

## Rapport

### Titel

# Verslag Testen met de Mini-Oxidator

Afbraak van gewasbeschermingsmiddelen in standaard water glastuinbouw

**Auteur(s) : G.G. van der Lugt**

---

© 2017 Wageningen, Nutriënten Management Instituut NMI B.V.

Alle rechten voorbehouden. Niets uit de inhoud mag worden veelevoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, op welke wijze dan ook, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de directie van Nutriënten Management Instituut NMI.

Rapporten van NMI dienen in eerste instantie ter informatie van de opdrachtgever. Over uitgebrachte rapporten, of delen daarvan, mag door de opdrachtgever slechts met vermelding van de naam van NMI worden gepubliceerd. Ieder ander gebruik (daaronder begrepen reclame-uitingen en integrale publicatie van uitgebrachte rapporten) is niet toegestaan zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van NMI.

#### Disclaimer

Nutriënten Management Instituut NMI stelt zich niet aansprakelijk voor eventuele schadelijke gevolgen voortvloeiend uit het gebruik van door of namens NMI verstrekte onderzoeksresultaten en/of adviezen.

---

## **Verspreiding**

Cleaner Water

[xx]

## Inhoud

	pagina
Samenvatting en conclusies	2
1 Inleiding	3
1.1 Zuivering van spuiwater glastuinbouw	3
2 Doel onderzoek	4
3 Werwijze	5
4 Resultaten	6
4.1 Meetsessie 1	6
4.2 Meetsessie 2	8
4.3 Invloed organische stof en klei	11
5 Conclusie	12

## Samenvatting en conclusies

De glastuinbouw staat voor de uitdaging om al het spuiwater dat glastuinbouwbedrijven verlaat te zuiveren. Dit is een verplichting die de glastuinbouw krijgt voorgeschreven, zoals is vermeld in de tweede nota duurzame gewasbescherming “Gezonde groei, duurzame oogst”.

Deze regeling schrijft voor dat bedrijven die lozen een zuiveringsinstallatie dienen te hebben om het water te zuiveren van restanten gewasbeschermingsmiddelen (gwb middelen), alvorens het te lozen op het oppervlaktewater of via een aangesloten riolering van het bedrijf te verwijderen. Na zuiveren mogen geen gwb middelen meer in het water aanwezig zijn.

Zuivering van water is ook nuttig als het stoffen kan afbreken, die remmend werken op de groei van de planten.

Cleaner Water ontwikkelt een apparaat ( “mini-oxidator”) dat water kan zuiveren van deze gwb middelen.

NMI is gevraagd het apparaat “mini –oxidator” te testen op haar werking van afbraak van gewas bescherming middelen. De testen laten zien dat bij de toegepaste capaciteit van mini-oxidator:

- De mini-oxidator het water zodanig behandelt dat de gehalten aan gwb middelen dalen.
- De daling aan gwb middelen niet van alle middelen evenredig snel verloopt, maar de een snelle dan de andere, waarbij enkele middelen al na enkele uren zijn verdwenen en andere naar meerdere dagen nog meetbaar zijn.
- Na twee dagen nog ongeveer 20% van de gwb middelen van het standaard water glastuinbouw aanwezig zijn en dat dit binnen 6 dagen is gedaald tot onder de 10% is.
- Deze waarden afhankelijk zijn van de toevoegingen van organische stof en kleimineralen.

## 1 Inleiding

### 1.1 Zuivering van spuiwater glastuinbouw

De glastuinbouw staat voor de uitdaging om al het spuiwater dat glastuinbouwbedrijven verlaat te zuiveren. Dit is een verplichting die de glastuinbouw krijgt voorgeschreven, zoals is vermeld in de tweede nota duurzame gewasbescherming "Gezonde groei, duurzame oogst".

Deze regeling schrijft voor dat bedrijven die lozen een zuiveringsinstallatie dienen te hebben om het water te zuiveren van restanten gewasbeschermingsmiddelen (gwb middelen), alvorens het te lozen op het oppervlaktewater of via een aangesloten riolering van het bedrijf te verwijderen. Na zuiveren mogen geen gwb middelen meer in het water aanwezig zijn.

Zuivering van water is ook nuttig als het stoffen kan afbreken, die remmend werken op de groei van de planten. Ook hier zijn gwb middelen die langer in het proces van water en nutriënten voorziening aanwezig blijven verdacht en nadelig. Zuivering kan glastuinbouw bedrijven daarom helpen om aan de verplichting van recirculatie van voedingsoplossingen te voldoen.

Cleaner Water ontwikkelt een apparaat ("mini-oxidator") dat water kan zuiveren van deze gwb middelen. De benutte techniek is niet openbaar, maar bevindt zich in een box van ongeveer 1 m<sup>3</sup> groot. Water kan door deze box worden geleid, waar zuivering plaatsvindt en waarna het water de box weer verlaat. Het zuiveringsproces wordt zodanig opgezet dat water meerdere keren de box kan passeren, totdat de zuivering compleet is. De zuivering is compleet als geen aantoonbare restanten van gwb middelen aanwezig zijn.

Het apparaat is zover in ontwikkeling dat een testprogramma wordt uitgevoerd om de werking van het apparaat te testen. Het testprogramma van Cleaner Water, bestaat uit 3 fasen: 1) testfase in eigen beheer op eigen locatie, 2) testfase door onafhankelijke derde partij, 3) testfase op een praktijkbedrijf. In de winter van 2014 zijn als onderdeel van fase 1 diverse meetsessies uitgevoerd, waaronder met het gwb middelen Admire (amidicloprid), opgelost in leidingwater. De resultaten van deze testen lieten een daling van de amidicloprid gehalten zien tot onder de detectiegrens of onder de 1% van de aanvangsgehalten in 8 uur tijd. Om deze reden is besloten tot het uitvoeren van fase 2 van het project. Aan Nutriënten Management Instituut (NMI, [www.nmi-agro.nl](http://www.nmi-agro.nl)) is gevraagd om als onafhankelijke derde partij de werking van het apparaat te testen (fase 2). Dit verslag beschrijft de resultaten van fase 2.

## **2 Doel onderzoek**

Het doel van het onderzoek is testen van het apparaat “mini –oxidator” op haar werking van afbraak van gewas bescherming middelen.

### 3 Werkwijze

In het voorjaar van 2014 zijn twee meetsessies uitgevoerd met de mini-oxidator. Hiervoor is water aangemaakt in een 1 m<sup>3</sup> vat, dat via slangen vanuit het vat naar en door het apparaat is geleid. Het water is door de mini-oxidator behandeld en daarna weer teruggevoerd in het vat. Het water is zo gedurende langere tijd rondgepompt.

Het water in het vat is volgens het recept van "standaard water glastuinbouw" aangemaakt. Dit recept is opgesteld door WUR Glastuinbouw (bijlage 1). Leidingwater is daarvoor aangemaakt met nutriënten, gwb middelen en organische materiaal (humuszuur) en een kleimineraal (illiet), welke zijn geleverd door WUR Glastuinbouw. De geleverde gwb middelen zijn gekoeld aangevoerd en gekoeld bewaard (koelcel bij 4oC) tot het moment van gebruik. Het aangemaakte water glastuinbouw blijkt erg donker van kleur te zijn (donkerder dan de ervaring van de onderzoekers). Bij meetsessie 1 is daarom minder organisch materiaal en klei toegevoegd, namelijk 25% van de hoeveelheid van het recept; bij meetsessie 2 is 100% van het recept toegevoegd.

Na het aanmaken van het standaard water glastuinbouw is het water gedurende een uur gemengd. Na dit uur is een nulmeting verricht door een monster te nemen en deze voor laboratorium analyses aan te bieden.

Op bovenstaande wijze is op twee data, namelijk op 27 maart 2014 (meetsessie 1) en op 6 mei (meetsessie 2), tuinbouwwater ingezet. Bij de tweede meetsessie is, na het mengen, tevens 100 liter water uit het 1 m<sup>3</sup> gevat genomen en apart gezet. Dit water is niet behandeld door de mini-oxidator (de controle behandeling).

Na het inzetten van de tuinbouwwater en aanzetten van de mini-oxidator zijn gedurende de uren en dagen erna monsternamen verricht om de gehalten aan gwb middelen te monitoren. Van de eerste meetsessie (meetsessie 1) zijn gedurende 28 uur na aanmaken monsters genomen. Van meetsessie 2 zijn in de periode tot de 6e dag na inzetten monsters genomen.

Bij meetsessie 2 zijn gelijktijdig monsters genomen van water uit het 100 liter vat dat niet behandeld is door de mini-oxidator.

De monsters zijn aangeboden aan Bggg AgroXpertus/ArgriQ te bepaling van de residuen van de aanwezige gwb middelen. De laboratorium analyses zijn uitgevoerd met een LCMS water en GCMS-water pakketten, die screenen op een groot aantal residuen van gwb middelen. De analyses zijn met geaccrediteerde methoden uitgevoerd tot een nauwkeurigheid van 0.01 ug/l (ArgriQ methode GCMS water (Q) ANA 007 en LCMS water (Q) ANA 008).

In bijlage 2 is het logboek opgenomen van de uitgevoerde meetsessies.

## 4 Resultaten

De resultaten van de analyses zijn per meetsessie in tabellen grafieken weergegeven.

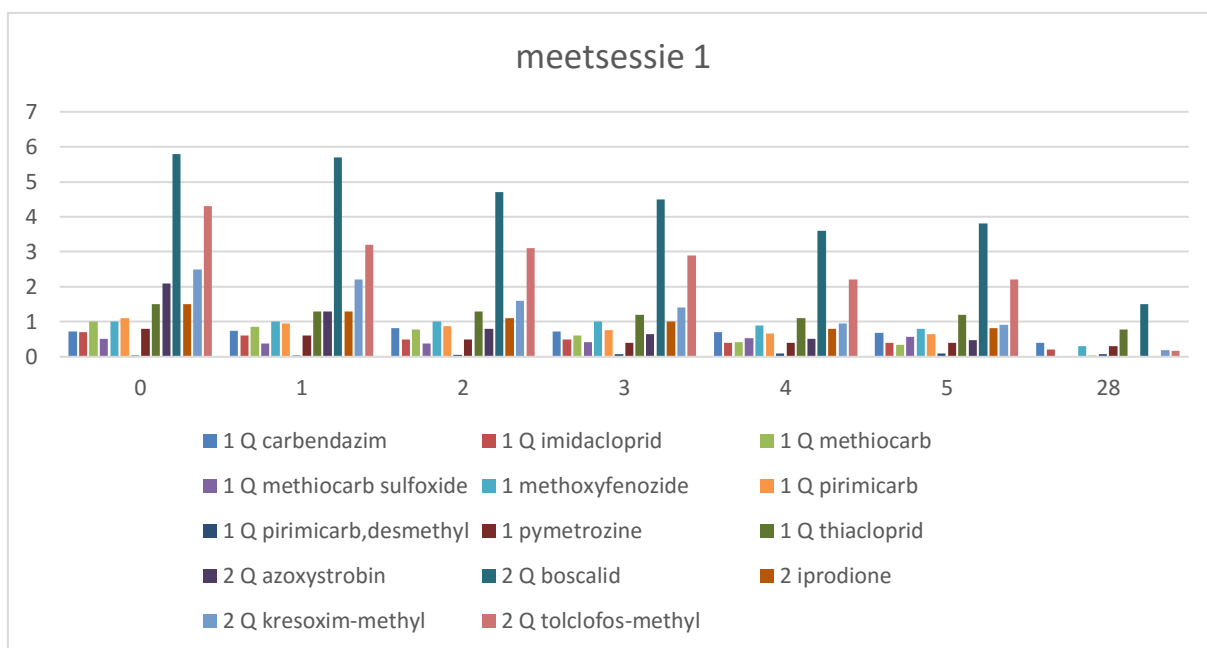
### 4.1 Meetsessie 1

Uit tabel 1 en grafiek 1 blijkt duidelijk het afnemende gehalte aan gwb middelen gedurende de uren na het starten van de mini-oxidator. Van twee stoffen daalt het gehalte gedurende de eerste uren niet, namelijk methiocarb sulfoxide en pirimicarb, desmethyl. De gevonden waarden variëren ook, wat erop duidt dat deze stoffen in het afbraakproces een tussenstap zijn naar verdere afbraak.

monsteraanduiding	0	1	2	3	4	5	6
uren na start oxidator	0	1	2	3	4	5	28
1 Q carbendazim	0,72	0,75	0,82	0,73	0,71	0,68	0,4
1 Q imidacloprid	0,7	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	0,2
1 Q methiocarb	1	0,85	0,77	0,6	0,42	0,34	
1 Q methiocarb sulfoxide	0,51	0,38	0,38	0,41	0,53	0,57	
1 methoxyfenozide	1	1	1	1	0,9	0,8	0,3
1 Q pirimicarb	1,1	0,96	0,88	0,76	0,66	0,64	0,04
1 Q pirimicarb,desmethyl	0,04	0,04	0,06	0,07	0,09	0,09	0,08
1 pymetrozine	0,8	0,6	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3
1 Q thiacloprid	1,5	1,3	1,3	1,2	1,1	1,2	0,77
2 Q azoxystrobin	2,1	1,3	0,8	0,64	0,51	0,48	
2 Q boscalid	5,8	5,7	4,7	4,5	3,6	3,8	1,5
2 iprodione	1,5	1,3	1,1	1	0,8	0,82	
2 Q kresoxim-methyl	2,5	2,2	1,6	1,4	0,96	0,91	0,18
2 Q tolclofos-methyl	4,3	3,2	3,1	2,9	2,2	2,2	0,17

Tabel 1: resultaten meetsessie 1: geanalyseerde waarden van de stoffen (ug/l) op de verschillende tijdstippen na de nulmeting.





Grafiek 1: Grafische weergave van de meetresultaten van meetsessie 1. De x-as vermeldt het aantal uren behandeling; de y-as de gehalten in ug/l.

De conclusie uit deze meetsessie was dat de mini-oxidator langere tijd nodig heeft om alle gwb middelen in tuinbouwwater af te breken. Bij de tweede meetsessie is de meetduur daarom verlengd tot meerdere dagen.

## 4.2 Meetsessie 2

Bij de tweede meetsessie is de monitor tijd verlengd tot 138 (6 dagen).

De resultaten van behandeld water zijn weergegeven met "xOX". De resultaten van het onbehandelde water zijn weergegeven met "x".

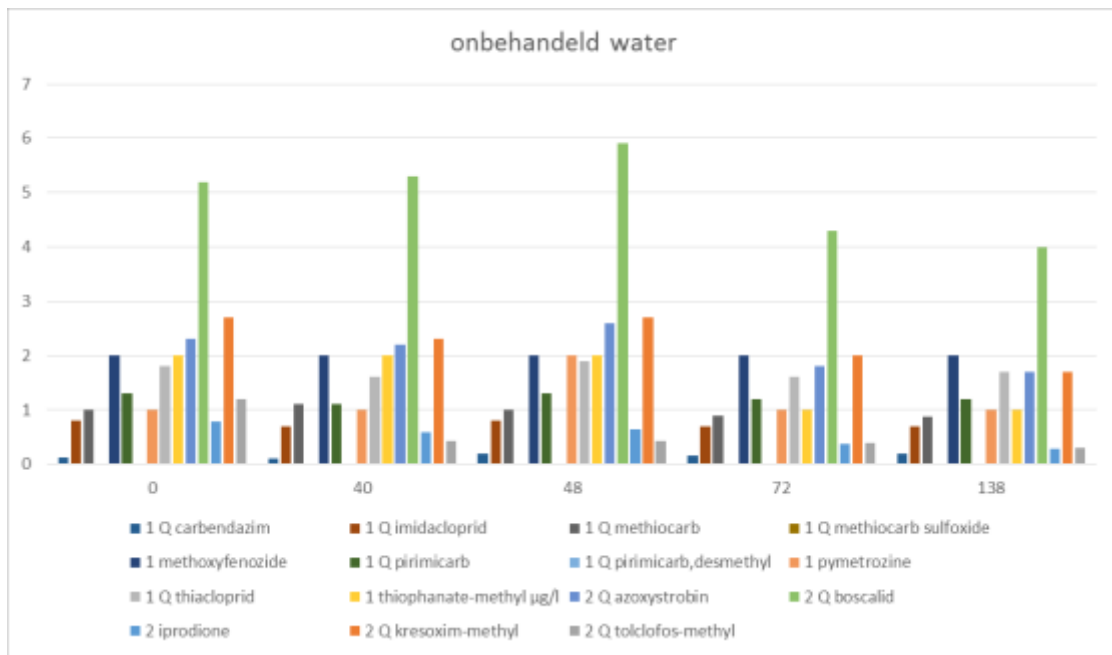
monsteraanduiding	0	1	2	3	4	10X	20X	30X	40X
uren na start	0	40	48	72	138	40	48	72	138
<u>Gevonden stoffen</u>	<u>ug/l</u>								
1 Q carbendazim	0,12	0,1	0,19	0,15	0,19	0,4	0,33	0,18	0,03
1 Q imidacloprid	0,8	0,7	0,8	0,7	0,7	0,5	0,5	0,4	0,2
1 Q methiocarb	1	1,1	1	0,9	0,88				
1 Q methiocarb sulfoxide	0,02		0,02	0,01	0,02				
1 methoxyfenozyde	2	2	2	2	2	0,7	0,6	0,3	0,08
1 Q pirimicarb	1,3	1,1	1,3	1,2	1,2	0,06	0,02	0,03	
1 Q pirimicarb,desmethyl						0,07	0,05	0,27	
1 pymetrozine	1	1	2	1	1	0,6	0,4		0,06
1 Q thiacloprid	1,8	1,6	1,9	1,6	1,7	1,3	1,1	0,94	0,67
1 thiophanate-methyl µg/l	2	2	2	1	1				
2 Q azoxystrobin	2,3	2,2	2,6	1,8	1,7				
2 Q boscalid	5,2	5,3	5,9	4,3	4	1,8	1,4	1,1	0,41
2 iprodione	0,79	0,59	0,64	0,38	0,29				
2 Q kresoxim-methyl	2,7	2,3	2,7	2	1,7	0,39	0,25	0,13	0,05
2 Q tolclofos-methyl	1,2	0,42	0,43	0,39	0,3	0,07	0,05	0,03	0,02

Tabel 2: Resultaten meetsessie 2: geanalyseerde waarden van de stoffen in (ug/l) op de verschillende tijdstippen na de nulmeting.

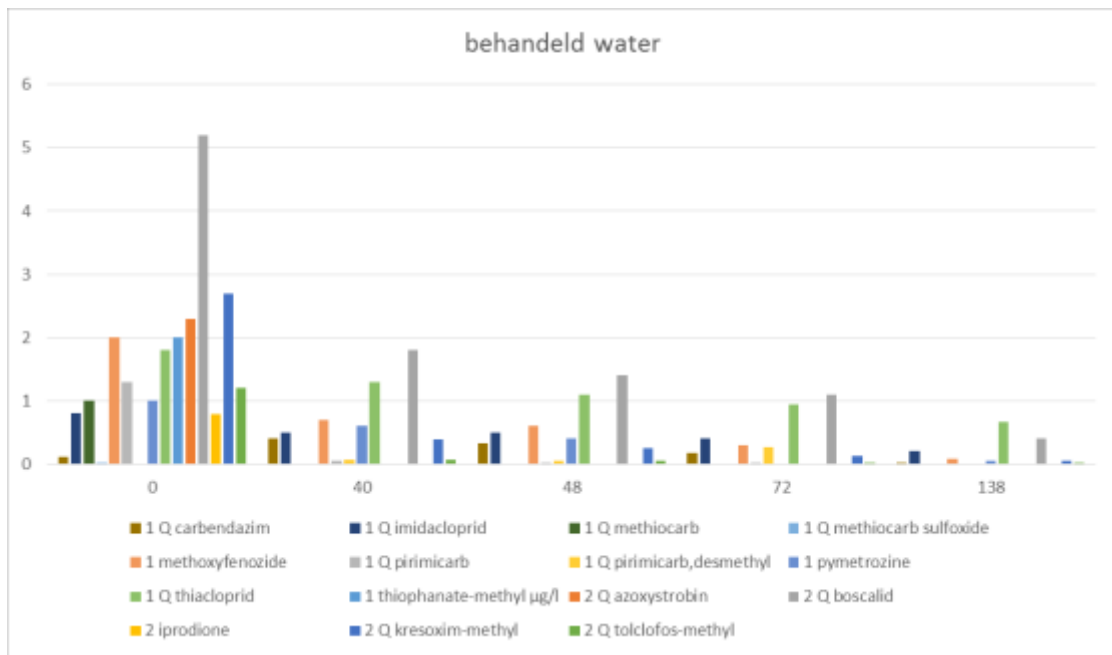
De gehalten aan gwb middelen dalen gedurende de uren na de start van de behandeling met de mini-oxidator, terwijl dit bij het onbehandelde water nauwelijks plaatsvindt.

Bij beide meetsessies blijkt dat de daling aan gwb middelen niet van alle middelen evenredig snel verloopt. Enkele middelen zijn na 28 uur niet meer detecteerbaar (methiocarb, pirimicarb, azoxystrobin, iprodione), andere zijn na 138 uur tot onder de 0.1 ug/l gedaald (carbendazim, methoxyfenozyde, pymetrozine, kresomix-methyl en tolclofos-methyl), terwijl de middelen imidocloprid, thiacloprid en boscalid na meerdere dagen nog meetbaar aanwezig zijn.

Enkele middelen vallen op omdat deze lijken te stijgen. Dit heeft te maken met het feit dat deze middelen afbraakproducten zijn van andere: zo is carbendazim een afbraakproduct van thiophanate-methyl en is pirimicarb-desmethyl een afbraakproduct van pirimicarb.



Grafiek 2: Grafische weergave van de resultaten van meetsessie 2 van het onbehandelde water. Op de X-as staan de behandel uren vermeld; op de y-as de geanalyseerde gehalten in µg/l.



Grafiek 3: Resultaten van het met de mini-oxidator behandelde water. Op de x-as de uren behandeling; op de y-as de geanalyseerde gehalten in µg/l.

### 4.3 Invloed organische stof en klei

Uit de resultaten blijkt de invloed van de toevoegingen aan het water. T.o.v. voorgaande testsessies is de behandelduur langer om imidacloprid af te breken. Uit de verschillen tussen meetsessie en meetsessie 2 blijkt de invloed van het organische materiaal en de klei toevoeging. Meetsessie 1 met minder organische materiaal en klei toevoeging laat zien dat na 28 uur het gemiddelde gehalten van alle gwb middelen tot op 20% is gedaald.

Bij meetsessie 2 blijken de gehalten na 48 uur behandelen tot bijna 20% en na 138 uur tot onder de 10% (tabel 3) te zijn gedaald. Ook hieruit blijkt dat imidacloprid en thiacloprid de meest hardnekkige stoffen zijn.

Van het onbehandelde water zijn de gehalten na 138 uur gemiddeld ongeveer 20% gedaald.

Uren	40	48	72	138
<b>gehalten in % tov nulmonster</b>				
<u>Gevonden stoffen</u>				
carbendazim	19	16	8	1
imidacloprid	63	63	50	25
methiocarb	0	0	0	0
methiocarb sulfoxide				
methoxyfenozide	35	30	15	4
pirimicarb	5	2	2	0
pirimicarb,desmethyl				
pymetrozine	60	40	0	6
thiacloprid	72	61	52	37
thiophanate-methyl µg/l				
azoxystrobin	0	0	0	0
boscalid	35	27	21	8
iprodione	0	0	0	0
kresoxim-methyl	14	9	5	2
tolclofos-methyl	6	4	3	2
<b>gemiddelde</b>	<b>26</b>	<b>21</b>	<b>13</b>	<b>7</b>

Tabel 3: procentuele afname van de diverse gwb middelen na verschillende uren werkingstijd van de mini-oxidator van standaardwater van meetsessie 2.

In deze proefopzet is de capaciteit van het apparaat ingesteld door de fabrikant. Volgens de fabrikant zijn capaciteitsvergrotingen mogelijk. Aan de gevonden dalingen zoals gepresenteerd in tabel 3 kunnen daarom geen absolute waarden worden toegekend. Wel geven deze waarden aan dat de afbraaksnelheden van de diverse gwb middelen door middel van deze techniek verschillen.

## 5 Conclusie

De testen laten zien dat, bij de toegepaste capaciteit van de mini-oxidator, :

De mini-oxidator het water zodanig behandelt dat de gehalten aan gwb middelen dalen.

De daling aan gwb middelen niet van alle middelen evenredig snel verloopt, waarbij enkele middelen al na enkele uren zijn verdwenen en andere naar meerdere dagen nog meetbaar zijn.

Na twee dagen nog ongeveer 20% van de gwb middelen van het standaard water glastuinbouw aanwezig zijn en dat dit binnen 6 dagen is gedaald tot onder de 10% is.

Deze waarden sterk afhankelijk zijn van de toevoegingen van organische stof en kleimineralen.