), WUR UV-VIS (0,9%), LAQUAtwin (5,1%) en de Tintometer (8,0%; verdund) hebben de hoogste nauwkeurigheid. De metingen van de YSI waren niet stabiel. De IMEC-UV-VIS meter zat met 13,5% net buiten de 10% grens.

Behandeling E: De monsters met toegevoegd illiet zijn gefilterd om te meten met de WUR UV-VIS en IMEC UV-VIS. WUR UV-VIS (1,6%) en de LAQUAtwin (2,2%) hebben de hoogste nauwkeurigheid. De nauwkeurigheid van de IMEC UV-VIS is met 11,5% op de rand van geschiktheid. De metingen van de YSI waren niet stabiel.

Behandeling F: De resultaten van Eurofins voor de oppervlaktewater monsters zijn in mmol/L met 1 decimaal. Binnen het bereik van 6 mg/L is dit op zich een redelijke resolutie (ca. 6%), maar door deze lage resolutie zijn de resultaten lastiger te vergelijken (Fgem.mmol). De Tintometer heeft de hoogste nauwkeurigheid (0,0 mmol/L). Ook de IMEC UV-VIS-, YSI-, Nitrachek- en AKVO-meters laten goede resultaten zien (0,1 mmol/L). Met de IMEC-ISE meter zijn geen oppervlaktemonsters gemeten. De vergelijkingen zijn ook uitgevoerd met de meetresultaten in mg/l (Fgem.mg). Bij deze analyse zijn de Tintometer (1,7 mg/l), de Nitrachek (4,8 mg/l) en YSI (4,9 mg/l) de betere meters. De meters van IMEC UV-VIS (7,1 mg/l), AKVO (7,5 mg/l), Cleangrow (8,1 mg/l), LAQUAtwin (11,7 mg/l) en de WUR-UV-VIS (12,3 mg/l) komen daar achteraan met een lagere nauwkeurigheid voor oppervlaktewater.

Tijdens de tests zijn de meters ook beoordeeld op praktische bruikbaarheid. De Cleangrow, LAQUAtwin en YSI Pro Plus zijn in de praktijk erg gemakkelijk te gebruiken meters. De LAQUAtwin en de YSI Pro Plus hebben geen wachttijd voor de meting. De Cleangrow heeft een wachttijd van 1 minuut. De Nitrachek is een eenvoudige strip test meter met een wachttijd van 1 minuut. De AKVO meter wordt als minder praktisch ervaren omdat de camera voor 1 minuut vastgehouden moet worden, en er goede lichtcondities moeten zijn. Dit hoeft mogelijk geen probleem te zijn omdat er tegenwoordig ook zeer gevoelige camera's in smartphones beschikbaar zijn. De meters die minder praktisch werden bevonden zijn de HI97728 nitraat fotometer (Hanna Instruments) in verband met het gebruik van toxische stoffen (cadmium); de MD 600 (Lovibond Tintometer) in verband met het gebruik van geconcentreerde corrosieve stoffen (H₂SO₄); en de iDip 525 (Exact) i.v.m. de langere wachttijd van 10 minuten. Van de drie methoden van WUR en IMEC zijn vooralsnog alleen prototypen onderzocht welke nog niet praktisch bruikbaar waren als handmeter.

Conclusies meetronde 1

Voor kaswater kunnen alleen de LAQUAtwin, Cleangrow, WUR UV-VIS, IMEC UV-VIS, IMEC ISE worden gebruikt om nitraat te meten. De LAQUAtwin, Cleangrow en WUR UV-VIS zitten veelal dicht bij de gewenste nauwkeurigheid. De LAQUAtwin en WUR UV-VIS-meter liggen doorgaans zelfs ver binnen de gewenste nauwkeurigheid van 10%. In sommige tests zitten de IMEC UV-VIS- en Cleangrow-meters buiten de gewenste nauwkeurigheid, maar wel dicht daarbij.

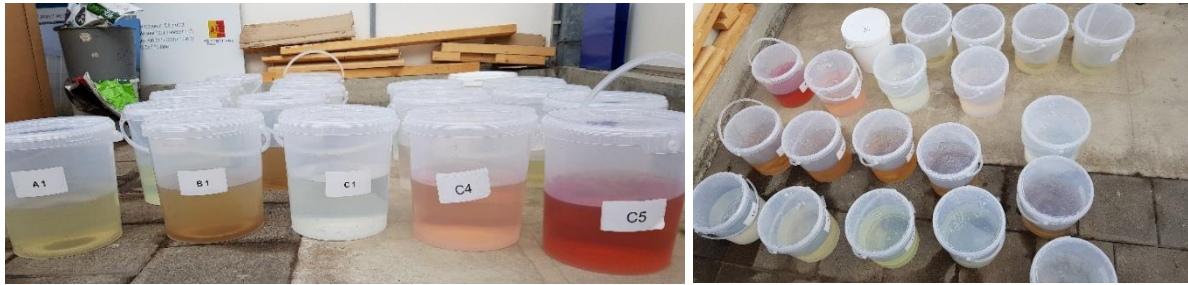
Voor oppervlaktewater hebben de Nitramek, YSI, AKVO, Tintometer en de IMEC UV-VIS meter de hoogste nauwkeurigheid, maar de resultaten waren in de test moeilijker te vergelijken.

Op basis van de resultaten van de eerste meetronde is besloten om alle meters verder te testen (8 stuks), behalve de Hanna, IDIP en Tintometer omdat deze onpraktisch in gebruik zijn.

2.3.3 2^{de} meetronde met 8 meters

Proefopzet

Om de acht uit meetronde 1 geselecteerde nitraatsensoren (Cleangrow, LAQUAtwin, IMEC-ISE, IMEC UV-VIS, WUR UV-VIS, YSI, Nitramek, AKVO) te testen is in de tweede meetronde wederom gebruik gemaakt van dezelfde faciliteiten als in de eerste meetronde om de testvloeistoffen te maken (figuur 2.7).



Figuur 2.7 Opstelling met vaatjes voor voedingsoplossingen.

In deze meetronde is getest wat het effect van drift (het verlopen van het gebruikte sensorelement, behandeling F) is bij herhaalde metingen (behandeling G). Het gehele testplan is daartoe in totaal drie keer doorlopen om zo de reproduceerbaarheid van de meters te testen. De monsters zijn gemeten verdeeld over 4 dagen in het lab in Bleiswijk. Voor de sensor van IMEC zijn metingen deels in Bleiswijk en deels in het lab van IMEC uitgevoerd. Elke meetdag zijn de monsters voor analyse naar Eurofins verzonden. De gemiddelde absolute afwijking van 3 metingen zijn gebruikt voor het vergelijken van de sensoren.

Omdat de benodigde tijd voor het uitvoeren van de metingen ook van belang is voor een keuze, is ook gekeken naar de benodigde tijd voor kalibratie van de meters, het prepareren van de monsters en het uitvoeren van de metingen. De tweede meetronde bestond uit zes behandelingen (A t/m D en F en G):

A. Standaardvoedingsoplossingen met verschillende nitraat concentraties uit Bleiswijk (5x)

Uit verschillende kascompartimenten in Bleiswijk zijn voedingsoplossingen gebruikt met een verschillend nitraatgehalte. Beoogd waren de nitraatconcentraties: 5, 10, 15, 20, 25 mmol/L.

B. Filterproef (5x)

Om organisch stof in, en de troebelheid van oplossingen te simuleren is illiet en humuszuur toegevoegd aan vijf monsters van behandeling A. Deze monsters zijn ongefilterd (B) en gefilterd (BF) gemeten. Voor filtering is een standaard filter (Sartorius PES 0,45) gebruikt (figuur 2.8).



Figuur 2.8 Filter gebruikt bij filterproef behandeling BF.

C. **Kleurproef (5x)**

Omdat de kleur van het monster bij sommige nitraatmeetmethoden effect kan hebben op het resultaat zijn er vijf monsters gemaakt met verschillende kleur. Als basis is een Alstroemeria/Anthurium voedingsoplossing gebruikt. Deze oplossing bevat standaard 5 µmol/l Fe (geel ijzerchelaat). Meer geel ijzerchelaat is toegevoegd om twee oplossingen te maken van 10 en 20 µmol/l Fe. Aan de standaardoplossing is ook in twee stappen rood ijzerchelaat toegevoegd met Fe-concentratie van 10 en 20 µmol/l.

D. **Oppervlaktewater met daaraan toegevoegd standaardwater**

Om een lozing na te bootsen zijn vijf monsters gemaakt door standaardwater (met illiet en humuszuur) toe te voegen aan oppervlaktewater. De beoogde nitraatconcentraties van het standaardwater waren: 0; 0,25; 0,5; 1 en 2 mmol/L. Uitgaande van een nitraatconcentratie in het oppervlaktewater van 0,5 mmol/L komt de beoogde nitraatconcentratie op: 0,5 (D1, niets toegevoegd); 0,75 (D2); 1 (D3); 1,25 (D4); 1,5 mmol/L (D5) en 1,75 mmol/L (D6).

E. **Oppervlaktewater met daaraan toegevoegd standaardwater (gefilterd)**

Deze behandeling is in meetronde 2 niet meegenomen.

F. **Drift test (herhaalbaarheid)**

Bij aanvang van de drift test wordt de sensor éénmaal gekalibreerd. Elke 20 min. is dezelfde oplossing gemeten om te kijken of de metingen overeenkomen, in totaal acht metingen per meter. Vervolgens is de standaarddeviatie over de acht metingen als volgt uitgerekend:

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \text{ met daarin:}$$

S_r = De standaarddeviatie van de herhaalbaarheid,

n = Het aantal uitgevoerde metingen,

x_i = De waarde van een enkele meting, en

\bar{x} = Het gemiddelde van alle acht metingen.

Door de variatiecoëfficiënt (VC) uit te rekenen kunnen de meters in termen van herhaalbaarheid met elkaar vergeleken worden:

$$VC = S_r / \text{gemiddelde} * 100\%.$$

Een VC van kleiner dan 10% wordt acceptabel gevonden.

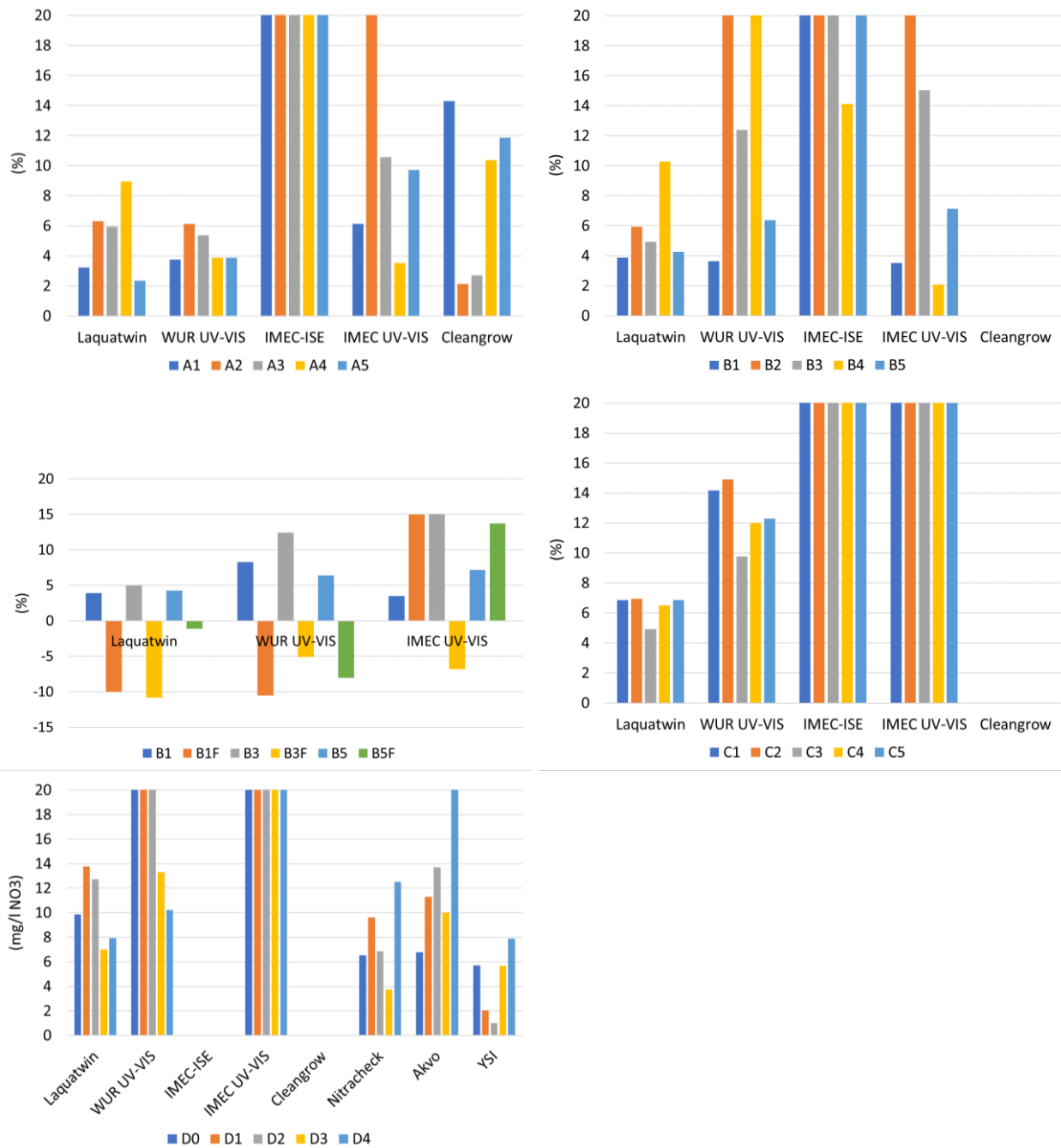
G. **Reproduceerbaarheid**

Behandeling A, B, C en D zijn drie keer herhaald om de reproduceerbaarheid te bepalen. De gemiddelde absolute afwijking over de drie herhalingen is gebruikt om de meters met elkaar te vergelijken.

De metingen zijn op vier dagen uitgevoerd (2 t/m 5 februari 2021) in Bleiswijk door WUR en Acaciawater. IMEC heeft de metingen voor hun eigen apparatuur deels in hun eigen laboratorium uitgevoerd op andere dagen. De monsters zijn elke dag opgestuurd voor analyse door Eurofins. De tests met de YSI, Nitrachek en de AKVO meter zijn alleen uitgevoerd voor de oplossingen met daarin oppervlaktewater aanwezig (Test D t/m E & F).

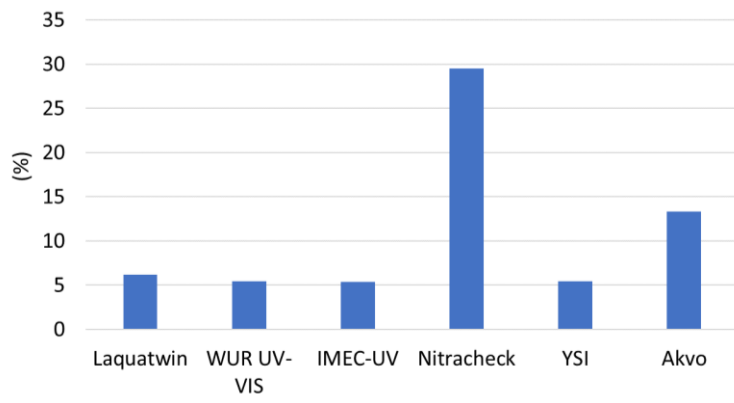
Resultaten

De resultaten, uitgedrukt in de Absolute Gemiddelde Afwijking (AGA) voor de meters LAQUAtwin, WUR UV-VIS, IMEC-ISE, IMEC-UV-VIS en Cleangrow voor de behandelingen A, B, BF, C en D zijn weergegeven in figuur 2.9.



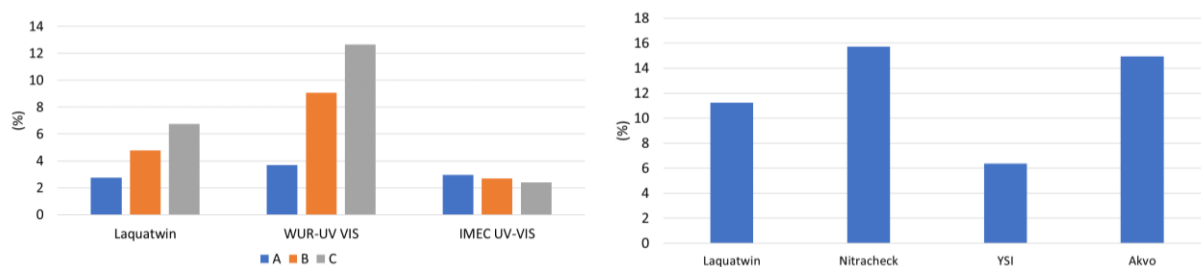
Figuur 2.9 Absolute gemiddelde afwijkingen per meter voor de behandelingen A, B, BF, C en D. Afwijkingen groter dan 20% of 20 mg NO₃⁻/L zijn niet weergegeven. Bij de filtering behandeling (BF) zijn de werkelijke gemiddelde afwijkingen weergegeven.

In de volgende figuur zijn de resultaten van de drift (herhaalbaarheid) behandeling weergegeven.



Figuur 2.10 Variatiecoëfficiënt weergegeven voor de drift test (F).

In figuur 2.11 zijn de resultaten weergegeven voor de reproduceerbaarheidstest G.



Figuur 2.11 De variatiecoëfficiënt voor behandelingsreproduceerbaarheid (G). Weergave voor drie individuele metingen (A, B, C) voor de LAQUAtwin, en de US-VIS methoden (links), en vergelijking per handmeter voor de LAQUAtwin, Nitrachek, YSI en AKVO meters (rechts).

De resultaten van het bijhouden van de benodigde tijd voor kalibratie, het prepareren van de monsters en de meettijd zijn weergegeven in tabel 2.

Tabel 2 Tijden, benodigd voor uitvoeren van kalibraties, monsterpreparaties en metingen.

	Kalibratie	Preparatie	Meting
Cleangrow	2,5 min	1 min	1 min
LAQUAtwin	30 sec	30 sec	direct
WUR UV-VIS	30 min*	1 min	1-2 min***
IMEC UV-VIS	20 min*	1 min	direct
IMEC ISE**	5 min	1-2 min	direct
YSI	1 min	30 sec	direct
AKVO	-	30 sec	1 min
Nitrachek	-	30 sec	1 min

* Het opwarmen van de UV-lamp kost enige tijd.

** De kalibratie en monsterpreparatie moeten nog geoptimaliseerd worden.

*** Een aparte laptop is nodig voor de bewerking en analyse van de resultaten.

Observaties tijdens experimenten en na analyse

Behandeling A (verschillende voedingsoplossingen): De nitraatconcentraties, bepaald na analyse, waren voor A1: 13,5; A2: 10,0; A3: 18,6; A4: 14,0, en voor A5: 20,0 mmol/L. De WUR UV-VIS en LAQUAtwin meter hebben de hoogste nauwkeurigheid, met een absolute gemiddelde afwijking kleiner dan 10%. De IMEC UV-VIS en Cleangrow meter hebben afwijkingen rond de 10% met voor de IMEC UV-VIS meter een uitschieter tot boven de 20%. Alle metingen voor de IMEC-ISE hadden afwijkingen groter dan 20%.

Voor de Cleangrow en IMEC ISE meter was maar een meting (herhaling) beschikbaar voor deze test zodat er geen gemiddelde afwijking over 3 metingen bepaald kon worden.

Behandeling B (troebelheid van monsters met organisch stof): De nitraatconcentraties bepaald na analyse waren voor B1: 13,1; B2: 10,1; B3: 18,9; B4: 13,8; en voor B5: 20,3 mmol/L. Beide UV-VIS methoden van WUR en IMEC zijn gevoelig voor opgeloste deeltjes in het monster, met afwijkingen tot boven de 20%. De Cleangrow meter kon geen meting uitvoeren en stopte. De LAQUAtwin is nauwelijks gevoelig voor organisch stof (AGA<10%). Dit is in overeenstemming met wat uit literatuur bekend is dat sensoren met een ISE-elektrode geschikt zijn om in troebel water te kunnen meten. De IMEC-ISE meter geeft ook hier afwijkingen groter dan 20%.

Behandeling BF (metingen na het filteren van monsters van behandeling B): De behandeling Filteren is uitgevoerd op drie monsters B1, B3 en B5 voor de UV-VIS meters van WUR en IMEC en de LAQUAtwin. De LAQUAtwin blijft nauwkeuriger (AGA<10%). Het effect van filtering lijkt niet echt succesvol voor de UV-VIS methoden, de afwijkingen lijken wel iets kleiner, maar blijven groter dan 10%. In figuur 2.9 (links midden) zijn de werkelijke afwijkingen weergegeven omdat bleek dat de afwijkingen na filtering alle drie negatief waren en in dezelfde grootteorde, in tegenstelling tot de niet gefilterde waarden die positieve afwijkingen lieten zien. Dit gold voor alle drie de handmeters. Het is mogelijk dat door de filtering ook de nitraatconcentratie is veranderd (kleiner geworden). Om meer over het effect van filtering te kunnen zeggen is een uitgebreidere studie nodig naar de filteringsmethode.

Behandeling C (kleurtest): C1 heeft geen kleur, C2 is licht geel, C3 is geelachtig, C4 is licht rood en C5 is rood van kleur. De concentraties bepaald na analyse waren voor C1: 7,0; C2: 6,9; C3: 7,0; C4: 7,1; en C5: 7,1 mmol/L. Met de Cleangrow zijn geen metingen uitgevoerd. Er zijn geen significante verschillen op de nauwkeurigheden ten gevolge van de geel- of roodkleuring per sensor. De LAQUAtwin heeft de hoogste nauwkeurigheid (AGA<7%) wat in dezelfde range ligt als bij behandeling A en B, en lijkt daarmee niet gevoelig voor de verkleuring. De WUR UV-VIS is ten opzichte van behandeling A wel minder nauwkeurig, en de verkleuring lijkt hier wel effect op te hebben. Beide meters van IMEC scoren afwijkingen boven de 20%.

Behandeling D (oppervlaktewater met voedingsoplossing om een lozing te simuleren): D0 is oppervlaktewater zonder enige toevoeging van nitraat. De concentraties bepaald na analyse waren voor D0: 19,5; D1: 30,1; D2: 41,4; D3: 51,9 en voor D4: 64,2 mg/L. Afwijkingen tot 10 mg/L worden acceptabel gevonden. De Nitrachek en de YSI meter blijven hier binnen deze eis. De LAQUAtwin en AKVO meter halen deze eis net niet (AGA 6 - 14%), met voor de AKVO meter een uitschieter groter dan 20%. De IMEC UV-VIS meter geeft afwijkingen groter dan 20%.

Behandeling F (drift/herhaalbaarheidstest): Voor de LAQUAtwin, WUR UV-VIS en IMEC UV-VIS is het monster A2 gebruikt. De Nitrachek, AKVO, en YSI meter zijn getest met het monster D2. De LAQUAtwin, WUR UV-VIS, IMEC UV-VIS en de YSI scoren goed met een lage VC (5 - 6%). De AKVO meter ligt net boven de gewenste nauwkeurigheid (VC = 13%). De meetwaarden van de Nitrachek fluctueren erg (VC = 29%).

Behandeling G (Reproduceerbaarheid): De LAQUAtwin, IMEC UV-VIS en YSI presteren het beste. De resultaten van Behandeling C voor de derde meetdag waren significant slechter voor de LAQUAtwin en WUR UV-VIS meter.

Bij een aantal behandelingen (B, C, D, F en G) zijn geen metingen uitgevoerd met de IMEC-ISE en de Cleangrow meter, omdat beide meters voor proef A en B grote afwijkingen gaven en de ISE-sensoren blijkbaar heel erg gevoelig zijn voor hoge concentraties chloride. Juist bij het aanpassen van de EC van de voedingsoplossingen is gebruikt gemaakt van een NaCl-oplossing. Dit terwijl de Laquatwin meter (ook een ISE-sensor) het wel goed voor proef A en B deed. Daardoor was het niet goed mogelijk een compleet beeld van beide meters te verkrijgen. Daartoe zou de proef herhaald moeten worden met monsters welke op een andere manier voor EC gecompenseerd zouden worden, maar niet met een Chloride (NaCl of KCl). Voor het meten aan oppervlaktewater kan de gevoeligheid voor chloride een serieus probleem zijn in gebieden met verhoogde zoutconcentraties (nabij zee in Westland). De Cleangrow meter en IMEC ISE methode vallen daarom af in de verder analyse.

Uit de resultaten van de benodigde tijd voor kalibratie, het prepareren van de monsters en de meettijd (tabel 2) is te zien dat de LAQUAtwin, YSI, AKVO en Nitrachek handmeters het snelst kunnen werken met tijden tussen 30 en 60 seconden per onderdeel. De Cleangrow meter vergt wat meer tijd (2,5 min) voor een kalibratie, maar werkt verder redelijk snel. De IMEC ISE meter is direct met de meting, maar vergt wat meer tijd (1-2 min) voor monsterbehandeling en zeker voor kalibratie (5 min). Beide UV-VIS methoden vergen weinig tijd voor de meting en preparatie (1 min), maar hebben veel tijd nodig (20 - 30 min) voor de kalibratie en het opwarmen van de sensor. De UV-VIS meters van IMEC en WUR zijn beide een prototype dat nog niet geoptimaliseerd is voor de praktijk. De verwachting is dat ten aanzien van de praktische bruikbaarheid door een herontwerp daar wel verbetering in te brengen zal zijn.

Conclusies meetronde 2

De LAQUAtwin, Nitrachek en de YSI zijn erg praktische handmeters en eenvoudig in gebruik en de kalibratie/monsterpreparatie en metingen gaan snel.

Voor tuinbouw water is de LAQUAtwin meter het meest geschikt en scoort bij alle tests beter dan de vereiste 10% nauwkeurigheid. De nauwkeurigheid van de WUR UV-VIS meter was 10%, behalve voor sommige monsters met opgeloste stoffen. De nauwkeurigheid van de IMEC UV-VIS meter was soms beter dan 10%. De LAQUAtwin, IMEC UV-VIS en WUR UV-VIS meters voldoen aan de criteria met betrekking tot herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid.

Voor oppervlaktewater hebben de Nitrachek en de YSI de hoogste nauwkeurigheid. De LAQUAtwin en de AKVO meter zitten qua nauwkeurigheid op de grens van 10%. De LAQUAtwin en de YSI voldoen aan de criteria met betrekking tot herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid.

Uit deze tests lijkt de LAQUAtwin als een geschikte kandidaat naar voren te komen. Omdat de fabrikant adviseert om deze meter voor gebruik te kalibreren en dit extra werk voor de teler betekent, is er besloten om nog verder te onderzoeken in een derde meetronde hoe de LAQUAtwin over langere periode functioneert wanneer die niet gekalibreerd is.

2.3.4 Derde meetronde met LAQUAtwin

In de derde meetronde is de LAQUAtwin meter apart getest (april-juni 2021). De behandeling bestond uit herhaalde metingen van monsters uit verschillende voedingsbakken (figuur 2.12).

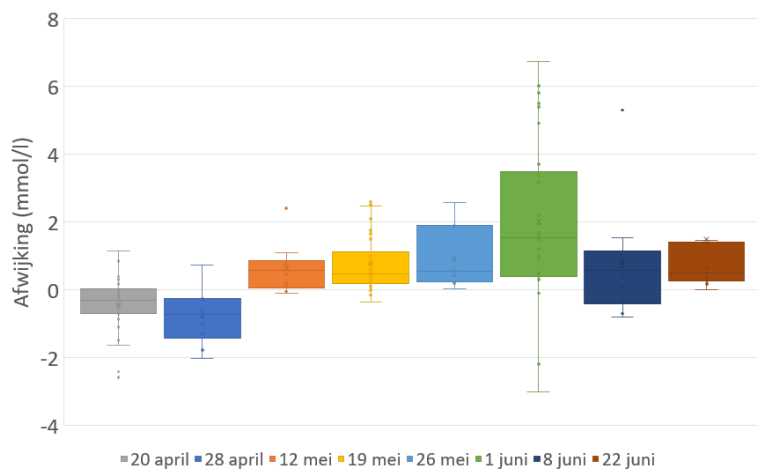


Figuur 12.2 Voedingsbakken (WUR-glastuinbouw, Bleiswijk) waaruit monsters genomen zijn voor de metingen met de LAQUAtwin meter.

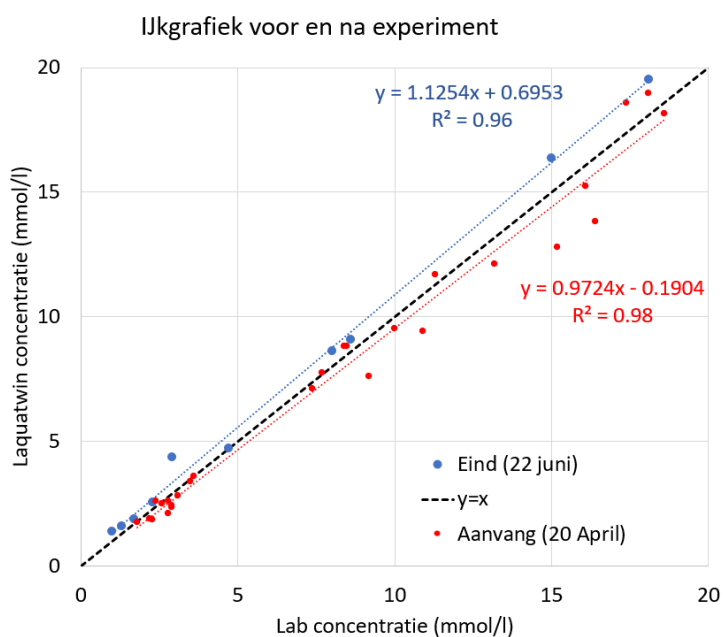
De nitraatconcentratie varieerde van 1 – 18,4 mmol/L. Dit gebied is representatief voor voedingswater, maar niet voor de nitraatconcentraties die doorgaans in oppervlaktewater gevonden worden. De metingen zijn wekelijks herhaald in een periode van twee maanden op 20, 28 april; 12, 19 en 26 mei; en 1, 8 en 22 juni 2022. De meter is maar één keer bij aanvang van de proef gekalibreerd, volgens het standaard protocol met 150 en 2.000 ppm NO_3^- ijkvloeistoffen. In het totaal zijn er 384 metingen uitgevoerd voor 137 monsters. Daar waar een monster meerdere keren (variërend tussen 1 en 10 keer) gemeten is, is de gemiddelde waarde over alle metingen vergeleken met de werkelijke waarde volgens de lab-analyse. De afwijkingen zijn bepaald volgens:

$$\text{Afwijking} = \text{meetwaarde LAQUAtwin} - \text{waarde labanalyse.}$$

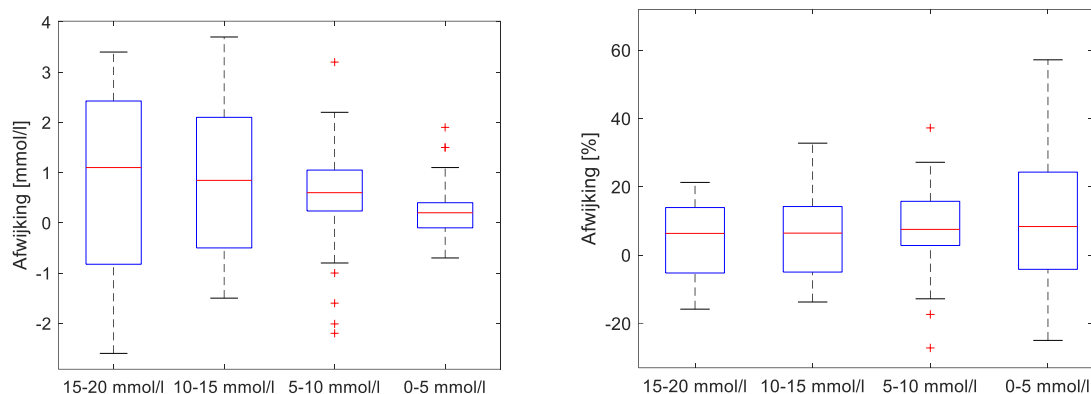
Op 16 juni, bijna op het einde van de proef, is een aparte ronde geweest waarbij 15 monsters random uit de voedingsbakken zijn genomen en bemeten. De metingen zijn uitgevoerd door verschillende medewerkers. De resultaten van de derde meetronde zijn weergegeven in figuur 2.13 t/m 2.16.



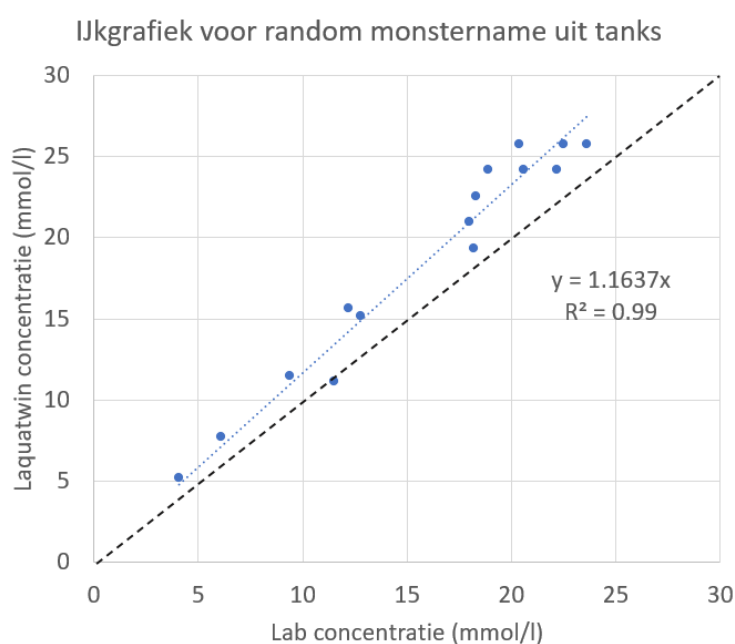
Figuur 2.13 Afwijkingen gemeten met LAQUAtwin over een periode van twee maanden.



Figuur 2.14 Ijkgrafiek voor de LAQUAtwin meter direct na kalibratie (in rood) en aan het einde van het experiment (in blauw).



Figuur 2.15 Afwijkingen weergegeven voor vier meetbereiken in zowel mmol/L als percentueel uitgevoerd op de totale dataset.



Figuur 2.16 IJKgrafiek voor random sampling van voedingstaks op 16 juni.

2.3.5 Observaties en analyse

In de eerste figuur 2.13 is te zien dat over het verloop van twee maanden de meter drift vertoont, met in perioden duidelijk significante verschillen. Het experiment start aan het begin op 20 april met een kleine gemiddelde afwijking van -0,5 mmol/L. Een afwijking die in de tijd sterk wisselt, maar vooral toeneemt tot een waarde van ca. +1,5 mmol/L (op 1 juni). De drift van de meter is ook goed te zien in figuur 2.14 waar de ijkgrafieken zijn weergegeven voor aanvang en eind van het experiment. Aan het begin wijkt de ijkgrafiek richtingscoëfficiënt ca. -3% af van de 1:1-lijn en ligt daar volledig onder, terwijl aan het eind de afwijking +12,5% is en de ijklijn volledig boven de 1:1-lijn ligt. Bij het willekeurig bemonsteren van voedingstanks op 16 juni zien we zelfs een positieve afwijking van +16% (figuur 2.16). Het lijkt erop dat de LAQUAtwin meter naarmate de tijd verstrijkt de nitraatconcentraties overschat.

In figuur 2.15 zien we dat voor de hoge concentraties (5 – 20 mmol/L) de LAQUAtwin meter een nauwkeurigheid heeft van ca. 15%. Voor de lagere concentraties (0 - 5 mmol/L) zijn de afwijkingen in absolute zin wel klein ($\pm 0,3$ mmol/L) maar in percentages relatief hoog (-20 tot +60%).

De afwijkingen die gevonden zijn, zijn in het bereik van 10 - 20 mmol/L wat hoger bij eerdere meetronden gevonden zijn, maar nog steeds acceptabel in de buurt van de 10 - 15%. De LAQUAtwin vertoont over langere tijd (meerdere weken) een aanzienlijke drift. Dit is een verschijnsel dat past bij het gebruik van een ISE-elektrode. Dit is ook de reden dat de fabrikant Horiba adviseert de meter telkens te kalibreren voor een meetsessie.

Uit terugkoppeling van de medewerkers die de LAQUAtwin gebruikt hebben kwam terug dat de meter erg praktisch in gebruik was.

2.3.6 Conclusies

De LAQUAtwin handmeter vertoont drift en voldoet na een tijdje niet aan de 10% nauwkeurigheidseis. De meter kan wel gebruikt worden, mits deze vooraf aan elke meetsessie gekalibreerd wordt. De LAQUAtwin moet verder in de glastuinbouwpraktijk geëvalueerd worden. De aandachtspunten voor een praktijkevaluatie zijn de nauwkeurigheid in het lage gebied voor oppervlaktewater en ook de stabiliteit van de meter op de langere termijn in relatie tot de noodzaak van regelmatig kalibreren.

Selectie van meest geschikte nitraat handmeters

Het doel van de eerste stap was het onderzoeken van de haalbaarheid van de ontwikkeling van een betaalbare, goed functionerende en handzame elektronische nitraatsensor. Bij positief resultaat zou een selectie van de meetmethode volgen (met een keuze uit de short-list), en als dit nodig zou blijken een keuze van het beste "plan A" voor de langere termijn (doorontwikkeling van een methode) en een "plan B" voor de korte termijn (meter direct beschikbaar uit de markt).

In de tabel 3 zijn de resultaten uit meetronde 1, 2 en 3 voor alle meters de scores ten aanzien van de zes belangrijkste eisen zoals verwoord in Sectie 2.1 samengevat. Deze eisen waren:

1. Geschikt voor een groot bereik (kas- en oppervlaktewater)
2. Nauwkeurigheid in kaswater (<10%)
3. Nauwkeurigheid in oppervlaktewater (<15%)
4. Handzame meter (betrouwbaar, meettijd kort, robuust, onderhoudsgevoelig)
5. Aanschafprijs (<€ 1.000, max. € 1.500)
6. Op de markt voor 2027

Tabel 3 Overzicht van resultaten meetronde 1, 2 en 3 gezien vanuit de 6 belangrijkste eisen. Scores: 2=geschikt, 1=beperkt geschikt, 0=niet geschikt.

	Methode	Bereik	Kaswater	Opp. water	Handzaam	Prijs	Markt	TOTAAL
LAQUAtwin	IS	2	2	1	2	2	2	11
Nitrachek	Strip	1	1	2	2	2	2	10
YSI	IS	2	1	2	2	0 ^x	2	9
AKVO	Strip	1	0,5	2	1	2	2	8,5
Cleangrow	IS	1	0,5	2	1	2	2	8,5
IDip525	Photo	1	1	1	0 ^x	2	2	7
Hi97728	Photo	1	1	1	0 ^x	2	2	7
Md 600	Photo	1	1	2	0 ^x	1	2	7
IMEC ISE	IS	-	0	-	0	2 [*]	1 [*]	3
IMEC UV-VIS	UV-VIS	2	1	2	2 [*]	1 [*]	2 [*]	10
WUR UV-VIS	UV-VIS	2	2	2	0	1 [*]	1 [*]	8

*Geschat op basis van beste verwachting/inzicht. x Als er een 0=score staat dan is de meter niet geschikt.

Kijkend naar het eisenpakket voor de handzame nitraathandmeter (Sectie 2.1) komen we tot de conclusie dat geen enkele meter op dit moment volledig aan alle eisen kan voldoen (maximale haalbare score = 12).

Van de meters die nog in ontwikkeling zijn heeft de IMEC UV-VIS methode de hoogste score (10). Deze meter lijkt potentie te hebben om tot een handmeter door te ontwikkelen (Plan A). De scores voor prijs, handzaamheid en markt zijn in tabel 3 ingevuld op basis van de inzichten die op dit moment ter beschikking waren. Een prototype handmeter was al door IMEC in ontwikkeling welke een zeer handzaam ontwerp was. Drie zaken waren aandachtspunten: de nauwkeurigheid in beide gebieden moet kunnen verbeteren door aparte kalibraties in twee gebieden (laag en hoog), er moet een werkbare oplossing komen voor het filtreren van het monster, en de prijs moet binnen de € 1.500 blijven. Als aan deze voorwaarden voldaan kan worden zou een handmeter gebaseerd op het IMEC UV-VIS principe een score van 12 kunnen halen. Deze werkzaamheden en testen daartoe worden behandeld in Hoofdstuk 3 (Stap 2).

Van op de markt verkrijgbare meters komen er twee wel heel dichtbij, de LAQUAtwin (11) en de Nitrachek (10). Er bestaat een lichte voorkeur voor de LAQUAtwin omdat de Nitrachek meter maar een beperkt deel van het grote bereik aankan, en er verdund moeten worden voor concentraties boven de 500 mg NO₃⁻/L. Als er alleen in oppervlaktewater (het lage bereik) gemeten behoeft te worden is de Nitrachek een goede keuze (Waterloo en Verhagen, 2022). Onder de voorwaarde dat de handmeter regelmatig gekalibreerd moet worden door de teler, is gekozen voor het verder gebruiken van de LAQUAtwin meter als plan B. Er moet nog wel gekeken worden in hoeverre de nauwkeurigheid van de meter voldoende is om lekkages van de kas te kunnen opsporen door het meten in oppervlaktewater (in het lage gebied). Alle test bevindingen zijn ook door Acaciawater eerder gerapporteerd. Omwille van compleetheit en leesgemak volgt hier de volledige weergave van deze conclusies, ook voor de andere op de markt meters en methoden (zie kader).

De uiteindelijk meest geschikte versie van Plan A of B zal in de telerspraktijk geëvalueerd worden in Hoofdstuk 4 (Stap 3).

Uit Waterloo en Verhagen, 2022, Hoofdstuk 7, pagina 39-40

Door de criteria opgesteld voor de verschillende gebruiksgroepen te combineren met de waarnemingen ten aanzien van nauwkeurigheid, gebruiksgemak en bereik van de methoden werd goed inzicht verkregen in de mogelijkheid om bestaande instrumenten in te kunnen zetten in de glastuinbouw. Van de geteste instrumenten was de aanschafprijs onder 500 euro, met uitzondering van die van de Lovibond MD 600 fotometer. Van de geteste methoden bleek de nauwkeurigheid van de metingen voldoende voor het uitvoeren van nitraatmetingen. Vanwege de noodzaak van een groot meetbereik, waarbij zowel lekdetectie in oppervlaktewater mogelijk is (laag bereik) als controle van drainagewater op nitraat (>1000 mg/L NO₃⁻), in combinatie met gebruiksgemak vielen veel commercieel beschikbare instrumenten af.

7.1 Nitrachek en AKVO Caddisfly striptesten

De striptesten met de AKVO Caddisfly en de Nitrachek (0 - 500 mg/L NO₃⁻) zijn snel uit te voeren en voldoen aan de eisen ten aanzien van nauwkeurigheid en gebruiksgemak. Hierbij moet opgemerkt worden dat de Nitrachek gebruiksvriendelijker is dan de AKVO Caddisfly methode, mede omdat het bij het maken van de foto van de strip/kleurenkaart de lichtinval en het merk smartphone soms leiden tot problemen. Bij de AKVO-methode is het wel mogelijk om teststrips van verschillende fabrikanten te gebruiken (e.g. Hach, Merck, laMotte). IJking is mogelijk bij de Nitrachek om voor verschillen tussen strips te compenseren en de nauwkeurigheid van de meting te verhogen. In eerder uitgevoerde tests bleek de Nitrachek goed te functioneren (Vissenberg, 1995).

De teststripmethoden hebben echter een beperkt meetbereik met een maximum te meten concentratie van 450-500 mg/L NO₃⁻. Om toch concentraties van boven 500 mg/L NO₃⁻ te meten zou de gebruiker de vloeistof eerst moeten verdunnen (met nitraatvrij water), dan de analyse doen, en daarna uit de verdunning en de meetwaarde de eigenlijke concentratie berekenen. Ook concentraties van onder 5 mg/L NO₃⁻ zijn niet goed te meten, waarbij de Nitrachek een waarde van "LO" in het display vertoont. Om deze reden zijn de AKVO Caddisfly en Nitrachek striptesten voor gebruik door alle doelgroepen minder geschikt bevonden. Er werd besloten om deze methoden niet verder uit te werken aangezien ze niet geschikt werden bevonden voor gebruik door de doelgroepen.

7.2 Fotometer analysemethoden

Min of meer dezelfde argumenten als voor de teststripmethoden gelden ook voor analyse van nitraat met de eXact iDip 525 (3 - 200 mg/L NO₃⁻), Hanna Instruments HI97728 (0 - 30 mg/L NO₃⁻), en Lovibond MD 600 multiparameter (1 - 30 mg/L NO₃⁻) fotometers. Indien de analyse onder goede omstandigheden en correct wordt uitgevoerd benaderen de analyses die van laboratoriummethoden en de meters kunnen ook in het lage bereik goed functioneren. IJking van de apparatuur lijkt volgens de fabrikanten ook niet nodig vanwege de stabiliteit van de gebruikte lichtbronnen en sensors. Echter, het bereik van nitraatmetingen met deze instrumenten is nog veel beperkter dan die van de striptesten, waardoor zeer vaak verdunning van de watermonsters nodig zou zijn.

Uit Waterloo en Verhagen, 2022, Hoofdstuk 7, pagina 39-40

Verder is de tijd voor het doen van een analyse in de orde van 15 minuten, wat onaanvaardbaar is voor de meeste gebruikers. Als laatste worden voor de analyse met de HI97728 en de MD 600 reagentia die of toxisch (Cadmium reductie) of sterk zuur zijn, waardoor er speciale voorzieningen nodig zijn voor het veilig gebruik van de methode. De eXact iDip geeft geen informatie over de in de teststrips aanwezige reagentia of over omgang met het afvalwater. Vanwege het beperkte bereik van de methoden, de tijdsduur van de analyse en de benodigde reagentia zijn de fotometrische instrumenten minder geschikt bevonden voor gebruik door alle doelgroepen.

7.3 Ion-selectieve elektrode metingen

De Horiba LAQUAtwin valt binnen de prijscategorie tot € 500 en werkt met een ion-selectieve elektrode (ISE). Het voordeel van deze meetmethode is dat het meetbereik groot is (6 – 9.999 mg/L NO₃⁻) en er dus niet verdund hoeft te worden om een analyse te doen. In principe is conditionering gevolgd door ijking van de ISE-sensor nodig voor een meting, waarvoor 150 ppm en 2.000 ppm NO₃ standaarden bijgeleverd worden. Een meting, inclusief ijking, is na conditionering binnen enkele minuten te doen en het instrument is heel gebruiksvriendelijk in de toepassing. Volgens de handleiding is het nodig om de sensor na uitdroging (bij gebruik enkele dagen na een laatste meting) te conditioneren door bevochtiging met de bijgeleverde 2000 ppm standaard, gevolgd door enkele uren wachttijd. Uit de testen in dit onderzoek bleek echter dat er geen significant verschil in metingen was indien conditionering en ijking niet gedaan werden. Wat dit betreft lijkt de LAQUAtwin ISE sensor redelijk stabiel te zijn. Bij metingen onder 6 mg/L NO₃⁻ zou de sensor LOW moeten aangeven op het display en dit werd ook geobserveerd. ISE-sensoren zijn echter gevoelig voor veroudering en bij latere metingen met dezelfde ISE-sensor bleek dat deze goed reageerde op de ijking, maar dat metingen van nitraatwaarden onder 6 mg/L NO₃⁻ toch als meetwaarden weergegeven werden, waarbij grote fouten gemaakt kunnen worden. Ook was de afwijking in de metingen groter dan de door de fabrikant opgegeven 10%. Uit metingen in verschillende matrices bleek dat de afwijkingen in brak water met name voor lage nitraatconcentraties erg hoog waren.

Een nadeel van ISE-sensoren zoals de LAQUAtwin is de benodigde ijking en de veroudering van de sensor. Hoogheemraadschap Delfland werkt met een hoge-kwaliteit ISE-sensor (YSI) in het kader van de handhaving, waarbij de sensor volgens protocol vakkundig door specialisten geijkt wordt en de ISE-sensor iedere drie maanden vervangen wordt. Het is waarschijnlijk dat vervanging van de ISE-sensor in de glastuinbouw of vollegrondsteelt niet tijdig gebeurt, met name omdat de sensor ook na veroudering goed lijkt te functioneren, doch de meetwaarden sterk af kunnen wijken van de nitraatconcentraties in het water. Ook het gebruik van ijkvloeistoffen kan problematisch gevonden worden, hoewel Horiba de ijking van de LAQUAtwin erg eenvoudig heeft gemaakt. Vanwege het gemak in gebruik, de relatief lage prijs en de stabiliteit van de metingen werd besloten om het testen van de LAQUAtwin voort te zetten.

7.4 UV-Vis meettechniek

In het project bleek dat de UV-Vis methode voor nitraatanalyse de beste optie bleek vanwege de eenvoud van de meettechniek voor de gebruiker, de ongevoeligheid voor zout en andere ionen in het monster en de mogelijkheid om een universele ijking te gebruiken. Door filtering van het monster toe te passen wordt de invloed van sediment op de absorptie van de straling geminimaliseerd. Wel treedt absorptie op door opgelost organisch koolstof (DOC) in het monster. Op basis van een groot aantal monsters met een groot bereik van nitraat en DOC-concentraties kan een globale ijklijn ontwikkeld worden op basis van de absorptiewaarden in de drie verschillende golflengten waarmee voor de aanwezigheid van DOC gecorrigeerd kan worden. De ontwikkeling van deze sensor wordt voortgezet in het partnerproject.

2.4 Conclusie haalbaarheidsevaluatie

Het doel van de eerste stap was het onderzoeken van de haalbaarheid van de ontwikkeling van een betaalbare, goed functionerende en handzame elektronische nitraatsensor. Bij positief resultaat zou een selectie van de meetmethode volgen (met een keuze uit de short-list), en als dit nodig zou blijken een keuze van het beste plan A voor de langere termijn (doorontwikkeling van een methode) en een plan B voor de korte termijn (meter direct beschikbaar uit de markt). Dit doel is gehaald.

Eerst zijn 11 nitraatsensoren geselecteerd, welke in drie meetrondes in het lab zijn getest. Na de eerste test bleek dat 8 sensoren potentieel geschikt konden zijn om als handmeter voor nitraat te gebruiken. Op basis van een tweede test is uit de set van op de markt verkrijgbare meters, een handmeter (LAQUAtwin) geselecteerd welke geschikt lijkt om in ieder geval verder in de praktijk te evalueren.

Daarnaast is gezien dat de UV-VIS methode een potentiële kandidaat is om daarop gebaseerd een handmeter te ontwikkelen die aan alle gestelde functionele eisen zou moeten kunnen voldoen. Gezien het feit dat van de twee geteste meters (WUR en IMEC) de doorontwikkeling van de IMEC meter tot een prototype al in een vergevorderd stadium was, is besloten verder te gaan met de IMEC UV-VIS methode. Voorwaarde is wel dat er oplossingen worden gezocht met betrekking tot de filtering van het monster, de kalibratie van het instrument in twee gebieden voor kas- en oppervlaktewater (om de nauwkeurigheidseis waar te maken), en dat de uiteindelijke kostprijs van het apparaat binnen de maximale grens van € 1.500 moet blijven.

3 Ontwikkelen en functionele testen van een prototype (Stap 2)

Uit de eerste stap (Hoofdstuk 2) is de IMEC-nitraatsensor als potentiële kandidaat voor de handzame nitraat handmeter naar voren gekomen. In deze tweede stap zal nu op basis van het IMEC UV-VIS principe een prototype handmeter ontwikkeld en gebouwd worden waarmee functionele testen uitgevoerd zullen worden. De LAQUAtwin meter is als meest geschikte kandidaat van op de markt verkrijgbare meters naar voren gekomen en zal meegenomen worden in deze testen.

3.1 Prototype handzame nitraatmeter

Op basis van de testresultaten met de Nitrate Sensor v1 (zie o.a. Sectie 2.2.2.), heeft OnePlanet Research Center een draagbaar apparaat ontwikkeld, onder de naam 'Niteryx'. Deze maakt gebruik van een systeem met een plunjer, in plaats van een cuvette. Omdat de vloeistof daarmee opgezogen kan worden is de bemonstering gebruikersvriendelijker. Daarnaast zijn LED's gebruikt in plaats van een breedbandige lichtbron en spectrometer, wat zorgt voor een lagere kostprijs en een betere draagbaarheid. Het geheel is geschikt gemaakt voor gebruik in het veld door middel van een compacte spatwaterdichte behuizing, een geïntegreerde GPS-module voor annotatie van de data, een voeding vanuit een ingebouwde batterij en een koppeling voor standaard filters voor vloeistof spuiten (figuur 3.1).



Figuur 3.1 Prototype breedbandige UV-VIS optische Nitraatsensor v1 (links) en eerste versie praktische draagbare optische nitraatmeter 'Niteryx' (rechts en onder).

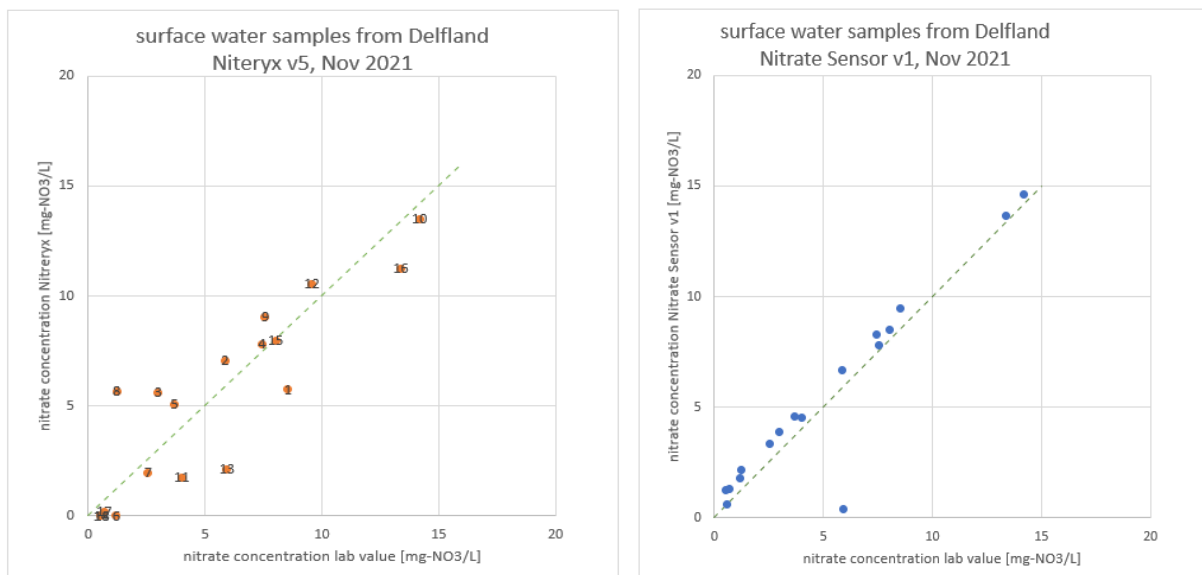
3.2 Functionele testen

3.2.1 Eerste evaluatie prototype handmeter

Van dit prototype is de lineariteit en herhaalbaarheid van de meting gecontroleerd. Daartoe zijn tien verschillende zuivere nitraatoplossingen van 1 – 1.000 mg NO₃⁻/L gemaakt en is elk monster zes keer gemeten. Hierbij had de meter een nauwkeurigheid van ca. ±10% (± 1 mg NO₃⁻/L over een meetbereik van 2 – 2.000 mg NO₃⁻/L).

Vervolgens zijn testen uitgevoerd met monsters genomen van voedingsoplossingen uit de kas (WUR, Bleiswijk), waarbij zowel het prototype Niteryx alsmede de oorspronkelijke (desktop) nitraat meter zijn gebruikt. De monsters waren geklassificeerd: "gift hoog", "gift laag", "drain hoog", "drain laag", "gift aardbei" en "drain aardbei". De monsters zijn ook (onverdund) geanalyseerd door Eurofins. Elk monster is gemeten bij vier verdunnings stappen: 100% (onverdund), 75%, 50% en 25%. Hierbij is een nauwkeurigheid van ±20% of ±20 mg/L waargenomen over het meetbereik van 10 – 2.000 mg NO₃⁻/L, waarbij de "gift aardbei" monsters niet meegenomen zijn. De nauwkeurigheid en herhaalbaarheid voor zuivere nitraatoplossingen lagen binnen de gewenste specificatie.

Daarna zijn 18 oppervlaktewater monsters verzameld door het HHD welke monsters in het lab geanalyseerd zijn (Aquon). Ook deze monsters zijn gemeten met het prototype en de desktop versie nitraatmeters (November 2021). In dit geval was de gemiddelde afwijking 1.9 mg NO₃⁻/L (RMS) over een meetbereik van 1 – 20 mg NO₃⁻/L. Deze metingen (figuur 3.2) gaven aan dat de desktop versie beter functioneerde dan de handmeter. Verder onderzoek was nodig om de prototype handmeter te verbeteren. Een update van de handmeter is vereist voor verbeterde werking bij lage concentraties en "complexe" oplossingen zoals oppervlaktewater.



Figuur 3.2 Analyse van de 18 oppervlaktemonsters met de Niteryx (links) en nitraat desktop meter (rechts).

3.2.2 Tweede evaluatie prototype handmeter

Het testplan van Sectie 2.3.2 is herhaald voor en Niteryx handmeter (WUR, Bleiswijk) in twee sessies met een tussentijd van zeven weken (3 februari en 29 maart 2022). De herhaling was bedoeld om de nauwkeurigheid van de Niteryx te controleren waarbij als extra een nitraatvrije oplossing is gebruikt om de reactie op andere stoffen dan nitraat te controleren (o.a. Natrium). Voor de Niteryx meter is ieder monster drie keer geanalyseerd en is iedere analyse (intern algoritme in de meter) drie keer uitgevoerd, wat in het totaal negen meetresultaten per monster opleverde.

Ook de Horiba LAQUAtwin handmeter heeft meegelopen in deze testen. Deze metingen zijn voor ieder monster viermaal herhaald en gemiddeld. Bij de analyse is gekeken naar absolute en relatieve afwijkingen (in procent t.o.v. de meetwaarde) en naar de variatiecoëfficiënt van de metingen. Alle monsters zijn door Eurofins geanalyseerd. De behandelingen zagen er als volgt uit:

- A. **Standaardoplossing:** Vijf voedingsoplossingen uit kascompartimenten (WUR, Bleiswijk), met verschillende nitraatconcentraties en vergelijkbare EC's. De volgende samenstellingen zijn gebruikt:

Tabel 4 Samenstelling van monsters A1 ... A5.

Monster	EC (mS/cm)	pH	K (mmol)	Na (mmol)	NO3 (mmol)	Cl (mmol)
A1	3,1	7,6	2,0	23,3	2,0	23,8
A2	3,0	7,5	4,6	18,3	4,9	20,2
A3	2,8	7,5	8,6	12,9	8,6	13,2
A4	3,2	7,5	14,3	8,9	15,4	9,4
A5	3,0	7,1	20,2	0,3	21,8	0,3

- B. **Simulatie van opgelost organisch stof:** Toegevoegd illiet en humuszuur aan de monsters van A om troebelheid door organisch stof na te bootsen. Bij analyse door Eurofins zijn sporen van ijzer gevonden.

BF. **Filterproef:** Gefilterde monsters van behandeling B.

- C. **Kleurproef:** Voedingsoplossing A4 met toegevoegd geel en rood ijzerchelaat. De werkelijk gerealiseerde oplossingen hadden volgende samenstelling:

Tabel 5 Samenstelling van monsters C1 ... C5.

Monster	EC (mS/cm)	pH	K (mmol)	Ca (mmol)	Mg (mmol)	NO3 (mmol)	SO4 (mmol)	P (mmol)
C1	2,6	5,6	8,4	5,2	1,8	14,6	2,4	2,13
C2	2,6	5,6	8,6	5,2	1,8	14,7	2,5	2,19
C3	2,4	5,6	7,9	4,9	1,6	14,5	2,3	2,03
C4	2,5	5,4	8,3	4,9	1,7	14,4	2,4	2,12
C5	2,5	5,7	8,4	5,2	1,8	14,7	2,5	2,17

- D. **LED-spectrum proef:** Een nitraatvrije enkelvoudige pH-neutrale oplossing met hoge EC met toevoegingen van hoge concentraties Na, Mg, Cl, SO₄ om de kruisgevoeligheid voor deze componenten te controleren. De gerealiseerde concentraties waren:

Tabel 6 Samenstelling monster voor LED-spectrumproef.

Monster	EC (mS/cm)	pH	Na (mmol)	Mg (mmol)	Cl (mmol)	SO4 (mmol)
D1	4,5	7,5	22,6	12,4	24,5	11,9

E. **Simulatie van een lekkage:** Oppervlaktewater waaraan een voedingsoplossing is toegevoegd met oplopende nitraatconcentratie. In het totaal zijn 6 monsters met verschillende concentraties samengesteld:

Tabel 7 Samenstelling van de monsters E1 ... E6 voor de "lekkage test".

Monster	EC (mS/cm)	pH	K (mmol)	Na (mmol)	Ca (mmol)	Mg (mmol)	NO3 (mmol)	CL (mmol)	SO4 (mmol)	HCO3 (mmol)	P (mmol)	Si (mmol)
E1	1,2	8,0	0,7	2,1	3,9	0,7	0,9	2,1	2,1	4,2	0,05	0,15
E2	1,4	8,2	0,8	2,4	4,1	0,8	1,5	2,5	2,3	4,2	0,09	0,15
E3	1,5	8,2	1,1	2,8	4,3	1,0	2,2	3,7	2,5	3,6	0,12	0,16
E4	1,6	7,9	1,3	3,2	4,5	1,0	3,1	3,2	2,6	3,5	0,16	0,16
E5	1,7	8,1	1,6	3,7	4,6	1,2	3,6	3,6	2,8	3,4	0,17	0,16
E6	1,8	7,9	1,8	4,1	4,7	1,3	4,3	3,9	2,9	3,2	0,16	0,16

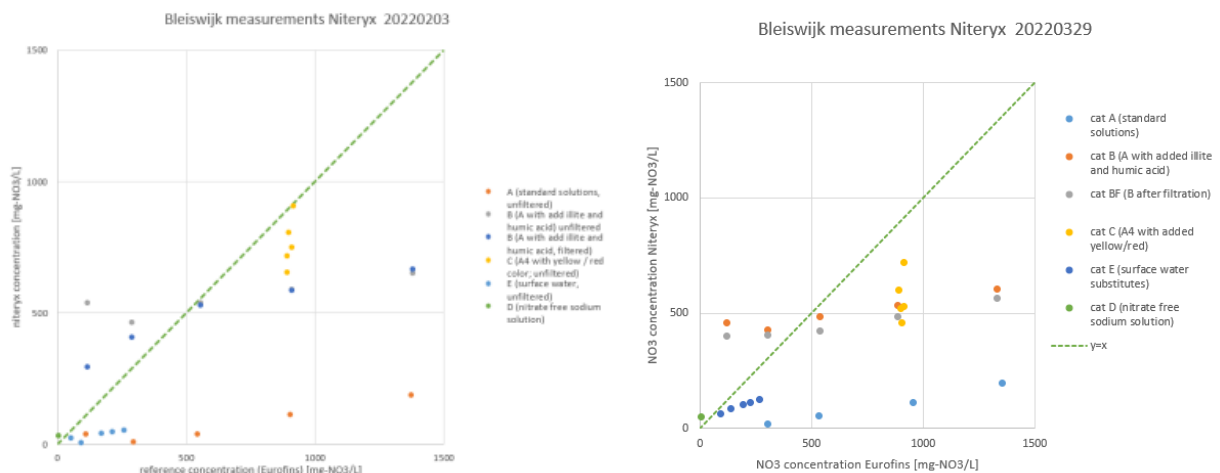
3.2.2.1 Resultaten

Tijdens de behandelingen zijn de tijden voor kalibratie, voorbereiding en het meten geregistreerd. De resultaten zijn weergegeven in tabel 8.

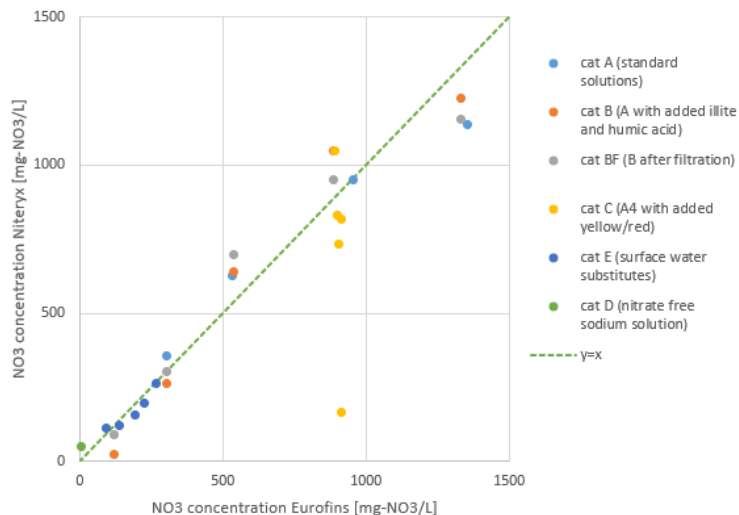
Tabel 8 Registratie van tijden voor kalibratie, monsterbehandeling en het uitvoeren van een meting voor de Niteryx handmeter in vergelijking met de LAQUAtwin handmeter.

Handmeter	Kalibratie	Monsterbehandeling	Meting
IMEC Niteryx	Tijd: <60 seconden Regelmatig nodig voor testen. In de praktijk moet bepaald worden hoe vaak dit nodig zal zijn.	Tijd: <30 seconden Tijd is afhankelijk van het filter en de maat van de spuit. Voor een nieuw (droog filter) met spuit met grote diameter is dit 30 seconden.	Tijd: <2 seconden Wanneer de kamer gevuld is met oplossing, zijn de resultaten vrijwel onmiddellijk zichtbaar.
HORIBA LAQUAtwin	Tijd: een paar minuten Deze kalibratie is eenmalig bij aanvang van de metingen gedaan, maar wordt in de praktijk bij WUR maandelijks gedaan.	Tijd: 30 seconden Maak de spuit leeg met demi-water, vul de spuit met oplossing en breng dit aan op het detectieoppervlak.	Tijd: 30-90 seconden Bij het meten nadert de waarde langzaam naar zijn eindwaarde. Wanneer de verandering langzaam genoeg is, wordt de meting voltooid en het resultaat weergegeven.

De metingen zijn uitgevoerd door een niet One-Planet medewerker. Op basis van een terugkoppeling door de gebruiker zijn enkele aanpassingen uitgevoerd aan de handmeter. De resultaten van deze metingen zijn weergegeven in de Figuren 3.3 en 3.4.



Figuur 3.3 Meetresultaten Niteryx test. Eerste meting (links) en tweede meting (rechts).



Figuur 3.4 Relatie tussen Niteryx en Eurofins meetresultaten, na aanpassing van de Niteryx kalibratie.

In de figuur 3.3 is te zien dat er een goede overeenkomst is tussen de eerste en de tweede meetsessie. De herhaalbaarheid van de meter lijkt daarmee op orde. De nauwkeurigheid van de meter is (nog) niet op orde, en te zien is dat de absolute afwijkingen groot zijn. Dit laatste is verholpen door aanpassing van de kalibratie, op basis van de data van de tweede meetsessie. Na het aanpassen daarvan is de relatie te zien in figuur 3.4. Voor behandeling C (de kleurenproef) zijn nog verdere aanpassingen noodzakelijk.

3.2.2.2 Bevindingen en discussie

Het meetplan was nagenoeg hetzelfde als die in Stap 1. Alleen Test D is aangepast voor het testen van de LED's in de handmeter. In deze test is maar een kleine afwijking gevonden (tot 10%), wat duidt op mindere gevoeligheid voor andere componenten dan nitraat.

Bij de eerste meetsessie is een probleem gezien met het filter. Het filter werkte soms niet goed in verband met luchtbellen die niet door het filter kwamen. Voor iedere meting moet daarom een nieuw (wegwerp-) filter gebruikt worden. Het filter is nodig om kruisbesmetting te voorkomen, en het filter houdt het apparaat schoner. Een filter kost ongeveer € 1, maar deze procedure levert wel veel afval op, zeker voor de teelt waarbij men juist zo veel mogelijk circulair wil zijn kan dat een probleem zijn.

De herhaalbaarheid in het veld en lab is goed, maar de nauwkeurigheid van de referentie is beperkt (Eurofins).

Het algoritme in de meter is opnieuw getraind, en het resultaat daarna zag er goed uit. Er was een uitschieter voor behandeling C (kleurproef). Mogelijk is dit monster niet goed genomen. Er is meer data nodig om beter te kunnen trainen.

De benodigde meettijd is acceptabel kort. De Niteryx is eenvoudig te kalibreren en te gebruiken. Per meting is een filter nodig, wat extra tijd voor het verwisselen vraagt en extra kosten met zich meebrengt.

3.2.2.3 Evaluaties werking en handzaamheid prototype

In het voorjaar 2022 (18 maart 2022) is naast de testrondes in de WUR kassen in Bleiswijk met de Niteryx ook een praktijktest voor oppervlaktewater uitgevoerd. Het doel hiervan was het testen van de gebruiksvriendelijkheid en technische prestaties in het veld. Hiertoe zijn twaalf locaties geselecteerd in het gebied tussen Wageningen, Veenendaal en Rhenen; standaard bemonsteringslocaties van de Waterschap Vallei en Veluwe en Waterschap Rivierenland. Op elke locatie is ter plekke een meting gedaan met de Niteryx en een monster meegenomen voor analyse in het lab. De metingen zijn ter plekke uitgevoerd en de monsters zijn door Eurofins geanalyseerd (zie figuur 3.5).

Om de gebruiksvriendelijkheid te kwantificeren is bijgehouden hoeveel tijd het kost om een meting te doen. Tijdens de testcampagne is gezien dat het meten snel werkt. Inclusief het inpakken en uitpakken van het apparaat, het nemen van de referentiemonsters en de registratie van de meetresultaten was dit ongeveer 10 - 15 minuten per locatie; de daadwerkelijke meting met de Niteryx besloeg hiervan minder dan een minuut. De prestaties (reproduceerbaarheid) in het veld zijn vergelijkbaar met prestaties in het laboratorium. Er is een redelijke correlatie tussen de Niteryx en Eurofins metingen. Voor wat betreft de nauwkeurigheid heeft de test geen nieuwe resultaten opgeleverd, omdat de nitraatconcentraties in de genomen monsters (tussen de 3 en 25 mg NO₃⁻/L) te laag bleken te zijn in verhouding tot de foutenmarge van de analyses door het externe referentie laboratorium (±9 mg NO₃⁻/L).

Aan de hand van de testen is een lijst opgesteld met verbeterpunten voor het prototype (tabel 9).



Figuur 3.5 Praktijktest oppervlakte water. Resultaten Niteryx versus lab (linksboven), apparatuur voor metingen en bemonsteringen (links onder) en tien meetlocaties in omgeving Wageningen (rechts).

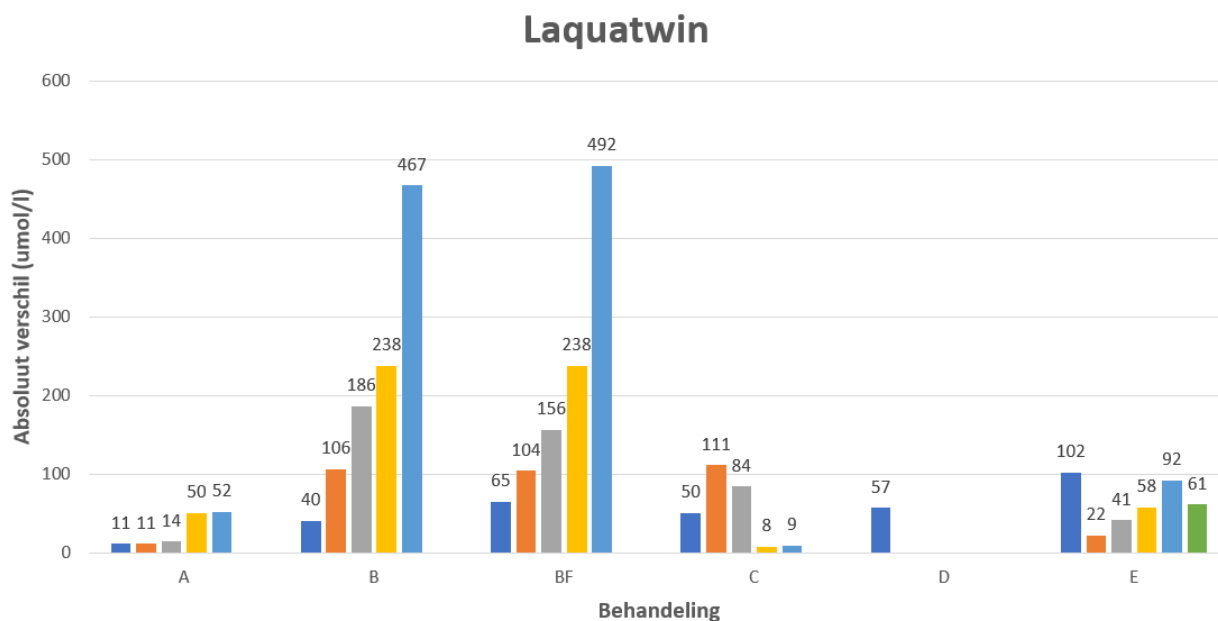
Tabel 9 Opties voor verbetering van het Niteryx handmeter prototype.

Verbetering	Beschrijving
Weergave eenheden	Er is een eenheden discussie ontstaan over het gebruik van mmol of mg NO ₃ -N/L. Op de handmeter kunnen in principe beide eenheden ingesteld worden.
Polsbandje	Het advies is om de meter aan een polsbandje te doen, omdat die gemakkelijk in het water kan vallen tijdens het testen van oppervlaktewater.
Continue metingen	Het is wenselijk om een continue meter (logger) te ontwikkelen op basis van deze technologie. De optische techniek is stabiel over de langere termijn. Metingen kunnen dan bijvoorbeeld continue in de onderbemalingsput gedaan worden. TriOS Optical Sensors (D) heeft bv zo'n logger die € 8.000 kost ¹³ .
Externe connectie voor dataopslag	De bestaande meter kan de data nog niet opslaan. In een volgende update van de hardware en printontwerp zal daarin een bluetooth verbinding meegenomen worden.
Auto-kalibratie	Het huidige handmeter prototype werkt in twee bereiken (drainagewater of oppervlaktewater), wat met de hand ingesteld moet worden. Het is wenselijk om een auto-kalibratie voor beide bereiken te hebben (drainagewater/oppervlaktewater). Vooral de kalibratie in het lagere gebied (oppervlaktewater) en voor gekleurde oplossingen zijn verbeteringen noodzakelijk.
Afreesbaarheid scherm	Het scherm is in de buitenlucht minder goed afleesbaar. Daarvoor zou een betere voorziening wenselijk zijn.
Filteren van monster	Het standaard advies is om een wegwerpfILTER te gebruiken bij iedere meting. Al hoewel dit niet zo prijzig is (1 Euro), leidt dit wel tot veel afval. Het is wenselijk om te kijken of hier een betere oplossing voor beschikbaar is.

3.2.3 Evaluatie LAQUAtwin

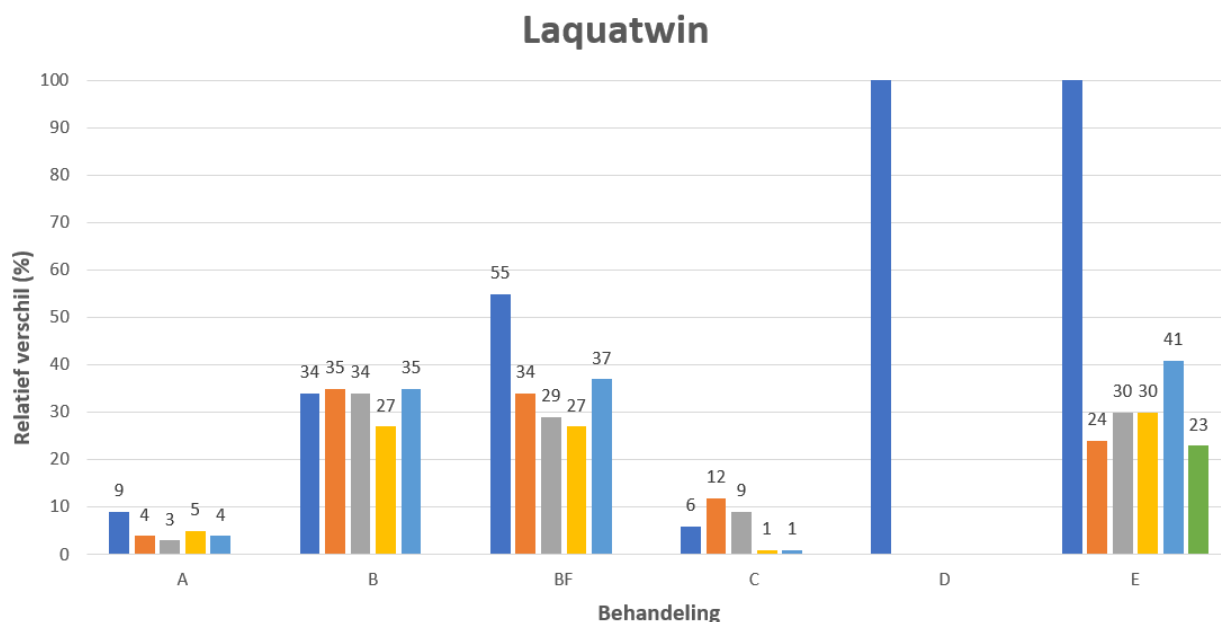
3.2.3.1 Resultaten

De resultaten voor de LAQUAtwin zijn weergegeven in de volgende figuren (figuur 3.6, 3.7 en 3.8).

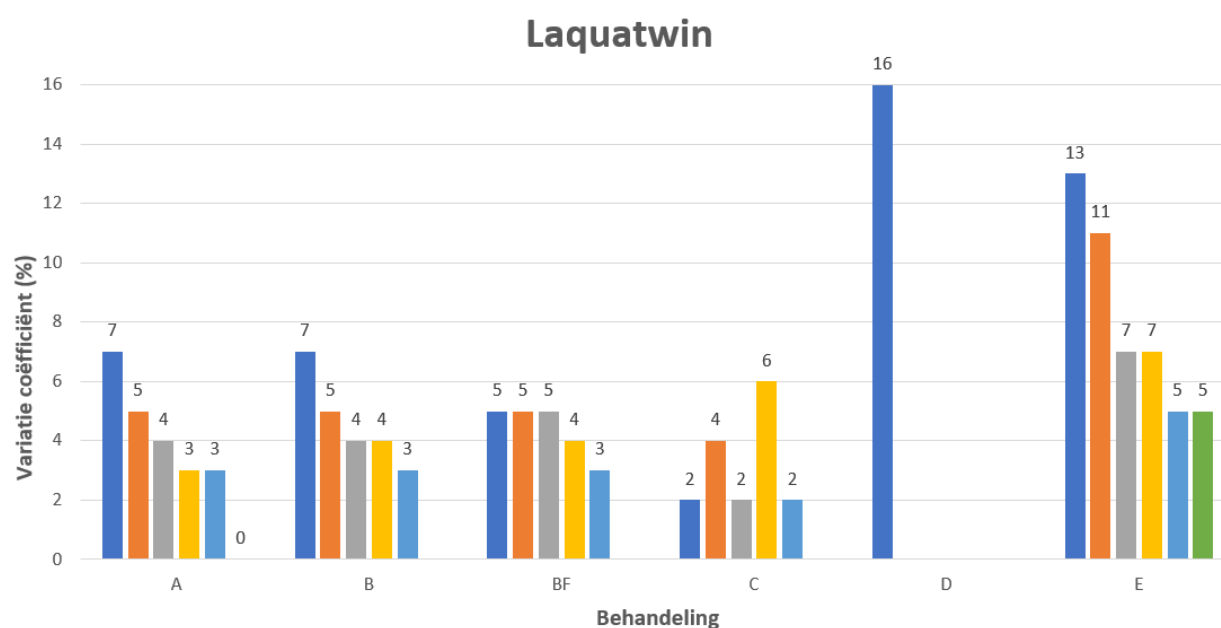


Figuur 3.6 Absolute verschillen tussen LAQUAtwin en lab-analyses voor respectievelijk behandelingen A, B, BF, C, D en E.

¹³ <https://www.trios.de/en/sensors.html>.



Figuur 3.7 Relatieve verschillen tussen LAQUAtwin en lab-analyses voor respectievelijk behandelingen A, B, BF, C, D en E.



Figuur 3.8 Variatiecoëfficiënt voor de metingen met de LAQUAtwin meter voor respectievelijk behandelingen A, B, BF, C, E en D.

3.2.3.2 Bevindingen en discussie

Bij het testen van de voedingswateroplossing (behandeling A) blijven de relatieve verschillen binnen de norm van 10%. Bij het testen van voedingswatermonsters ligt de nauwkeurigheid lager als de monsters niet helder zijn, en opgelost organisch stof hebben (behandeling B en BF). De relatieve afwijkingen lopen dan op tot 27 – 55%. Filtering lijkt daar geen invloed op te hebben (behandeling BF versus B). De LAQUAtwin lijkt niet gevoelig voor kleuring (behandeling C), maar is wel gevoelig voor andere niet-nitraat componenten (behandeling D). Dit zorgt voor een klein effect (57 $\mu\text{mol/L}$) op de meting vooral bij lage nitraat concentraties. Bij de simulatieproef met oppervlaktewater en voedingsoplossing (behandeling E) zijn de relatieve verschillen veel groter, groter dan 23% oplopend tot boven 100% (zie figuur 3.7). Mogelijk heeft dit te maken met het meer troebel zijn van de oppervlaktewater monsters.

Voor het meten van heldere voedingsoplossingen is de LAQUAtwin een goede meter. De LAQUAtwin is geschikt om tot een minimum van 6 mg/L (of ca. 0,1 mmol/L) te meten. In het lage gebied voor oppervlaktewater (tot 50 mg/L) kunnen daarom grotere relatieve verschillen ontstaan.

De algemene ervaring was dat de LAQUAtwin eenvoudig in gebruik is. Het kalibreren van de handmeter is eenvoudig en werkt prima. De fabrikant van de LAQUAtwin geeft in de handleiding aan dat voordat er 6 – 8 druppels op het lepeltje van de testvloeistof worden gedaan, de meter gespoeld moet worden met demi-water. Dit moet om het membraan nat te maken. In de praktijk gebeurt dit soms niet, maar dit resulteert echter vaak zonder duidelijk optredende fouten. Het is mogelijk lastig voor telers om demiwater te gebruiken, als alternatief kan daarvoor dan kraanwater gebruikt worden.

De fabrikant adviseert om de ISE-meetkop in verband met de veroudering van het membraan ieder halfjaar te vervangen. De LAQUAtwin geeft zelf niet specifiek aan dat de meter (op termijn) vervangen moet worden door veroudering. Wanneer op enig moment een kalibratie niet meer lukt, dan geeft de meter dat aan met een foutmelding, en moet de meetkop vervangen worden. In de praktijk is gezien dat de meter vaak langer prima blijft werken, en ervaringen van Acaciawater met de meter lieten zien dat de afwijkingen in de metingen door veroudering niet boven de 15% uitkwamen. Echter, tijdens de meetsessie onder Stap 2 leken de metingen minder nauwkeurig dan tijdens de metingen in Stap 1, waardoor de gebruikte meter mogelijk verouderd is geweest. Bij verdere experimenten in Stap 3 zal deze meter daarom niet meer gebruikt worden. Ook is het belangrijk om te kijken of er een mogelijkheid bestaat om veroudering (vroegtijdig) te detecteren, bijvoorbeeld door naast het gebruik van de twee ijkvloeistoffen, een derde vloeistof als controle mee te laten lopen. Dit zou dan een "praktijk monster" moeten zijn, wat over een hele lange periode stabiel bewaard zou moeten worden. Dit laatste lijkt een niet zo praktische oplossing voor de telerspraktijk. Met de leverancier is het idee om de twee ruwe meetwaarden van de ijking (mV-signalen apart uitleesbaar op de LAQUAtwin) te gebruiken als indicator voor veroudering, besproken. Deze gaf echter aan dat niet bekend is of die twee waarden (of de verschilwaarde daarvan) een relatie hebben met de veroudering. Een en ander zou een extra onderzoek vergen. Daarbij zou de handmatige implementatie van deze aanpak voor de telerspraktijk erg complex zijn, en de fabrikant gaf aan dat aanpassing van de meter daartoe niet mogelijk zou zijn. Het enige alternatief is dus om de foutmelding tijdens kalibratie als absoluut moment van vervanging te gebruiken, of bij regelmatig gebruik uit voorzorg de ISE-meetkop ieder halfjaar te vervangen.

3.3 Conclusie ontwikkeling prototype handmeter

In Stap 1 zijn twee sensoren naar voren gekomen die technisch geschikt zijn en mogelijk praktisch toepasbaar zijn als handzame nitraathandmeter. Dat was de prototype handnitraatmeter Niteryx van IMEC OnePlanet met een geschatte marktprijs van € 1.500, en een op de markt beschikbare nitraatsensor (LAQUAtwin) met een marktprijs van ongeveer € 450. In Stap 2 zijn deze twee sensoren nader onderzocht onder semi-praktijkomstandigheden in de kas in Bleiswijk en in de praktijk voor het meten van oppervlaktewater. Beide handmeters zijn technisch en praktisch geschikt om nitraat in zowel drainagewater als oppervlaktewater te meten. De mijlpaal 2: "Prototype getest onder laboratoriumomstandigheden (TRL4)" was daarmee gehaald. Met beide sensoren is Stap 3 "Evaluatie en Demonstratie" uitgevoerd onder praktijkomstandigheden bij telers, met aandacht voor de volgende punten:

Niteryx

Van deze handmeter is één werkend prototype getest. Technisch en praktisch werkte deze handmeter prima. De nauwkeurigheid en reproduceerbaarheid van de metingen zijn goed, maar in het lage gebied voor oppervlaktewater (< 25 mg NO₃⁻/L) kon de meter (nog) niet gevalideerd worden, en voor gekleurde oplossingen zijn nog aanpassingen nodig. Bij monsternamen moet een (wegwerp) filter gebruikt worden. Er is een lijst van verbeterpunten opgesteld voor een volgende productieserie. Voor de praktijkevaluatie is het nodig dat een proefserie gebouwd zal worden (minimaal vijf stuks). Daarnaast is het noodzakelijk om een commercialisatietraject op te starten waarin verkend wordt of en hoe het Niteryx prototype opschaalbaar zal zijn naar een product voor de glastuinbouwmarkt. Hierbij moet vooral rekening gehouden worden met de prijs/kwaliteitsverhouding in relatie tot de op de markt verkrijgbare sensoren zoals o.a. de LAQUAtwin en de Nitrachek.

De Niteryx heeft vooral de potentie om tot een handzame nitraatmeter door te kunnen ontwikkelen, waarbij het UV-VIS meetprincipe het voordeel heeft dat de meet-unit niet zal verouderen zoals dat bij ISE-elektroden wel het geval zal zijn.

LAQUAtwin

Deze handmeter werkt met een ISE-elektrode principe. Van op de markt beschikbare sensoren heeft deze meter de voorkeur kijkend naar de mix van eisen voor toepassing in de glastuinbouw. Vooral de lage prijs (ca. € 500) en het praktische gebruik vallen op. Voor heldere voedingswateroplossingen is de nauwkeurigheid beter dan 10%. De LAQUAtwin is geschikt om tot een minimum van 6 mg/L (of ca. 0,1 mmol/L) te meten. Voor de beste prestaties moet de handmeter voor iedere meetsessie (dagelijks) gekalibreerd worden en moet de gebruiker het meetprotocol van de fabrikant goed volgen. Een minpunt is dat in het lage gebied voor oppervlaktewater (tot 50 mg/L) grotere relatieve verschillen kunnen ontstaan, zeker als er in een niet-heldere complexe matrix gemeten wordt. Daarnaast veroudert de ISE-elektrode en moet de meetkop na een bepaalde tijd vervangen worden, wat tot hogere gebruikskosten leidt. De fabrikant geeft zes maanden garantie op de meetkop.

4 Evaluatie en demonstratie (Stap 3)

In de tweede helft van 2022 is gestart met de marktverkenning van het prototype en praktijkevaluatie van de handmeter.

4.1 Marktverkenning prototype handmeter

Voor de praktijkevaluatie was het nodig om meerdere exemplaren van de handmeter operationeel te hebben, zodat meerdere gebruikers tegelijkertijd kunnen werken en een reserve beschikbaar zou zijn in geval van technische problemen. Er is besloten vijf extra exemplaren van de Niteryx te bouwen. Op basis van ervaringen uit eerdere testen zijn ten behoeve van de produceerbaarheid en robuustheid in deze nieuwe exemplaren een aantal ontwerpwijzigingen doorgevoerd in de elektronica en mechanica. Vervolgens is er gestart met assemblage en verificatie. Tegelijkertijd zijn de resultaten van STAP 2 gebruikt om de marktverkenning uit te voeren.

In de marktverkenning kan onderscheid worden gemaakt tussen drie fases. De laatste fase en het uiteindelijke doel, is het daadwerkelijke verkopen van het product aan eindgebruikers en het doen van customer support. Voorafgaand daaraan is de fase van het produceren van het product in de benodigde aantallen. En daarvoor, om die serieproductie mogelijk te maken, is een fase nodig van productierijp maken, zoals ontwerpaanpassingen om te voldoen aan de behoeftes van de beoogde groepen van eindgebruikers, het opzetten van productiefaciliteiten en het behalen van wettelijke certificeringen.

Het businessmodel van OnePlanet is om de uiteindelijke commercialisatie niet zelf te doen maar in de loop van deze fases het product over te dragen aan een commerciële partij. Daartoe heeft OnePlanet intensief gesproken met verscheidene partners die een of meerdere van bovenstaande fases voor de Niteryx zouden kunnen uitvoeren. Hieruit bleek dat het verwachte marktvolume binnen de glastuinbouw niet groot genoeg was om de benodigde investering voor het productierijp maken, terug te verdienen. Er is geconcludeerd dat de marktprijs voor de handmeter hoger dan € 2.000 zou komen te liggen, waarmee de business case niet meer positief was. De partij welke het prototype heeft ontwikkeld heeft daarom besloten de ontwikkeling van de nitraathandmeter specifiek voor de glastuinbouw te stoppen.

Verder bleek ook dat het filter, dat na iedere meting vervangen moest worden, de kosten per meting doet toenemen. Idealiter wil de markt een apparaat dat voor meerdere metingen gebruikt kan worden, zonder verbruiksartikelen. Op basis van deze inzichten is de assemblage en verificatie van de vijf extra exemplaren ook gestopt. Daarmee werd duidelijk dat het prototype nitraathandmeter van OnePlanet niet beschikbaar is voor praktijkevaluatie in STAP 3. Er is daarom besloten om de praktijkevaluatie in STAP 3 alleen uit te voeren met de op de markt beschikbare nitraatmeter (LAQUAtwin). Omdat deze sensor geen koppeling met de "cloud" kan maken, hebben Acaciawater en Fixeau besloten om een andere op de markt verkrijgbare nitraatsensor (ISE-technologie) verder door te ontwikkelen als opvolger van de nu door hen gebruikte kleurenkaart methode.

4.2 Praktijkevaluatie

4.2.1 Plan van aanpak

Het plan van aanpak bestond grotendeels uit een meetcampagne bij vijf telers en enkele testen onder laboratoriumomstandigheden, aangevuld met praktische testen door WUR in Bleiswijk en het HDD.

4.2.1.1 Meetcampagne bij telers

In de maanden juni t/m september in 2023 is een meetcampagne bij telers uitgevoerd. Er zijn vijf telers uit het Westland/Oostland (Maasland, Honselersdijk, de Lier en Bleiswijk) bereid gevonden om deel te nemen aan de evaluaties. Deze telers zijn verder anoniem gehouden (T1 ... T5), maar hun gewas en meetlocaties worden wel geschetst in tabel 10. Op de locatie in Bleiswijk zijn bij WUR ook evaluaties uitgevoerd door drie medewerkers (WUR1, 2 en 3), welke data ook meegenomen zijn in de analyses. In het totaal zijn er 308 metingen uitgevoerd, waarvan er voor 184 monster analyses (Eurofins) beschikbaar waren. De metingen zijn verricht aan zowel drainagewater (drainput of onderbemaling) als ook aan oppervlaktewater (sloot). Bij WUR zijn ook enkele demiwater monsters gemeten (kraan).

Tabel 10 Overzicht telers waarbij de praktijkevaluatie is uitgevoerd.

Teler code	Omschrijving (gewas)	Locatie van de metingen	Metingen (met analyse)
T1	Chrysant	Drain, sloot	19 (2)
T2	Rode paprika op steenwol	Proceswater (3 kassen), sloot	46 (31)
T3	Phalaenopsis	Proceswater, drain, sloot, onderbemaling	46 (3)
T4	Gerbera	Drain uit silo, sloot	26 (9)
T5	Groentezaden (komkommer, tomaat, paprika)	Drainput, sloot,	16 (4)
WUR1	Onderzoekskas Bleiswijk	Drain, gift, sloot, demiwater (kraan)	73 (55)
WUR2	Onderzoekskas Bleiswijk	Drain, gift, sloot, demiwater (kraan)	73 (71)
WUR3	Onderzoekskas Bleiswijk	Drain, gift	9 (9)

Voorafgaand zijn de telers bezocht waarbij uitleg is gegeven over het project en een instructie voor het gebruik van de meters is gegeven (bijlage 2). Aan de hand van een vooraf opgestelde vragenlijst¹⁴ (bijlage 3) is gesproken over de werkwijze van fertigeren en het uitvoeren van wateranalyses op het bedrijf. Bedrijven zijn een keer in de maand bezocht, op welke dag de handmeters zijn gekalibreerd, monsters zijn genomen voor analyse (Eurofins) en metingen zijn uitgevoerd op de genoemde locaties in en rond de kas zowel vóór als ná de kalibratie. Dit laatste om te onderzoeken in hoeverre de meters verlopen in ongeveer een maand. Bij de kalibratie zijn telkens twee ijkvloeistoffen gebruikt (150 en 2.000 ppm, zie figuur 4.1). Bij de analyse zijn de metingen met de LAQUAtwin meter vergeleken met de lab-analyses van de monsters, waarbij de absolute en ook de procentuele afwijkingen zijn berekend.



Figuur 4.1 De voor de praktijkevaluatie gebruikte LAQUAtwin nitraat-handmeter, inclusief gebruikte ijkvloeistoffen en spuitje voor monstername (aangeleverd in een doosje).

¹⁴ De vragenlijst is slechts gebruikt om tijdens een ca. 1 uur durend introductiegesprek de telers praktijk in kaart te brengen. De vragenlijst is niet systematisch doorgelopen, en heeft ook niet geleid tot een compleet overzicht voor alle telers.

4.2.1.2 Aanvullende metingen

Vergelijkingsproef met meter van waterschap HHD

De LAQUAtwin meter is in een proef vergeleken met de meter (YSI) die bij HHD in gebruik is. Daartoe werden op 20 monsterpunten in de regio van HHD gemeten met zowel de YSI als LAQUAtwin meter. De YSI meter is standaard gekalibreerd voor het meten in mg NO₃-N/L, terwijl de LAQUAtwin meter standaard de waarde in ppm of mg NO₃⁻/L geeft. Om te kunnen vergelijken is de waarde (in ppm) van de LAQUAtwin meter met 0,226 vermenigvuldigd¹⁵.

Kalibratie voor lage gebied (oppervlaktewater)

Voor de meetcampagne bij de telers wordt de meter telkens geijkt bij de standaard ijkpunten (150 en 2.000 ppm). Dit bereik ligt hoger dan de gemiddelde NO₃-concentratie in oppervlaktewater (<50ppm). Op basis van de verkregen resultaten in Stap 2 en ervaringen is geconcludeerd dat de meter minder nauwkeurig werkt bij lagere NO₃-concentraties, en dus voor oppervlaktewater. De vraag is daarom of de meter nauwkeuriger zou kunnen werken als deze voor dit lagere gebied specifiek gekalibreerd zou worden. Daarbij zou dan geaccepteerd moeten worden dat in de praktijk voor oppervlaktewater én drainagewater een aparte kalibratie gebruikt zou moeten worden. De hier te onderzoeken vraag is of er meer accuratere en reproduceerbare meetresultaten te krijgen zijn bij monsters van 10 - 50 ppm, als de meter geijkt wordt met twee ijkvloeistoffen van 30 en 150 ppm in plaats van bij 150 en 2.000 ppm. De lagere waarde van 30 ppm is gekozen omdat deze standaard verkrijgbaar is. Dat laatste is een voordeel omdat anders de ijkvloeistof gemaakt zou moeten worden door verdunning van andere beschikbare concentraties. Voor de proef zijn vijf monsters aangemaakt (tabel 11).

Tabel 11 Vijf monsters gebruikt in de proef voor het kalibreren voor het lagere bereik (simulatie van drainage- en oppervlaktewater).

Monster	NO ₃ ⁻ concentratie (ppm)	Omschrijving
1	10	kalibratievloeistof verdund met demiwater
2	15	kalibratievloeistof verdund met demiwater
3	±20 *)	sloot Violierenweg
4	30	standaard kalibratievloeistof
5	50	kalibratievloeistof verdund met demiwater

*) De NO₃-concentratie in de sloot is gemeten door EUROFINS. De opgegeven nauwkeurigheid van de analyses is kleiner dan 0,1 mmol/L (6,2 ppm).

Voor elke behandeling (laag en hoog meetbereik) zijn in 10 meetrondes elk 10 metingen uitgevoerd (100 metingen per behandeling). Bij iedere meting werd aselekt een monster gekozen en elk monster kwam twee keer aan de beurt per meetronde. Tussen elke meetronde is de meter opnieuw gekalibreerd. Bij de analyse zijn de afwijkingen (dLaag en dHoog) van de metingen ten opzichte van de werkelijke monster concentraties bepaald door eerst voor alle metingen aan een monster (20 stuks) de gemiddelde waarde te bepalen (in ppm). De *Afwijking* was dan het verschil tussen de NO₃-concentratie van het monster en deze gemiddelde waarde. Daarnaast is voor alle metingen (20 stuks per monster) de *Precisie* bepaald op basis van de standaarddeviatie (*St.Dev.*) volgens: $Precisie = 2 \times St.Dev / \sqrt{n}$, met daarin $n = 20$. Als uiteindelijke nauwkeurigheid is de som van de *Afwijking* en de *Precisie* genomen.

Herhaalbaarheidsproef

Bij het uitvoeren van herhaalde metingen aan hetzelfde monster blijkt vaak de meting niet stabiel of juist de eerste meting een andere waarde te geven. Om dit te onderzoeken is een proef uitgevoerd met drie monsters: puur recirculatiewater met hoge concentratie organische verbindingen ("Hoog"), hetzelfde water maar dan verdund 1 op 1 met demi-water (Medium) en slootwater naast de kas in Bleiswijk. Met deze drie monsters zijn elk 20 metingen uitgevoerd waarbij voor de eerste meting en na iedere tiende meting de meter is gekalibreerd. De concentraties zijn gemeten in ppm. De standaardafwijking en de gemiddelde waarde werden berekend na elke meting.

¹⁵ Dit is de correctie volgens: $\text{atoomgewicht N} / \text{iongewicht NO}_3^- = 14,01 / (14,01 + (3 * 16,00)) = 0,226$.

Filterproef 1

Bij de metingen is gezien dat er bij hogere concentraties organisch stof een invloed lijkt te zijn op de meetresultaten. De vraag is of dit door filtering met een filtreerpapieretje verholpen kan worden. Hiertoe is een proef uitgevoerd met een praktijkmonster van een gerecirculeerde voedingsoplossing van de teelt van orchideeën. Het hoge organisch stofgehalte komt vanuit het medium van de potten, schors en turf. Bekend is dat het monster ca. 12 - 13 mmol NO₃⁻/L zou moeten bevatten. De behandeling bestond uit het meten van twee monsters (zie figuur 4.2): een ongefilterde voedingsoplossing (Monster 1) en een gefilterde voedingsoplossing (Monster 2). Er zijn tien meetsessies verricht waarbij telkens de twee monsters zijn gemeten. De volgorde binnen de meetsessies was aselekt gekozen. Bij iedere meting is de sensor een keer voorgespoeld met 1 ml van het nieuwe monster. Voor iedere meetsessie is de meter opnieuw gekalibreerd met de standaard gekozen ijkpunten (150 en 2.000 ppm). Er is 10 keer gemeten. Hier is bij elke meting zowel het ongefilterde als het gefilterde monster gemeten. Na elke meting is steeds om en om begonnen met monster 1 of 2. Er is gestart met monster 1.



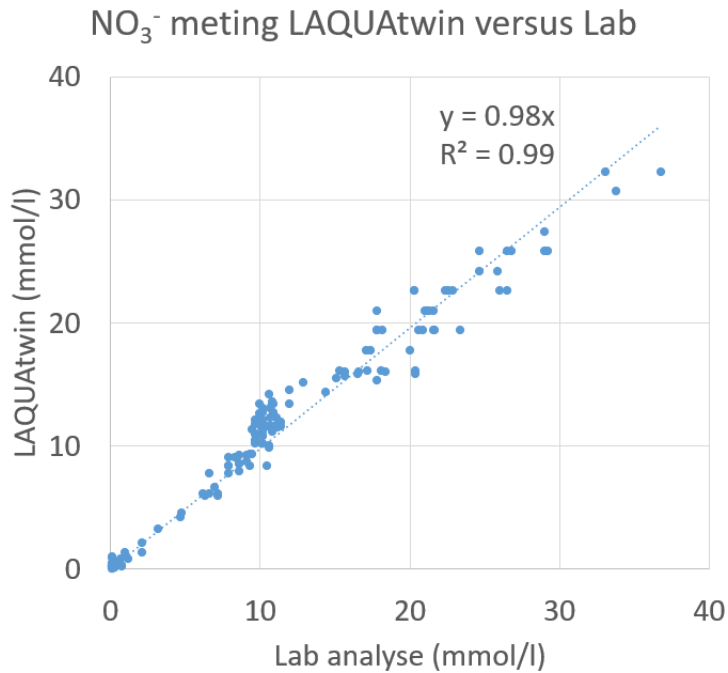
Figuur 4.2 Opstelling voor filterproef 1 en 2.

Filterproef 2

Bij zowel telers als bij WUR is enkele keren waargenomen dat de metingen instabiel waren bij aanwezigheid van vaste deeltjes in het water. Filterproef 1 heeft laten zien dat er enig effect is, maar het is onduidelijk of de filtergrootte invloed heeft om dit effect. Het doel van deze toets was te kijken naar de invloed van vaste deeltjes op de meetresultaten als er verschillende filtratiestappen worden gebruikt. In de proef zijn twee behandelingen gebruikt, een monster van slotwater naast de kas in Bleiswijk (Monster 1) en datzelfde monster, maar dan met toegevoegd zeer fijne kalk (kalksteen) zodat dit troebel wit werd (Monster 2). Beide monsters zijn telkens drie keer gemeten voor vier filterstappen: geen filtering, grof papier, 0,22 en 0,45 µm. Voor deze proef zijn de monsters niet in het lab geanalyseerd.

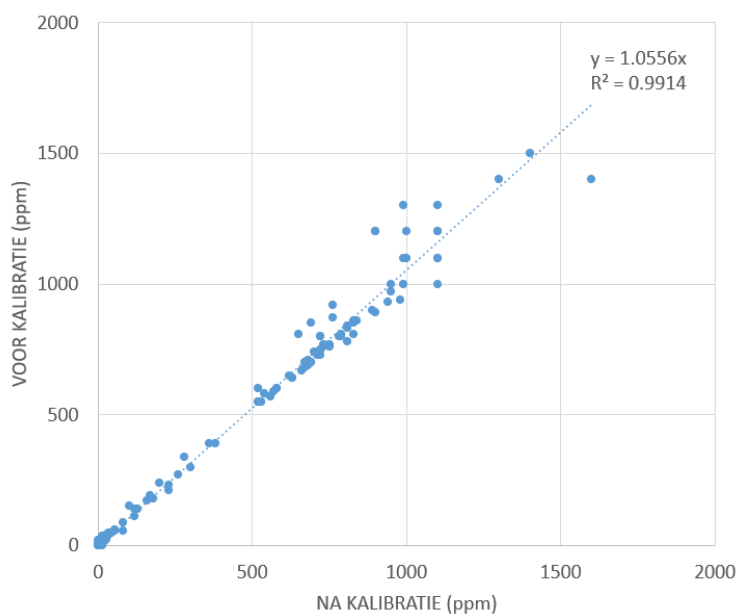
4.2.2 Resultaten

4.2.2.1 Meetresultaten



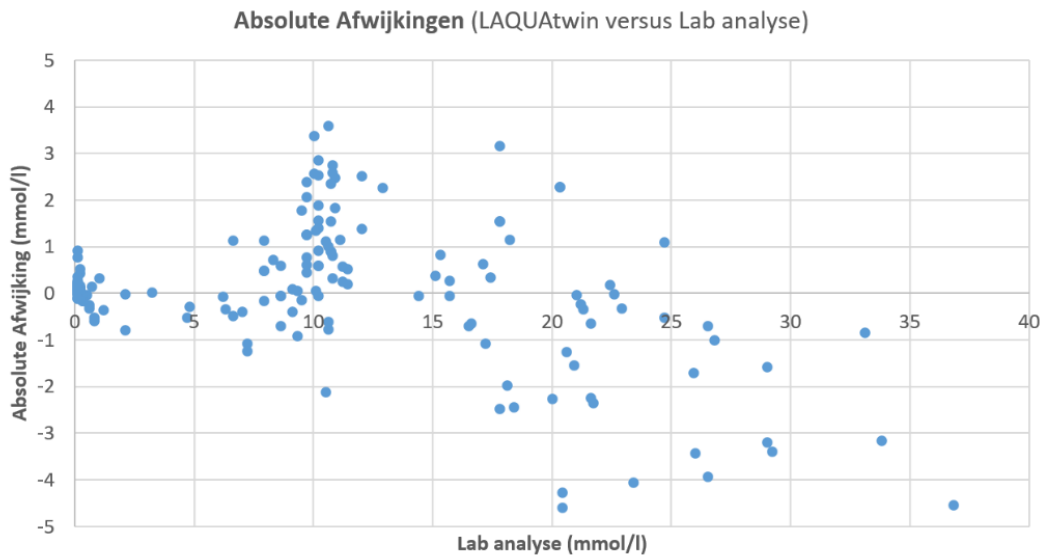
Figuur 4.3 Alle metingen van de LAQUAtwin en lab-analyses ($n = 184$) uitgezet tegen elkaar.

Er is een goed lineair verband tussen de metingen met de LAQUAtwin en de lab-monsters. De LAQUAtwin lijkt wel een iets lagere waarde (-2%) te geven dan het lab (zie figuur 4.3).



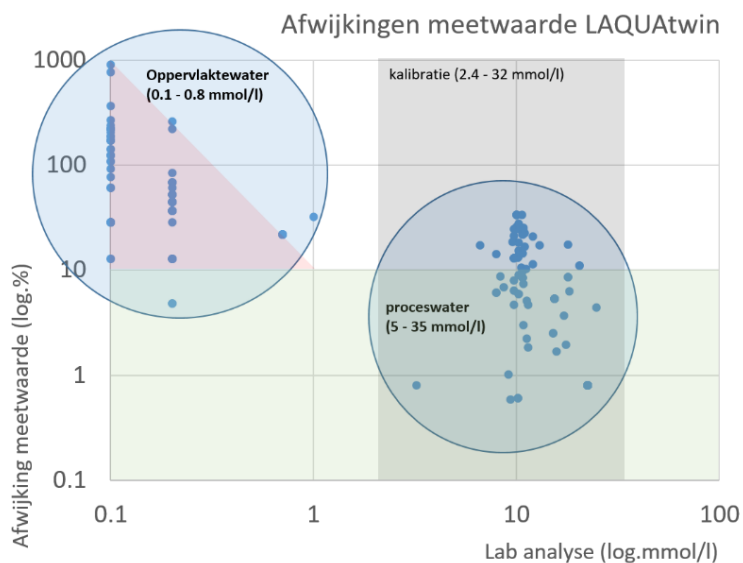
Figuur 4.4 Metingen direct voor een kalibratie, vergeleken met de metingen direct na een kalibratie.

Als de meter langere tijd niet gekalibreerd is geeft de meter een hogere waarde, ca. 5% na maand (figuur 4.4).



Figuur 4.5 Absolute afwijkingen tussen LAQUAtwin metingen en lab-analyses.

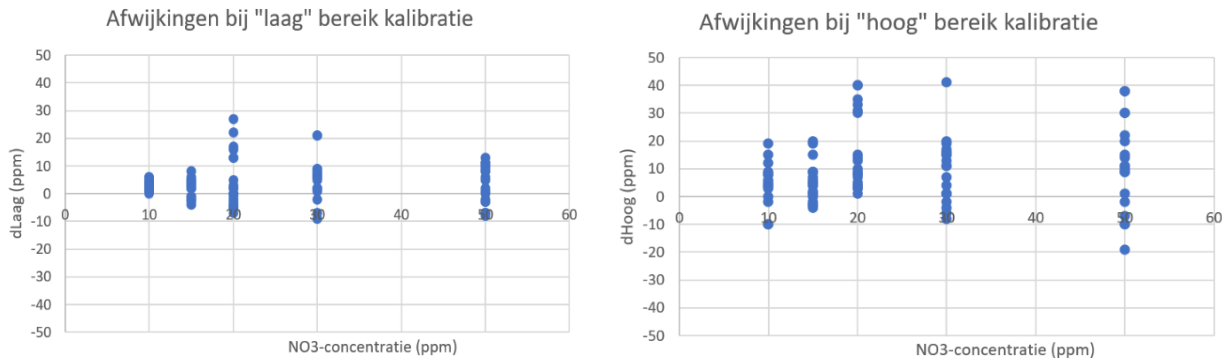
In figuur 4.5 is te zien dat de absolute afwijkingen beneden de $\pm 4,5$ mmol NO_3^-/L blijven over het hele gebied (0 – 40 mmol/L). In het lagere gebied voor drainage- of oppervlaktewater blijven de afwijkingen beneden de 1 mmol NO_3^-/L .



Figuur 4.6 Procentuele afwijkingen van de LAQUAtwin t.o.v. de lab-analyses weergegeven op een dubbele logaritmische schaal.

Ten aanzien van de nauwkeurigheid voor proceswater (5 – 35 mmol/L) is in figuur 4.6 te zien dat, de meter vaak binnen de gewenste specificaties blijft (<10%) maar dat afwijkingen soms oplopen tot 30%. Dit laatste kan mogelijk samenhangen met storende andere stoffen in het monster of onzorgvuldigheden in de uitvoeringen van de metingen. Een deel van deze afwijkingen kan mogelijk ook verklaard worden omdat de nauwkeurigheid die Eurofins voor de nitraatmeting in hun voedingsoplossingen test opgeeft 10% (0,2 mmol/L) is voor concentraties groter dan 2 mmol/L (BLR). De resolutie van de Eurofins resultaten is 0,1 mmol/L (6,2 mg/L). Daarnaast kan de temperatuur invloed gehad hebben, wanneer de temperatuur bij meting en analyse in het lab niet aan elkaar gelijk waren.

Voor het lage gebied (oppervlaktewater: 0,1 – 0,8 mmol/L) zijn de afwijkingen in procentuele zin enorm groot (10 – 1.000%). De absolute afwijkingen liggen bij 0,5 - 1 mmol/L. Dit laatste is vele malen hoger dan de nauwkeurigheidsspecificatie van de LAQUAtwin ($\pm 10\%$ van de aflezing voor waarden > 0,1 mmol/L). Een belangrijke factor die invloed kan hebben is dat de handmeters eigenlijk alleen gekalibreerd waren voor het gebied van proceswater (2,4 – 32 mmol/L), de standaard welke door de fabrikant geleverd wordt. Het zou mogelijk zinvol kunnen zijn om de meter apart voor oppervlakte- en drainagewater te kalibreren, bijvoorbeeld met de ijkvloeistoffen van een lagere concentratie (30 en 150 ppm). Om dit te toetsen is de aparte proef voor twee kalibratie bereiken uitgevoerd. In figuur 4.7 en tabel 12 is te zien dat apart kalibreren voor het lage bereik zeker zinvol is.

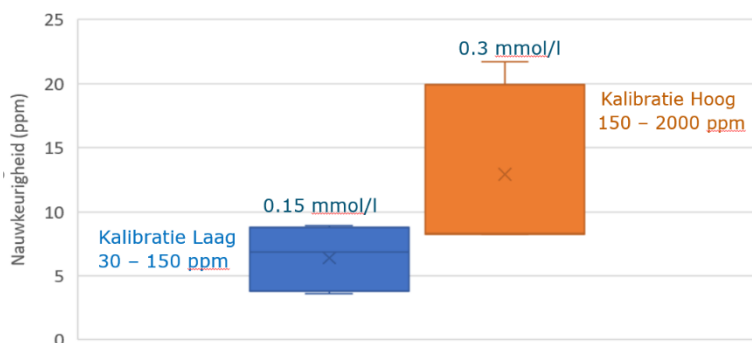


Figuur 4.7 De afwijkingen (*dLaag* en *dHoog*) gemeten voor de twee kalibratie bereiken Laag (links) en Hoog (rechts) voor monstervloeistoffen met nitraatconcentraties van 10, 15, 20, 30 en 50 ppm (0,1 – 0,8 mmol/L).

Tabel 12 Analyseresultaten voor de proef met kalibraties voor twee meetbereiken (in ppm).

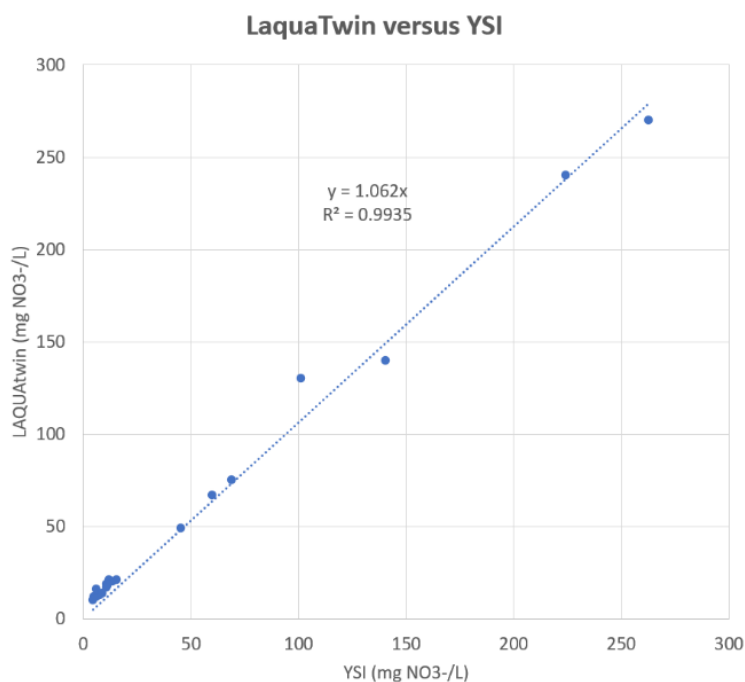
Monster	Concentratie NO ₃ ⁻	Nauwkeurigheid (kalibratie voor laag meetbereik)	Nauwkeurigheid (kalibratie voor hoog meetbereik)
1	10	3,94	8,29
2	15	3,61	8,28
3	20	8,91	21,72
4	30	8,59	14,56
5	50	6.84	18.05

Met een kalibratie in het "Hoge" bereik worden nauwkeurigheden gemeten van 8,28 – 21,72 ppm (maximaal 0,35 mmol/L) terwijl voor een kalibratie in het specifieke "Lage" bereik deze ruim een factor twee lager liggen) van 3,61 – 8,91 ppm (maximaal 0,15 mmol/L) (figuur 4.8).



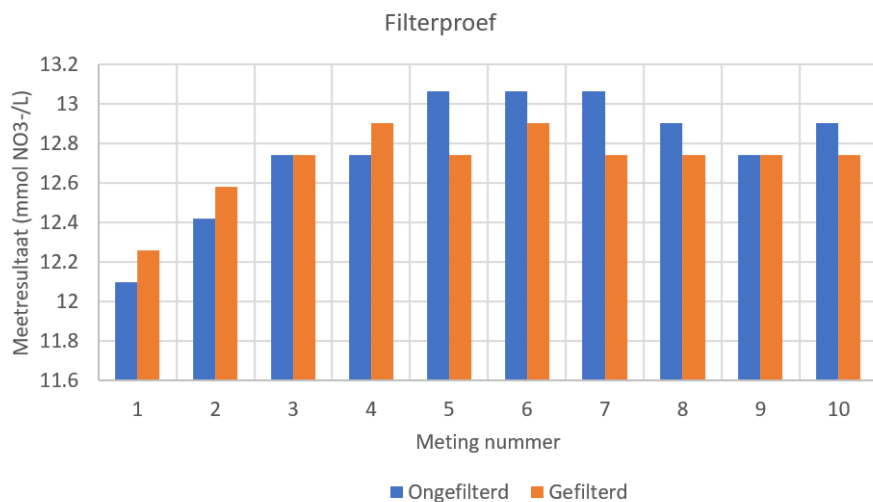
Figuur 4.8 Nauwkeurigheid LAQUAtwin (in ppm) voor kalibratie in twee bereiken (30 - 150ppm en 150 - 2000ppm).

Een hoge mate van lineariteit, eerder gezien in figuur 4.3 en figuur 4.4, is ook te zien in de vergelijkingsmetingen die door HHD zijn uitgevoerd met de YSI-meter met 20 oppervlaktewater monsters over een bereik van 10 – 270 ppm. Wel lijkt de LAQUAtwin 6,2% (coëfficiënt = 1,062, $R^2 = 0,99$) hogere meetwaarden te geven dan de YSI in dit gebied (figuur 4.9). Volgens opgave heeft de YSI meter een meetfout van 10% van de meetwaarde of indien groter een meetfout van 9 mg NO₃⁻/L (2 mg NO₃-N/L).



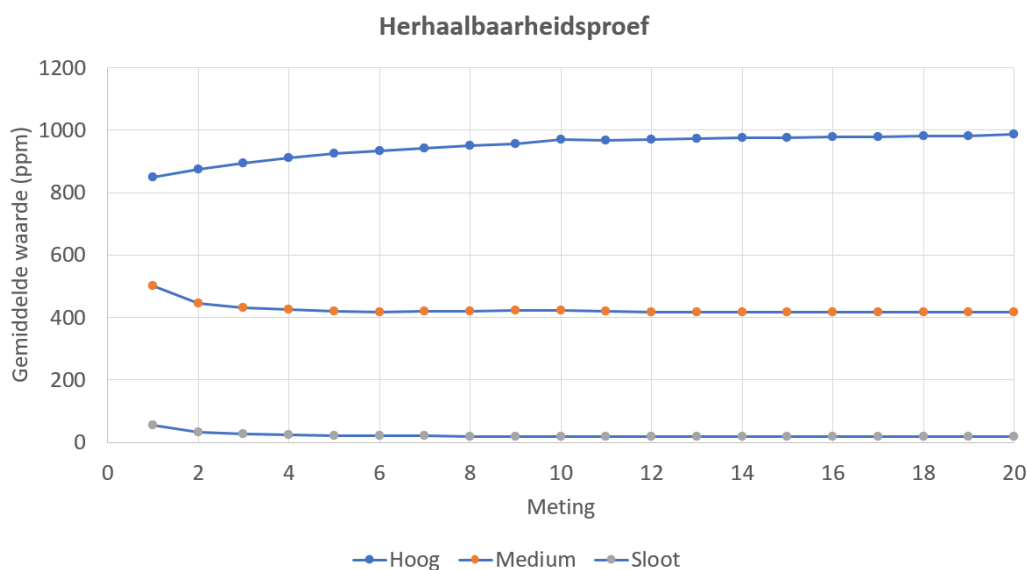
Figuur 4.9 Vergelijking LAQUAtwin met YSI voor oppervlaktewater (20 monsters van HHD).

Een vraag blijft in hoeverre het ongefilterde oppervlaktewater goed gemeten kan worden en mogelijk een te complexe samenstelling heeft. Tijdens de metingen is er namelijk gezien dat wanneer er opgeloste zwevende deeltjes in de vloeistof zitten, de meter niet stabiel in zijn uitlezing is. Er zijn twee filterproeven in het lab uitgevoerd om dit te onderzoeken. In de resultaten van filterproef 1 zien we dat de meetresultaten in ieder geval voor zowel ongefilterde als gefilterde monsters in het verwachte gebied van 12 - 13 mmol/L liggen (figuur 4.10).



Figuur 4.10 Resultaten van filterproef 1.

Er is geen significant verschil tussen de metingen zonder en met filter (respectievelijk gemiddeld 12,77 en 12,74 mmol/L). Wel zien we dat de eerste twee metingen een stukje lager liggen (12,1 – 12,4 mmol/L) dan de gemiddelde waarde over alle tien de metingen. Dit is een afwijking bij de eerste metingen van ca. 4 - 6%. Ook zien we dat de standaarddeviatie over alle tien de metingen voor ongefilterd hoger (0,31 mmol/L) liggen dan voor de gefilterde resultaten (0,18 mmol/L). Het lijkt erop dat de metingen pas stabiel worden na de derde meting. In hoeverre dit effect aan het filterpapiertje, de conditionering van de meter (voorbevochtigen) of de meter zelf ligt is niet duidelijk. Standaard lab-analyses gebruiken filtering, en het lijkt erop dat filteren in ieder geval verstandig is om stabilere metingen te krijgen. Omdat bij herhaalde metingen de metingen niet stabiel zijn is een herhaalbaarheidsproef gedaan met drie meetvloeistoffen met hoge, medium en lage nitraatconcentraties (Sectie 4.2.2.2.). Het blijkt dat de eerste metingen per behandeling in alle gevallen aanzienlijk afwijken van de daaropvolgende metingen (figuur 4.11), afhankelijk van het monster wel 10 - 20%. Uit praktische overwegingen wordt daarom voorgesteld de eerste meting niet te gebruiken en alleen het resultaat te baseren op latere metingen. Eventueel zou dit het "voorspoelen" van de meter met hetzelfde monster genoemd kunnen worden.



Figuur 4.11 Resultaten herhaalbaarheidsproef (weergegeven is het lopend gemiddelde over de metingen die uitgevoerd zijn).

Om te onderzoeken of filtering met verschillende filtergrootte effect heeft is filterproef 2 uitgevoerd. Uit deze experimenten in het lab met verschillende filterstappen (geen filtering, grof papier, 0,22 en 0,45 µm) blijkt dat er kleine effecten ten gevolge van filtering zijn (tabel 13). Het lijkt erop dat de metingen zonder filter lager liggen (gemiddeld 11,6 mmol/L) en met een hogere standaardafwijking (1,5 mmol/L) dan voor de gefilterde metingen (gemiddeld 13,5 – 15,2 mmol/L, en met een lagere standaardafwijking van 0,54 – 0,75 mmol/L). Echter, de verschillen die gevonden zijn tussen de testen met en zonder filters of tussen met en zonder vervuiling (toegevoegd kalk) zijn kleiner dan de praktisch gevonden afwijkingen en daarmee niet significant. Er lijkt dus wel enige invloed van organische stof op de meting te zijn, maar de test is te beperkt geweest om daar uitsluitsel over te geven. Mogelijk moet de noodzaak tot filtering per bedrijf en type meetpunt nog verder onderzocht worden.

Tabel 13 Effect van filtreren van monsters voorafgaand aan meting met de LAQUAtwin (filterproef 2).

Monster	Filtratie	Zuiver			Met kalk			Gem.	St.De	mmol
								v.	/L	
Slootwater	Geen	13	13	13	11	10	10	11,7	1,5	0,024
Slootwater	Grof papier	15	16	16	14	15	15	15,2	2,2	0,035
Slootwater	0,45 µm	14	15	14	13	14	13	13,8	1,0	0,016
Slootwater	0,22 µm	14	14	14	13	13	13	13,5	0,7	0,011

Metingen weergegeven in ppm, behalve voor de laatste kolom in mmol/L.

Ten aanzien van de duurzaamheid en veroudering hebben de experimenten niet veel meer informatie opgeleverd. Voor de evaluatie waren nieuwe meters aangeschaft, en in de periode van juni tot en met september (vier maanden) zijn er geen meters uitgevallen of hebben deze een foutmelding tijdens kalibratie gehad. De testen bij de telers met een derde ijkvloeistof zijn uiteindelijk niet uitgevoerd. Een en ander bleek in de praktijk niet eenvoudig te realiseren in verband met stabiliteit op langere termijn van deze vloeistoffen.

Halverwege de evaluatie (eind augustus 2023) en na afloop zijn met alle telers collectief de resultaten besproken. Los van de resultaten en analyses gaven de telers zelf al aan dat het zelf kalibreren (dagelijks) belangrijk is. Halverwege de proef is daarom afgesproken dat telers dit konden doen. Telers hebben het gevoel dat de metingen voor oppervlaktewater of de onderbemaling (in het lage gebied) vaak minder nauwkeurig zijn. De handmeter lijkt een iets hogere waarde te geven dan lab-analyses. Dat laatste kan komen doordat de meter ongeveer 5% gaat afwijken per maand door veroudering zonder hernieuwd kalibreren. Ook hebben telers gezien dat de eerste meting vaak afwijkt. Ten aanzien van het gebruik in de praktijk is naast bovenstaande observaties naar voren gekomen dat de meters na gebruik schoongemaakt moeten worden met demi-water, waarna deze droog gedept moeten worden met bijvoorbeeld een tissue. Kalibreren in de buitenlucht is af te raden, vooral als het regent. Telers gaven verder aan dat de meter betaalbaar was.

Telers hebben voor de praktijkevaluatie de handmeters te leen gekregen. Een aantal telers heeft aangegeven de handmeter ook na het project te willen inzetten voor het meten van oppervlaktewaterkwaliteit. Omdat de methode handzaam is (snel repetitief inzetbaar en voldoende betrouwbaar), is er één teler geweest die de meter ingezet heeft om bij een gevonden verhoogde concentratie van nitraat in het oppervlaktewater de bron van een eventuele emissie op te sporen door gericht in de omgeving het spoor van een nitraatpluim te vervolgen.

4.2.2.2 Kosten van gebruik LAQUAtwin

De eenmalige aanschafprijs van handmeter is € 425 (incl. BTW)¹⁶. Op jaarbasis moet met de volgende kosten rekening gehouden worden: vervanging van de meetkop (tweemaal per jaar): € 460; aanschaf van monster vloeistoffen (2 x 6 x 14 ml): € 140, afhankelijk van aantal metingen dat uitgevoerd worden. Dat komt neer op variabele aanschaf- en verbruikskosten van € 685 per jaar als er gerekend wordt met een afschrijving van 5 jaar. In vergelijking tot het insturen van een monster naar het lab (prijs per monster ca. € 20), komen deze kosten overeen met het laten analyseren in het lab van één monster per 1,5 week. Hierbij is geen rekening genomen met de tijd voor monsternamen en gebruik van de handmeter en de arbeidskosten daarvoor omdat die ook voor monsternamen en lab-analyse zouden gelden. Ook is er geen rekening mee gehouden dat als oppervlaktewater, drain- of onderbemalingsput in een standaard ronde voor monsteranalyse meegenomen zouden worden dat mogelijk efficiënter zou kunnen gebeuren en er geen additionele kennis voor gebruik van de handmeter vereist zou zijn.

4.3 Demonstratie

Naast de praktijkevaluatie zijn de resultaten van het onderzoek gepresenteerd op twee symposia (juni en oktober 2023) door Balendonck, J.; Hofman, M.; van Winkel, A.; Stoenner, J.A., 2023b en c. Verdere disseminatie is opgenomen in de literatuurlijst.

¹⁶ Op basis van aanschaf van 6 handmeters (februari 2023).

5 Discussie en conclusie

5.1 Discussie

Het doel was om een robuust en draagbaar meetapparaat te ontwikkelen dat langs elektronische weg betrouwbaar nitraat kan meten, betaalbaar is voor telers en makkelijk in het gebruik. Hiermee zou een teler meer inzicht kunnen krijgen in de kwaliteit van het oppervlaktewater rond zijn kas (zie figuur 5.1), alsmede ook dat van het drainagewater op zijn bedrijf. Vooral het opsporen van lekkages vanuit de kas zijn belangrijk omdat telers dan gerichter kunnen werken naar (nagenoeg) nul-emissie van nutriënten en gewasbeschermingsmiddelen.



Figuur 5.1 Typische situatie waarin telers de nitraat handmeter zouden kunnen gebruiken.

Uit het selectieproces is een geschikte kandidaat (LAQUAtwin van Horiba) naar voren gekomen als draagbare elektronische nitraat handmeter voor oppervlaktewater en drainagewater welke direct beschikbaar is vanuit de markt. De testen en evaluaties hebben als volgt antwoord gegeven op de negen functionele eisen eerder vastgelegd in Sectie 2.1:

Geschikt om nitraat te meten in oppervlakte- en drainagewater over een meetbereik van 0.1 – 20 mmol NO₃⁻/L (5 – 12.50 mg/L)

Het meetbereik van de meter is 6 – 9999mg NO₃⁻/L. Daarmee is de meter geschikt voor het volledige bereik voor zowel oppervlaktewater als drainagewater.

Metingen moeten snel uitgevoerd kunnen worden

De meter is gebruikersvriendelijk. De meting (plus ijking) is relatief snel en eenvoudig binnen een tot twee minuten uit te voeren.

Eenvoudige en snelle kalibratie (beperkt aantal keren), desgewenst te kalibreren in twee bereiken voor oppervlaktewater (Laag) en drainagewater (Hoog)

Het advies is om de handmeter in twee bereiken te kalibreren (met ijkvloeistoffen 30 – 150 en 150 – 2.000 mg NO₃⁻/L). In dit geval is de meetnauwkeurigheid vooral in het lage gebied globaal een factor twee beter dan wanneer voor alleen het standaard bereik (150 – 2.000 mg NO₃⁻/L) gekalibreerd zou worden.

Omdat de fabrikant adviseert de meter telkens te kalibreren voor gebruik, is onderzocht in hoeverre de meter verloopt wanneer deze langere tijd niet gekalibreerd wordt. Het blijkt dat de afwijkingen ten gevolge van drift over een maand aanzienlijk kunnen zijn in de orde van 20%, en voor lage concentraties (0 – 300 mg NO₃⁻/L) wel oplopend tot 60%. Het advies van de fabrikant om kalibraties telkens uit te voeren voordat een meet sessie voorgenomen wordt (b.v. voor dagelijks gebruik) is daarom zeer verstandig. Dit advies is in lijn met de algemene wetenschap dat sensoren gebaseerd op een ISE-meettechniek drift vertonen.

Het apparaat moet betrouwbaar werken, robuust zijn en niet onderhoudsgevoelig.

Het is een robuust apparaat, dat betrouwbaar werkt zolang aan de voorwaarden van het gebruik wordt voldaan. De meter moet schoongespoeld worden met demi-water (evt. kraanwater) en drooggedept na iedere meting. Het advies van de leverancier is om voor het gebruik na een langere periode de handmeter enkele uren te conditioneren (bevochtigen) met de meegeleverde ijkvloei stof van 2.000 mg NO₃⁻/L. In het onderzoek zijn echter met en zonder conditioneren geen significante verschillende gevonden. De meter verouderd omdat deze met een ISE-methode werkt, afwijkingen tot 5% per maand zijn waargenomen. Op enig moment (variabel tussen drie maanden en een jaar) moet de meetkop vervangen worden, zodra bij het kalibreren de meter daartoe een fout signaal geeft.

De aanschafprijs moet het liefst onder de € 1000 liggen (< € 1500).

De jaarlijkse directe kosten moeten maximaal in de orde liggen van de kosten voor het nemen van laboratorium monsters. De aanschafprijs ligt met ca. € 425 ver onder de grens van € 1000, en is daarmee zeer acceptabel. Bij een afschrijvingstermijn van 5 jaar en vervanging van 1-2 meetkoppen per jaar, worden de totale jaarlijkse kosten geraamd op € 455 - € 685 per jaar. Deze kosten overeen met het laten analyseren in het lab van één monster per 1 - 2 weken.

Data van de handmeter moet het liefst beschikbaar gemaakt kunnen worden op een clouddienst.

De handmeter heeft geen mogelijkheid om de verzamelde data geautomatiseerd uit te lezen, niet naar een PC, smartphone, noch via een draadloze verbinding naar de cloud. De resultaten van de metingen kunnen slechts handmatig verwerkt worden (opschrijven op papier of in een tablet om later te verwerken in een computersysteem).

De handmeter moet op de markt beschikbaar kunnen zijn ruim voor 2027.

De handmeter is bij een legio aantal leveranciers op de markt direct verkrijgbaar. De meter wordt wereldwijd gebruikt, in vele sectoren, ook voor andere componenten dan nitraat (dan met een andere meetkop). De verwachting is dat deze handmeter nog lang in deze vorm op de markt verkrijgbaar zal zijn.

Het toetsen of de handmeter voldoet aan de meetnauwkeurigheidseisen voor oppervlaktewater en drainagewater vraagt meer duiding op basis van de resultaten uit de testen en de evaluatie onder praktijkomstandigheden.

Voor proceswater is een nauwkeurigheid van 10% voldoende.

Uit de Stap 1 testen (behandeling A) met standaard voedingswater (5 – 25 mmol NO₃⁻/L), voor de gefilterde oplossingen (behandeling B) alsmede de oplossingen waaraan een kleur is toegevoegd (behandeling C), blijkt dat de absolute gemiddelde fout beneden de 10% blijft (Sectie 2.3.2.). Bij de drift test (behandeling F) en de reproduceerbaarheidstest (behandeling G) scoorde de meter goed met variatiecoëfficiënten van 6%. De meter bleek nauwelijks gevoelig voor organisch stof (<10%). Deze testen zijn in Stap 2 nogmaals herhaald. Ook daar zagen we goede resultaten met variatiecoëfficiënten kleiner dan 10-12% voor standaard voedingsoplossingen (behandeling A) en de kleurtesten (behandeling C). Alle andere behandelingen gaven echter veel grotere afwijkingen (23 – 55%, en nog meer), welke zijn toegeschreven aan een verouderde meter. De herhaalbaarheid van de metingen was goed met een variatiecoëfficiënt kleiner dan 7%. Alleen voor de kruisgevoeligheidstest (een monster met hoge EC bij een mengsel van verschillende componenten) is een grote afwijking (16%) geconstateerd, en daarnaast afwijkingen tot 13% voor monsters met lage nitraatconcentratie.

Bij de evaluatie in Stap 3 is gezien dat de meter voor proceswater (5 - 35 mmol NO₃⁻/L) binnen de 10% nauwkeurigheid blijft, maar dat deze incidenteel oploopt tot 30%. Dat komt mogelijk door storende effecten van andere opgeloste stoffen of door onzorgvuldigheden in de uitvoering van de metingen.

Bij de herhaalbaarheidsmetingen is geconstateerd dat de eerste metingen vaak anders zijn. Voor hogere nauwkeurigheden is het gewenst om het resultaat van de eerste meting niet te gebruiken en dit als een soort "voorspoelen" te zien.

Geschied om emissies naar oppervlaktewater te kunnen detecteren voor concentraties kleiner dan 150 mg NO₃⁻/L (of 2,4 mmol NO₃⁻/L).

De fabrikant geeft een nauwkeurigheid op van ±10% van de meetwaarde, liggend binnen het bereik van de twee-punts kalibratie, met daarbij een resolutie van 1 ppm over het bereik van 6 – 9999 ppm (Horiba Scientific, 2017). In het bereik bij lage nitraat concentraties in oppervlaktewater (6 – 50 mg NO₃⁻/L) komt dit dan neer op te verwachten afwijkingen (nauwkeurigheid + resolutie) in de orde van 1,6 tot 6 mg NO₃⁻/L.

Testen onder laboratorium condities met oppervlaktewater met toegevoegd voedingswater (meetsessie 2, behandeling D) hebben laten zien dat de afwijkingen in de orde liggen van 7 – 14 mg NO₃⁻/L. Hierbij moeten we wel opmerken dat de meter standaard gekalibreerd was voor het bereik 150 – 2.000 ppm. Dat ligt buiten het bereik bij lage nitraat concentraties in oppervlaktewater (6 – 50 mg NO₃⁻/L). Door de meter te kalibreren in een lager gebied (30 – 150 ppm) kon de nauwkeurigheid van de meter globaal met een factor 2 verbeterd worden in dat gebied. Na correctie zouden de afwijkingen dan 3,5 - 7,0 mg NO₃⁻/L geweest kunnen zijn. Dit laatste ligt al meer in de orde van de opgave van de fabrikant, zeker als we weten dat ook de twee-punts kalibratie voor 30 – 150 ppm nog niet volledig over het gewenste lage meetgebied ligt.

Nog verder kijkend naar de resultaten van Behandeling D van Meetsessie 2 laat zien dat de Nitrachek en YSI handmeters iets kleinere afwijkingen laten zien dan de LAQUAtwin (resp. 4 – 12 mg en 1 – 8 mg NO₃⁻/L). Voor de duurdere YSI meter zouden we dat verwachten, maar de Nitrachek als striptest scoort ook niet slecht. Bij de selectie van de meest geschikte handmeter (tabel 3) is mee overwogen dat de handmeter ook drainagewater zou moeten kunnen meten. De Nitrachek viel af, omdat de monsters daarvoor verdund moesten worden, en daarom minder praktisch waren. Maar voor het meten van oppervlaktewater lijkt de Nitrachek toch ook een goede kandidaat.

In praktijksituaties bij telers (Stap 3) bij lage nitraat concentraties in oppervlaktewater (6 – 50 mg NO₃⁻/L), zijn ten opzichte van de analyses door het laboratorium uitgevoerd afwijkingen gevonden van 40 – 60 mg NO₃⁻/L. Ook deze metingen waren uitgevoerd met de standaard kalibratie voor de meter (150 – 2.000 ppm). We gaan er daarom vanuit dat in de praktijk de meter voor oppervlaktewater afwijkingen zou kunnen vertonen van 20 – 30 mg NO₃⁻/L wanneer die in het lagere gebied gekalibreerd zou worden.

Een groot deel van de afwijkingen kunnen verklaard worden omdat Eurofins voor de nauwkeurigheid van de nitraatmeting (van de referentiemetingen) aangeeft dat die 0,2 mmol NO₃⁻/L (12,4 mg NO₃⁻/L) is voor concentraties kleiner dan 2 mmol NO₃⁻/L, waarbij de detectiegrens (resolutie) bij 0,1 mmol/L ligt. Voor oppervlaktewater met concentraties van 0,1 – 0,8 mmol/L (6 – 50 mg NO₃⁻/L) is dit dan wel een relatief grote onnauwkeurigheid. Hier mogen we concluderen dat de keuze om de monsters te laten analyseren als "kas-water", niet de juiste geweest is. De monsters voor het lage gebied hadden beter volgens een ander protocol geanalyseerd (b.v. nitraat in oppervlaktewater) kunnen worden.

Om een andere indruk van de nauwkeurigheid van de LAQUAtwin meter in het lage gebied te krijgen is naar de vergelijkingstest van de LACQUAtwin en de door het HHD gebruikte YSI meter gekeken (zie figuur 4.9). De YSI wordt door het HHD specifiek in het lage gebied (1 – 100 mg NO₃-N/L) gekalibreerd en heeft volgens opgave een nauwkeurigheid van 2 mg NO₃-N/L (9 mg NO₃⁻/L) of 10% van de meetwaarde, welke methode in de orde grootte ligt van de nauwkeurigheid van de Eurofins labmetingen. Voor concentraties kleiner dan 50 mg NO₃⁻/L zijn voor 14 (van de 20) monsters verschillen tussen de LAQUAtwin en YSI meter gevonden van 4 tot 10 mg NO₃⁻/L, wat op zich acceptabele afwijkingen zijn.

Op basis van deze testen kan niet geconcludeerd worden of de claim van de fabrikant, een nauwkeurigheid van ±10% voor oppervlaktewater, onterecht zou zijn. Wel zien we dat de meter de streef nauwkeurigheid van 10% benadert maar dat voor lagere nitraatconcentraties (onder de 50 mg NO₃⁻/L) de afwijkingen groter worden. De vraag is echter niet zo zeer hoe nauwkeurig de meter zou moeten zijn, maar meer of de telers op basis van de metingen een lek zouden kunnen opsporen. Het waterschap (HHD) hanteert een prestatie indicator van 1,8 mg/L totaal N welke overkomt met 8 mg NO₃⁻/L of 0,13 mmol NO₃⁻/L.

Omdat een lekkage waarschijnlijk tot veel hogere concentraties dan deze prestatie norm zal leiden, gaan we ervanuit dat al zou de meter minder nauwkeurig zijn dan volgens de fabrikant opgegeven, de meter voldoende nauwkeurig is om een plotseling lek of lozingsmoment te detecteren. Of dit zo is, weten we niet.

Uit ervaring weet het waterschap dat boven de 65 mg NO₃⁻/L er veelal sprake is van een (lichte) lekkage. Bij waarden boven de 110 mg NO₃⁻/L is meestal sprake van een duidelijke (grote) lekkage. Ter verificatie bij verhoogde nitraat waardes neemt het waterschap ook monsters voor analyse op nutriënten en gewasbeschermingsmiddelen. Op basis van de testresultaten mogen we dan concluderen dat meting met de LAQUAtwin in ieder geval grotere maar ook lichtere lekkages te vinden moeten zijn. Lekkages kunnen plotseling zijn, met grote verschillen tot gevolg, of kunnen langzamer en veel diffuser verlopen wanneer het om kleine continue lekkages gaat. Binnen het onderzoek is echter niet gekeken naar hoe lekken zich in de praktijk manifesteren, ook is er geen literatuurstudie gedaan naar deze fenomenen. Daarnaast is er tijdens de praktijkevaluaties bij telers alleen naar de nauwkeurigheid van de meting gekeken, en niet naar de relatie met daadwerkelijke emissies of calamiteiten. Wel is er de afgelopen jaren veel meer belangstelling in het onderzoek voor het opsporen van lekken en is er in verschillende projecten aan dit onderwerp gewerkt. Zo is er bijvoorbeeld een systeem ontwikkeld om het lekken van vloeren te detecteren en worden eDNA-qPCR analyses ingezet voor lekdetectie (Glastuinbouw Waterproof, 2024¹⁷).

De ultieme vraag of met nitraatmetingen in oppervlaktewater lekkages kunnen opsporen blijft daarom bestaan. Op basis van de beschikbare handmeters (b.v. LAQUAtwin of Nitrachek) zouden telers de sloot of drainage/onderbemalingsput regelmatig moeten meten, om zo een referentie beeld op te bouwen voor het nitraatgehalte. Grotere afwijkingen van deze referentiewaarde of langzaam oplopende trends zouden dan een indicatie zijn voor een mogelijke lekkage. Hoe vaak er dan gemeten moet worden is de vraag, maar een goede indicatie zou zijn om dat minstens wekelijks te doen. Bij het vinden van afwijkingen is het dan zinvol om sowieso meerdere metingen te doen (het traceren van de lekkage) en monsters te nemen voor lab-analyse. Ook het correleren van de resultaten met gebeurtenissen tijdens de teelt lijkt verstandig.

Alhoewel de handmeter eenvoudig en snel werkt, is het denkbaar dat telers het wekelijks uitvoeren van metingen een belasting vinden. Belangrijk daarbij is dat de persoon de metingen altijd op dezelfde vakkundige wijze uitvoert. Vanuit dat perspectief zou het wenselijk kunnen zijn om te kijken of het installeren van een continue metende nitraatsensor op slim gekozen plekken een goed alternatief kan zijn. Op die manier heeft de teler continue terugkoppeling en kan daarmee sneller reageren op calamiteiten. Het lijkt erop dat er nu inmiddels op de markt wel continue nitraat sensoren verkrijgbaar zijn tegen acceptabele kosten (ca. 650 euro)¹⁸. Een punt van nader onderzoek is dan wel de nauwkeurigheid alsmede de vraag hoeveel onderhoud een dergelijk systeem vraagt.

Andere overwegingen

Hoewel het onderzoek antwoord op een groot aantal vragen heeft gegeven blijven er een aantal vragen nog (deels) onbeantwoord. De vraag is bijvoorbeeld of de levensduur van de meetkop verlengd zou kunnen worden, en welke stoffen een negatieve invloed op de levensduur kunnen hebben. Ook een vroegtijdige indicatie voor de veroudering van de meetkop is een wens. Het gebruik van de ruwe mV-signalen van de meter zou mogelijk een ingang zijn, maar dat zou een apart langduriger onderzoek vergen. Telers moeten nu vertrouwen op de indicatie dat de meetkop vervangen moet worden. Ook de noodzaak voor het filteren van zwevende deeltjes is geen duidelijkheid over. Vooralsnog lijkt het erop dat de telers individueel hiernaar zouden moeten kijken voor hun specifieke situatie, eventueel door de meetresultaten van de handmeter te vergelijken met lab-analyse resultaten.

¹⁷ [https://www.glastuinbouwwaterproof.nl/zoekresultaten/?q=lekkages#_\(juli_2024\)](https://www.glastuinbouwwaterproof.nl/zoekresultaten/?q=lekkages#_(juli_2024)).

¹⁸ <https://components.mccoy.com.sg/shop/jxbs-s3001-xsg-lorawan-nitrate-ion-sensor-48286#attr=> (juli 2024).

5.2 Conclusies

Op basis van meetsessies onder laboratoriumomstandigheden aan elf beschikbare en in ontwikkeling zijnde nitraatmeters is geconcludeerd dat er verschillende handmeters zijn die technisch en praktisch geschikt zijn om zowel oppervlakte- als drainagewater te kunnen meten met voldoende betrouwbaarheid. Alhoewel de striptest methoden welke al in gebruik zijn (AKVO Caddifish en Nitrachek) technisch geschikt waren, maar praktisch iets minder geschikt, is er alleen nader onderzoek gedaan naar de prototype handmeter van IMEC OnePlanet en de op de markt verkrijgbare LACQAtwin van Horiba.

De OnePlanet prototype nitraat handmeter is getest voor oppervlaktewater in een relevante omgeving en met proceswater in een onderzoekkas van WUR-Glastuinbouw in Bleiswijk. De handmeter is gebaseerd op het UV-VIS meetprincipe en heeft een goede nauwkeurigheid voor beide typen water wanneer daarvoor aparte kalibratiecurven worden gebruikt. Filtering van het bemonsterde water is noodzakelijk. De praktijkevaluaties waren positief en hebben verbeterpunten opgeleverd voor doorontwikkeling van het prototype tot een concreet product. Verdere doorontwikkeling is echter niet overwogen, omdat marktanalyse heeft aangegeven dat het eindproduct te duur zou worden voor telers. Wel zijn er mogelijk kansen om op basis van hetzelfde concept een continue nitraatmeter te ontwikkelen welke voor de telers minder inzet van arbeid zal vragen en daardoor mogelijk wat meer mag kosten.

Met de op de markt verkrijgbare handmeter (LAQUAtwin) gebaseerd op het ISE-meetprincipe is een demonstratie bij zes telers uitgevoerd. Deze handmeter is robuust, werkt snel en eenvoudig, en is goed verkrijgbaar voor een acceptabele prijs en direct toepasbaar in de praktijk. Het meetbereik en de nauwkeurigheid voor het meten van nitraat in drainage- en oppervlaktewater voldoen in ieder geval om overschrijdingen van de KRW-norm (50 mg NO₃⁻/L) te kunnen detecteren¹⁹. Ook is deze geschikt om proceswater te meten. Op basis van dit resultaat lijkt het in ieder geval mogelijk om daarmee lichtere tot grote lekkages op te sporen. Het is aan te bevelen om de meter apart te kalibreren voor het bereik van drainagewater en oppervlaktewater (kleiner dan 150 mg NO₃⁻/L) en proceswater (groter dan 150 NO₃⁻/L).

Binnen het onderzoek is geen direct onderzoek gedaan naar het opsporen van lekkages met de handmeter. Er is alleen onderzocht, en geëvalueerd, in hoeverre de handmeter technisch daartoe geschikt zou zijn. Het is echter de verwachting dat om verhoogde concentraties of emissies ten gevolge van lekkages te kunnen detecteren, het belangrijk zal zijn dat telers regelmatig meten (bijvoorbeeld iedere week) om zo een referentie op te bouwen. Daarnaast lijkt het verstandig om regelmatig ook monsters te nemen van drainagewater en/of oppervlaktewater en deze door het lab te laten analyseren voor het juiste bereik (voor oppervlaktewater en niet voor kastuinbouw voedingswater). In ieder geval is het zinvol om bij gemeten verhoogde concentraties van nitraat monsters te nemen en die te laten analyseren.

Om goede resultaten te verkrijgen moet het meetprotocol nauwgezet gevolgd worden: de handmeter bevochtigen na lange tijd ongebruikt; voor de meting kalibreren voor het juiste bereik; voor de eigenlijke meting de meter voorspoelen met het monster; eventueel het monster filteren en uiteindelijk spoelen en droogdeppen, omdat deze handelingen de nauwkeurigheid sterk kunnen verbeteren. De handmeter voorziet niet in een mogelijkheid om meetdata automatisch op te slaan via een clouddienst (b.v. met een App). Ten aanzien van de duurzaamheid bestaat nog onduidelijkheid. De ISE-elektrode in de handmeter veroudert van nature, en de fabrikant geeft aan dat daartoe een losse module vervangen moet worden, in ieder geval zodra de handmeter daartoe een signaal geeft. In de praktijk is gezien dat handmeters nog wel een jaar goed konden blijven meten. Welke factoren de veroudering versnellen is vooralsnog onbekend. Bij intensief gebruik van de handmeter (meer dan een meting per week) is de handmeter goedkoper dan het nemen van monsters voor lab-analyse. Het staat ter discussie, en het is aan de telers zelf om te beoordelen, of gezien de jaarlijkse kosten van het gebruik van de handmeter, routinematige bemonstering en lab-analyse als alternatief gebruikt kan worden.

¹⁹ Er bestaat de indruk dat de LAQUAtwin meter nauwkeuriger kan meten dan de genoemde 50 mg NO₃⁻/L (volgens fabrikant tot 5 mg NO₃⁻/L), maar deze conclusie kan niet getrokken worden op basis van dit onderzoek. De nauwkeurigheid van de gebruikte lab-analyses (voor kastuinbouw voedingsoplossingen) waren in het lage gebied daartoe te laag. Daartoe zou een analysemethode gebruikt moeten worden voor "oppervlaktewater".

5.3 Vervolgstappen

De op de markt verkrijgbare nitraat handmeter is direct inzetbaar. Een belangrijke stap om deze methode daadwerkelijk in de praktijk breder ingezet te krijgen is de motivatie van telers. Problemen waar de telers tegen aan lopen zijn bijvoorbeeld de vraag hoe representatief een verhoogde nitraatconcentratie toe te schrijven is aan de eigen kas. Ook de vele metingen die uitgevoerd moeten worden, de extra inzet van personeel, en vooral de persoon met de juiste expertise om de metingen uit te voeren vormen een zorgpunt. Het zou wellicht helpen om in te zetten op een demonstratie traject waarbij concrete lekkages vroegtijdig aangetoond konden worden door gebruik van de handmeter.

Een alternatief zou kunnen zijn dat er per polder gemeten wordt door een ingehuurde expert, of iemand van het personeel van een van de bedrijven in de polder. Voorwaarde is dan wel dat telers in de polder bereid moeten zijn om samen te werken. Dan kom je ook los van het knelpunt of de emissie van het eigen bedrijf komt en kan er makkelijker verder gezocht worden naar de bron van de lekkage/emissie.

Een verder alternatief voor de handmatige meting zou een continu metende nitraat sensor kunnen zijn die geplaatst kan worden in de sloot, de drainageput of de onderbemalingsput. Nader onderzoek naar deze toepassing is wel noodzakelijk evenals naar de vraag of het detecteren van lekken met een nitraatmeter via het diffuse waterspoor van kas naar grond- en oppervlaktewater wel mogelijk is.

Het onderhavige onderzoek heeft zich gericht op het opsporen van verhoogde concentraties nitraat in drainage- en oppervlaktewater (als proxy voor het opsporen van lekkages) soortgelijk als de waterschappen voor handhaving hun controle uitvoeren. Wellicht zou het zinvol kunnen zijn om niet aan het eind van de keten, maar juist bij de bron (in de kas zelf) te controleren of er lekkages zijn. Telers kunnen daar zelf wat aan doen door visueel hun kas op lekkages te inspecteren. Druppelende stellingen zijn een eerste indicatie voor problemen, evenals groene algenplekken in de kas. Een eerste systeem voor lekkende vloeren is inmiddels onderzocht, maar dat is mogelijk niet toepasbaar in alle typen teelten (grond en/of substraatteelten). Onderzoek naar een geautomatiseerd systeem dat de teler kan waarschuwen bij calamiteiten is te overwegen.

5.4 Impact

Met de handmeter kunnen telers regelmatig zelf nitraat meten in drainage- en oppervlaktewater. Dat geeft hun meer inzicht in eventuele emissies vanuit hun bedrijf via het waterspoor. Nitraat wordt gemeten als proxy voor alle voedingsstoffen en gewasbeschermingsmiddelen die ook in het drainagewater terecht kunnen komen. De handmeter is een hulpmiddel voor de detectie van calamiteiten, om zo lekkages eerder te kunnen verhelpen. Telers kunnen daarmee effectiever hun teeltsysteem emissievrij houden, en werken aan het voldoen aan de KRW en de emissiedoelstellingen. Telers kunnen nu de handmeter zelf toepassen (op en rond hun bedrijf), en zijn daardoor minder afhankelijk van de metingen welke het waterschap uitvoert in het ruimere waternetwerk. Omdat de gedemonstreerde werkmethode gebruik maakt van een op de markt verkrijgbare sensor, is de methode nu direct inzetbaar, en daarmee sneller dan voorzien wanneer het prototype doorontwikkeld had moeten worden. Snelle opschaling van de toepassing is nu mogelijk door het creëren van draagvlak onder telers en het informeren van toeleveranciers. In onderzoek en praktijk moet nog wel meer ervaring worden opgedaan met het leggen van een concrete relatie tussen het meten van een verhoogde concentratie van nitraat in drainage- en oppervlaktewater en een daadwerkelijke lekkage.

Literatuur

- AgriNuPes, 2017. AGRINuPeS: INTEGRATED MONITORING AND CONTROL OF WATER, NUTRIENTS AND PLANT PROTECTION PRODUCTS TOWARDS A SUSTAINABLE AGRICULTURAL SECTOR (www.agrinupes.eu).
- Akvo, 2019. Akvo Caddisfly: a simple, low cost, open source, smartphone-based water quality testing system connected to the online data platform Akvo (<https://www.tudelft.nl/myanmar/innovations/akvo/>).
- Burger A.S., Velstra J., Hoogland F., Waterloo M.J., 2019. Benefits of a participatory approach to monitoring surface water quality. Abstract number, p. 224 In: International Interdisciplinary Conference on Land Use and Water Quality Agriculture and the Environment, Aarhus, Denmark, 3 June - 6 June 2019. Volume of Abstracts Compiled by Brian Kronvang, Dico Fraters and Karel Kovar, 22 May 2019.
- Delfland, 2019. Waterkwaliteitsrapportage 2018. Hoogheemraadschap van Delfland, Sector Bestuur, Beleid en Communicatie, Team Watersysteemkwaliteit, Kenmerk: 1406453, juli 2019.
- Deltares, 2016. De Nitraatapp: zelf meten wat je niet kunt zien. 13 december 2016 (<https://www.deltares.nl/nl/nieuws/de-nitraatapp-zelf-meten-wat-je-niet-kunt-zien/>).
- Deltares, 2023. IBM en Deltares vernieuwen de Deltares Aquality App (voorheen Nitraat App). 7 februari 2023 (<https://www.deltares.nl/nieuws/ibm-en-deltares-vernieuwen-de-nitraat-app>).
- Deltares, 2024. The Deltares Quality App, Nauwkeurigheid (NL). Geraadpleegd 1-8-2024. <https://publicwiki.deltares.nl/pages/viewpage.action?pageId=129010732>
- Eijkelkamp, 2004. Gebruiksaanwijzing 18.40 Nitrachek reflectometer, www.eijkelkamp.com, oktober 2004. <https://www.eijkelkamp.com/producten/veldmeetapparatuur/nitrachek-reflectometer.html>.
- Elfrink, R., M. Burghoorn, M. Zevenbergen, R. v. Hal and H. Schoo, 2019. Integrated climate and water sensors for greenhouses. Smart Systems Integration. Barcelona, Spain, 10 – 11 April 2019.
- Franken, G.C., E.A. van Os, J. Balendonck, 2021. Evaluation of a nitrate sensor for Dutch greenhouses at semi-practical scale. Deliverable D3.4 - AgriNuPes project. pp.18. <https://edepot.wur.nl/539757>.
- Gajaraj, S., C. Fan, M. Lin en Z. Hu, 2013. Quantitative detection of nitrate in water and wastewater by surface-enhanced Raman spectroscopy. Environmental Monitoring and Assessment 185:5673-5681.
- Geer, F.C. van, B. Kronvang, H.P. Broers, 2016. High-resolution monitoring of nutrients in groundwater and surface waters: process understanding, quantification of loads and concentrations, and management applications. Hydrol. Earth Syst. Sci., 20, 3619–3629, 2016 (www.hydrol-earth-syst-sci.net/20/3619/2016/) DOI:10.5194/hess-20-3619-2016.
- Gielsing, T.H., Blok, C., Maas, van der B., Os, van E.A., Laga, P., 2012. Literatuurstudie Ionspecifieke Meetmethoden. Werkpakket 3: Nieuwe meet- en regeltechniek bemesting, Rapport GTB-1195, Wageningen UR-Glastuinbouw. https://www.glastuinbouwwaterproof.nl/content/3Onderzoek/GW_Substraat_WP3_Literatuurstudie_ionspecifieke_meetmethoden.pdf
- Gielsing, T.H., van Straten, G., Janssen, H.J.J., Wouters, H., 2005a. ISE and Chemfet sensors in greenhouse cultivation. Sensors Actuators B 105, 74-80.
- Gielsing, Th.H., Corver, F.J.M., Janssen, H.J.J., 2005b. Hydrión-line, towards a Closed System for Water and Nutrients: Feedback Control of Water and Nutrients in the Drain. Acta Horticulturae 691, 259-266.
- Glastuinbouw Waterproof, 2019. Pilot 'Samen meten, samen weten' verlengd, nieuwsbericht, website: <https://www.glastuinbouwwaterproof.nl/nieuws/pilot-samen-meten-samen-weten-verlengd/#>
- Grossi, M., 2019. A sensor-centric survey on the development of smartphone measurement and sensing systems. Measurement 135: 572-592. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01960231/document>.
- Heinz, E., P. Kraft, C. Buchen, H.-G. Frede, E. Aquino, and L. Breue, 2014. Set Up of an Automatic Water Quality Sampling System in Irrigation Agriculture. Sensors (Basel). 2014 Jan; 14(1): 212–228. Published online 2013 Dec 23. DOI:10.3390/s140100212.
- Horiba Scientific, 2017. LAQUAtwin Instruction Manual (Operation).
- HydroMetrics, 2019. Nitrate GW50-Groundwater Optical Nitrate Sensor (<http://v.fastcdn.co/u/8c4abff1/366444451-0-Hydrometrics-Brochur.pdf>).

-
- Khanfar, M.F., W. Al-Faqheri en A. Al-Halhouli, 2017. Low Cost Lab on Chip for the Colorimetric Detection of Nitrate in Mineral Water Products. *Sensors* 17: 2345. <https://www.mdpi.com/1424-8220/17/10/2345/pdf>.
- Nieuwstadt, Joris van, Jan Willem de Wit, 2021, 2022a. A device and a method for light-based analysis of a substance in a liquid sample. Stichting IMEC Nederland.
EP 4 060 323 A1: 21-9-2021 (pending), //patents.google.com/patent/EP4060323A1/en;
US20220299435A1: 22-9-2022 (pending), //patents.google.com/patent/US20220299435A1/en;
US20220299430A1: 22-9-2022 (pending),
//patents.google.com/patent/US20220299430A1/en?q=US20220299430A1:
- Nieuwstadt, Joris van, N. Narayan, G. van Amerongen, J.W. de Wit, D. Young, D. Hoek, M. de Sá and M. Zevenbergen, 2022b. "NITERYX: the hand-held nitrate sensor for environmental and agricultural in situ monitoring", Presentatie op Rapid Methods Europe (RME) conference, Session 3. Amsterdam, 4 Oct 2022b. Book of Abstracts, p40 (<https://www.rapidmethods.eu/media/>).
- Patton, Charles J. and Jennifer R. Kryskalla, 2011. Colorimetric determination of nitrate plus nitrite in water by enzymatic reduction, automated discrete analyzer methods. Report "Techniques and Methods 5-B8" prepared by the U.S. Geological Survey Office of Water Quality. Published by U.S. Geological Survey, Reston, VA, National Water Quality Laboratory, Book 5, Chapter 8; Report: xii, 34 p. DOI: 10.3133/tm5B8.
- RIVM, 2011. Uitleg van de meetmethode van nitraat in het veld, <https://www.rivm.nl/landelijk-meetnet-effecten-mestbeleid/metingen-wat-en-hoe/veldbepalingen/grondwater/nitraat>.
- RVO, 2022. Technology Readiness Levels (TRL), website: <https://www.rvo.nl/onderwerpen/trl> (14-2-2024).
- Van Anh T. Dam, Marcel A. G. Zevenbergen, 2019. Low Cost Nitrate Sensor for Agricultural Applications. Published in Journal 2019 20th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems & Eurosensors XXXIII (TRANSDUCERS & EUROSENSORS XXXIII).
- Vissenberg, H.A., 1995. Bepaling van een aantal kenmerken voor de nitraatbepaling in grondwater met de Nitratech (RIVM Rapport No. 712601001). RIVM, Bilthoven, Netherlands. Water forum, 2018. Denen meten waterkwaliteit met Nederlandse Nitraat App (11-12-2018): <https://www.waterforum.net/denen-meten-waterkwaliteit-met-nederlandse-nitraat-app/>
- Waterloo, M.J., S.A. Verhagen, 2022. Handzame nitraatmeting. Vergelijking van bestaande mogelijkheden voor de meting van nitraat in water in de glastuinbouw. Stowa rapport LWV19235, 28-4-1922, 48p.

Andere project gerelateerde publicaties, rapporten, vakbladartikelen, websites en presentaties

- Balendonck, J., Hofman, M., van Winkel, A., Stoenner, J.A., 2023. Handzame Nitraatmeter voor Proces- en Oppervlaktewater in de Glastuinbouw. Poster (<https://edepot.wur.nl/642078>)
- Balendonck, J., Hofman, M., van Winkel, A., Stoenner, J.A., 2023. Handzame Nitraatmeter voor Proces- en Oppervlaktewater in de Glastuinbouw. Presentatie poster op Waterdag, World Horti Center, Naaldwijk 22 juni 2023.
- Balendonck, J., Hofman, M., van Winkel, A., Stoenner, J.A., 2023. Handzame Nitraatmeter voor Proces- en Oppervlaktewater in de Glastuinbouw. Presentatie poster. Water- en Plantgezondheid Event 2023 'Nitraathandmeter project', Bleiswijk.
- Franken, G. en Balendonck, J., 2020. Snel, eenvoudig en goedkoop nitraatgehalte in oppervlaktewater meten. WUR ontwikkelt handzame en betaalbare nitraatmeter. *Onder Glas* (2020), 15-7-2020.
- Glastuinbouw Waterproof, 2022. "Handzame Nitraatmeting", website. (<https://www.glastuinbouwwaterproof.nl/onderzoeken/w19006-handzame-nitraatmeting/#>)
- Groetennieuws, 2023. Nitraatmeter voor water klaar voor testen in de praktijk, Nieuwsbericht Groetennieuws, 20-4-2023 (<https://www.groetennieuws.nl/article/9522414/nitraatmeter-voor-water-klaar-voor-testen-in-de-praktijk/>).
- Kierkels, T. 2020. Handzame nitraatmeter in ontwikkeling. Website Glastuinbouw Waterproof, 4-11-2020.
- Kierkels, T. 2022. Betaalbare handzame nitraathandmeter in testfase. Nieuwsbericht op website Glastuinbouw Waterproof, 27-1-2022. (<https://www.glastuinbouwwaterproof.nl/nieuws/betaalbare-handzame-nitraatmeter-in-testfase/#>)
- Nieuwstadt, J. van, Balendonck, J. 2022. Presentatie prototype nitraathandmeter tijdens het Water- en Gewasgezondheidsevent, Bleiswijk 13 oktober 2022 (ca. 20p).
- Os, E.A. van, 2020. Zelf nitraat meten, maar hoe? Website Glastuinbouw Waterproof, 16 maart 2020.
- Os, E.A. van, 2020. Zelf nitraat meten, maar hoe? *Onder Glas*, Vol. 2020/17, Issue: 9 – ISSN 2215-0625, p51.

Os, E.A. van, A. Draaijer, 7 Oct 2021, De Toekomst van sensoren. Workshop op Water Event, Bleiswijk; ca. 30 deelnemers.

ProWater BV, 2023. Nitraatmeter onderzoek. Nieuwsitem op LinkedIn (<https://lnkd.in/g/2B5ivM>)

Schoenmakers, M. 2019. Drie nieuwe projecten Glastuinbouw Waterproof in 2020. Website Glastuinbouw Waterproof, 9-12-2019.

Schoenmakers, M., 2023. Nitraatmeter klaar voor testen in de praktijk. Nieuwsbericht website Glastuinbouw Waterproof. 19-4-2023.

Stichting Kennis in je Kas, 2022. "Handzame Nitraatmeting", website (<https://www.kennisinjekas.nl/project/handzame-nitraatmeting>).

Bijlage 1 Afkortingen

AGA	Absolute gemiddelde Afwijking
AWZI	Afvalwaterzuiveringsinstallatie
BLR	Binnen Laboratorium Reproduceerbaarheid
GBM	Gewasbeschermingsmiddelen
HHD	Hoogheemraadschap Delfland
ISE	Ion-Selectieve Electrode
KRW	(Europese) Kaderrichtlijn Water
VC	Variatiecoëfficiënt
WUR	Wageningen University & Research

Bijlage 2 Informatie voor telersevaluatie

Handzame Nitraatmeter voor Glastuinbouw

Nitraat problematiek in de glastuinbouw

Het meten van nitraat in drainage- en oppervlaktewater is van belang om de kwaliteit van water te kunnen monitoren. Hoge concentraties nitraat kunnen leiden tot problemen zoals overmatige algengroei, zuurstoftekort en aantasting van de biodiversiteit in oppervlaktewater. Binnen de PPS Handzame Nitraatmeter hebben onderzoekers gewerkt aan de ontwikkeling van een nitraatmeter die snel en nauwkeurig nitraatconcentraties kan meten. Deze is vergeleken met reeds bestaande meters die al dan niet binnen de glastuinbouwsector in gebruik waren.

Ontwikkeling

De ontwikkeling van de nitraatmeter begon met de identificatie van de noodzaak voor een dergelijk apparaat. Er was behoefte aan een methode die snel en nauwkeurig de nitraatconcentratie in water kon meten, zonder dat daarvoor een duur apparaat nodig was. Vervolgens werd binnen een samenwerkingsverband van verschillende onderzoekers en andere partijen onderzocht welke nitraatmeters geschikt zouden zijn voor de glastuinbouw. Hiervoor is bestaande meetapparatuur getest en is gewerkt aan de ontwikkeling van een nieuwe, op de praktijk toegesneden handmeter.

Drie principes onderzocht

Er zijn elf meetinstrumenten met elkaar vergeleken. Teststrips (colorimeters) in combinatie met een smartphone App gaven wisselende resultaten en hebben een relatief klein meetbereik. Een optische UV-VIS meting is doorontwikkeld van een laboratoriumapparaat tot een geschikt werkend handgedragen prototype, dat helaas op dit moment niet rendabel is op te schalen tot een commercieel serieproduct. Eén meter is geselecteerd op basis van prijs, nauwkeurigheid, meetbereik en gebruiksgemak: de LAQUAtwin (HORIBA Scientific), om verder praktijktesten mee uit te voeren.

Testen in de praktijk

De komende maanden zal de handmeter door telers worden getest in de praktijk. Het doel hiervan is om te bepalen of de meter voldoende nauwkeurig is in de praktijksituatie, hoe vaak een kalibratie gewenst is, maar ook of deze meters snel en eenvoudig bruikbaar zijn voor telers. De telers zullen de meter testen door elke week de nitraatconcentratie te gaan meten van drainagewater en oppervlaktewater. Daarnaast worden maandelijks monsters genomen en geanalyseerd door het laboratorium om de nauwkeurigheid van de meters te controleren. In hoeverre komen de gemeten waarden overeen met de waarden die zullen worden gemeten door de analyse van de monsters in het laboratorium? In hoeverre zijn de meters gebruiksvriendelijk voor telers en wat is de levensduur van de sensor? Dit testen zal een aantal maanden (mei – augustus) in beslag nemen. Eind 2023 wordt het gehele project afgerond.

Toepassingen

De nitraatmeter kan worden gebruikt om de waterkwaliteit in oppervlaktewater en drainagewater te monitoren. Hiermee kunnen snel eventuele lekkages of calamiteiten worden opgespoord. De meter kan bijdragen aan het verminderen van de negatieve impact van hoge nitraatconcentraties op het milieu. Door zelf regelmatig te meten krijgen telers inzicht in de waterkwaliteit rondom hun bedrijf.

Het project wordt uitgevoerd door Wageningen University & Research-BU Glastuinbouw, Acacia Water, OnePlanet Research Center (Stichting IMEC Nederland) en gefinancierd door Stichting Kijk, Stowa Stimuleringsbudget Emissiebeperking Glastuinbouw, OnePlanet Research Center en Topsector TU/LNV. Het project wordt mede mogelijk gemaakt door Hoogheemraadschap Delfland, Glastuinbouw Nederland en Fixeau.

Voorwaarden gebruik door telers

Het gebruik van de handmeter door de teler is in het kader van een onderzoek ter evaluatie van het gebruik van de LAQUAtwin handmeter onder praktische omstandigheden bij glastuinbouw teelten. WUR-Glastuinbouw garandeert op geen enkele wijze de juistheid van de gegenereerde data.

De proef duurt minimaal 3 maanden, en kan in wederzijds overleg verlengd worden tot uiterlijk 1 november 2023. Handmeters blijven eigendom van WUR-glastuinbouw, en worden na de evaluatieperiode getourneerd. Telers zullen zorgvuldig gebruik maken van de sensoren, maar zijn niet aansprakelijk voor beschadigingen aan de handmeter. WUR Glastuinbouw neemt geen aansprakelijkheid voor enige schade bij telers door het gebruik van de handmeters of de meetresultaten daarmee verkregen (bv. vervolgschade door het gebruik van de data voor processturing).

De verzamelde data, evenals de bedrijfsgegevens (naam, adres e.d.) zullen door WUR-glastuinbouw zowel binnen als buiten het project vertrouwelijk behandeld worden. Bij publicatie van de onderzoeksresultaten zullen gegevens alleen op een geanonimiseerde wijze gepresenteerd worden en alleen gericht op de evaluatie van de handmeter.

Gebruik HORIBA LAQUAtwin voor evaluatie bij telers

Monsters meten: (1x per week, door teler alleen)

Metten in drainagewater (maak keuze waar dit te doen) en oppervlaktewater.

- Bediening met ON/OFF knop
- Voor en na gebruik spoelen met (kraan) water, hierna afdeppen met een tissue (niet wrijven!)
- NO₃ concentratie van water en voeding meten door de vloeistof met het bijgevoegde spuitje op de sensor te brengen. Hierbij is minimaal 0,5ml vloeistof nodig om de sensor goed te bedekken. Klepje sluiten! (Dit beïnvloedt licht de meting)
- Metingen en ervaringen noteren op formulier (ook aangeven waar en wanneer gemeten is).

Evaluatie: (1x per maand, teler samen met WUR-medewerker)

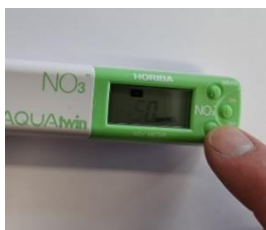
- Monsters nemen van het drainagewater en oppervlaktewater voor analyse door WUR
- Metingen uitvoeren zoals hierboven vermeld (met oude kalibratie van 1 maand geleden!)
- Kalibratie uitvoeren volgens onderstaand protocol (WUR-medewerker brengt 3 kalibratievloeistoffen mee).
- Meting met zelfde monsters nemen (controle na kalibratie!)
- Formulier en ervaringen bespreken.

Kalibreren

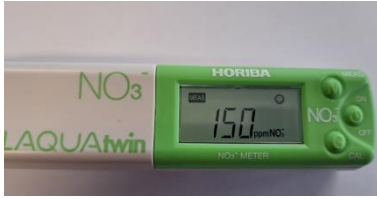
- Kalibreren wordt gedaan de bijgevoegde kalibratievloeistoffen (150 ppm en 2000 ppm).
- Stap 1 >> Meter aanzetten en schoonmaken (water + afdeppen)
- Stap 2 >> 150 ppm kalibratievloeistof toevoegen tot de sensor bedekt is (klepje dicht)



- Stap 3 >> CAL-knopje indrukken tot 150 ppm gaat knipperen



-
- Stap 4 >> CAL knopje nogmaals indrukken om de kalibratie te starten. Kalibratie is klaar wanneer er 150 in beeld staat met een 😊



- Stap 5 >> Schoonmaken met water, sensor afdeppen (niet wrijven!)
- Stap 6 >> 2000 ppm kalibratievloeistof toevoegen tot de sensor bedekt is (klepje dicht)
- Stap 7 >> CAL-knopje indrukken tot 2000 ppm gaat knipperen
- Stap 4 >> CAL knopje nogmaals indrukken om de kalibratie te starten. Kalibratie is klaar wanneer er 2000 in beeld staat met een 😊
- Kalibratie checken met een derde referentievloeistof welke drainagewater met hoog COD nabootst (WUR).
- Spoelen met water, droog deppen en je kunt meten!!!

Bijlage 3 Vragenlijst telers

1- Beschrijf uw rol binnen het bedrijf, wat doet u op een typische werkdag?

2- Hoe groot is uw bedrijf? (b.v. hectare of aantal werknemers)

3- Welk gewas teelt u?:

- a. Groenten, namelijk:
- b. Bloemen, namelijk:
- c. Potplanten, namelijk:

Er is een handmeter ontwikkeld die nitraat (NO₃) kan meten in water.

4- Eerste indruk: lijkt een handmeter om nitraat te meten nuttig voor uw bedrijf?

- a. Ja, zeer nuttig, omdat...
- b. Nee, niet nuttig, omdat...
- c. Geen idee, omdat...

5- Ziet u uzelf zo'n handzame nitraatmeter kopen en gebruiken?

- a. Ja, want...
- b. Misschien...
- c. Nee, want...
- d. Geen idee

6- Op welke plekken in en om uw bedrijf zou u willen meten?

- a. Proceswater
 - i. Uit druppelaar
 - ii. Uit drain
- b. Lekwater
- c. Sloot

7- Welke nauwkeurigheid is minimaal nodig voor u?

- a. Globaal inzicht is voldoende (0 - 2; 2 - 5; 5 - 10 mmol/L) is voldoende
- b. Redelijk nauwkeurig: 2 of 3 of 4 mmol/L
- c. Heel nauwkeurig: 5,1; 6,3; 8,4 mmol/L

8- Wat vind je van de vorm van het apparaat?

- a. Te groot want past niet in broekzak
- b. Handmodel (zoals EC/pH meter)
- c. Laboratorium-model die op een (vaste plek) blijft staan en je zelf een watermonster hier naartoe brengt

9- Een handmeter komt:

- a. in de plaats van de laboratorium analyses
- b. als aanvulling op laboratorium analyses

10- Hoe vaak denkt u het product te gaan gebruiken?

- a. Dagelijks
- b. Wekelijks
- c. Maandelijks
- d. Paar keer per jaar of minder
- e. Nooit

11-Hoelang mag het maximaal duren voor een handmeter om het resultaat te laten zien?

- a. Onmiddellijk
- b. Binnen een minuut
- c. Binnen 5 minuten
- d. Binnen 10 minuten

12-Voor gebruik moet de handmeter worden gekalibreerd. Dat kost elke dag tijd, voert u de kalibratie uit als het:

- a. Minder dan 1 minuut tijd kost
- b. 5 minuten tijd kost
- c. 5 – 10 minuten tijd kost
- d. Altijd

13-Wilt u een handmeter die

- a. Data alleen meet, maar niet opslaat
- b. Data opslaat en later verbonden kan worden met uw computer
- c. Data opslaat en automatisch naar de cloud/stuurt via uw smartphone
- d. Data opslaat en automatisch naar de cloud stuurt middels een apart mobiel abonnement
- e. Anders...

14-Wat zou u willen doen met de opgeslagen data?

15-Wat zou een reden zijn om het apparaat niet te gebruiken?

16-Wat zijn de grootste pijnpunten wat betreft het meten van waterkwaliteit in en om het bedrijf? Welke tools of diensten heeft u hiervoor gebruikt?

17-Wat is de hoogste prijs dat u voor een handzame nitraatmeter zou willen betalen als het 5 jaar lang meegaat?

18-Wie is (nog meer) betrokken bij de aanschaf van zo'n product?

19-Wie binnen uw bedrijf zou de handzame nitraat meter daadwerkelijk gaan gebruiken?

20-Doet u dit product denken aan een ander apparaat? Welke?

21-Welke andere waardes moeten meegenomen worden tijdens de nitraatmeting?

- a. Datum en tijd
- b. GPS-coördinaten van de meting
- c. Watertemperatuur van de meting
- d. Omgevingstemperatuur gedurende de meting
- e. Anders...
- f. Geen

22-Zijn er andere elementen waarvoor je een handmeter nuttig vindt?

- a. Kalium
- b. Natrium
- c. Calcium
- d. Magnesium
- e. Fosfaat
- f. Sulfaat
- g. Chloride
- h. Geen

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



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

Rapport WPR-1323



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, 7.700 medewerkers (7.000 fte), 2.500 PhD- en EngD-kandidaten, 13.100 studenten en ruim 150.000 Leven Lang Leren-deelnemers 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.
