



# Literatuurstudie Ionspecifieke meetmethoden

Werkpakket 3: Nieuwe meet- en regeltechniek bemesting

Th.H. Gieling, C. Blok, B. van der Maas, E.A. van Os, P. Lagas



Tot nu toe sturen telers eens per 1 of 2 weken een drain of matmonster naar een commercieel laboratorium. De uitslag volgt dan de volgende dag. Door frequenter en sneller te meten ontstaat een veel genuanceerder beeld van de plantopname. Voorgaande onderzoeken lieten zien hoe hiermee regeltechnisch de voedingssamenstelling kan worden bijgestuurd. Als neveneffect zal de hoeveelheid spui van een bedrijf zo worden geminimaliseerd. De betrouwbaarheid van de metingen per ion was tot nu toe onvoldoende. In dit rapport wordt een overzicht geven van een klein tiental ion specifieke meetmethoden en wordt besproken welke mogelijk voor de tuinbouw relevant kunnen zijn. De kansen en problemen van klassieke elektroden aangevuld met Carbon NanoTubes (CNT), capillaire elektroforese (CE) en Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) worden besproken. Ook wordt aandacht besteed aan de mening van telers en de aanvullende kennis die nodig is om met succes voeding bij te regelen met een frequentie van eens per dag of vaker.

Up to now growers sent samples of drain water or slab water to commercial laboratories for element analysis. In Holland the results are reported within 24 hours. By measuring more frequently and even faster a more nuanced idea about the dynamics of crop nutrient uptake are expected. Previous research showed how this information can be used to control the nutrient composition in the greenhouse. A nowadays important consequence of this type of control cycle is the minimisation of the discharge of drainwater from the greenhouse. However, up to now the accuracy and reliability of the measurements was insufficient for practical applications. In this report an overview of about 10 methods is given including a discussion of the chances to introduce these methods in horticultural practise. Extra focus was on chances and problems of classical probes supplemented with Carbon Nano Tubes (CNT), Capillary Electrophoresis (EC) and Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). The opinion of growers is included and the need for additional knowledge and extension support is identified.

© 2012 Wageningen, Stichting Dienst Landbouwkundig Onderzoek (DLO) onderzoeksinstituut Wageningen UR Glastuinbouw.

Adres : Violierenweg 1, 2665 MV Bleiswijk  
: Postbus 20, 2665 ZG Bleiswijk  
Tel. : 0317 - 48 56 06  
Fax : 010 - 522 51 93  
E-mail : [glastuinbouw@wur.nl](mailto:glastuinbouw@wur.nl)

Internet : [www.glastuinbouw.wur.nl](http://www.glastuinbouw.wur.nl)

# Inhoudsopgave

	Voorwoord	5
	Samenvatting	7
1	Kanttekeningen bij de literatuurstudie	9
	1.1 Waaron meet en regelt de tuinder ook alweer?	9
	1.2 Enkele rekenvoorbeelden	10
	1.3 Workshop met tuinders	13
	1.4 Telers draagvlak	15
2	Kansrijke meetmethoden in de literatuur	17
	2.1 Capillaire $\mu$ -Elektroforese Chromatografie	17
	2.2 De klassieke passieve ISE sensor	19
	2.3 De Carbon NanoTube verrijkte ISE sensor	20
3	Literatuur Referenties	23
Bijlage I	Abstracts uit literatuur	25
	1.1 Algemene review papers	25
	1.2 Passieve ISE sensoren	28
	1.3 Chromatografie meetsystemen	35
	1.4 Plasma gerelateerde spectroscopie	39
	1.5 Electrochemical biosensors	42
Bijlage II	Arealen bedekte teelt	45
	2.1 Arealen in Nederland	45
	2.2 Arealen in Europa	45
	2.3 Arealen in de wereld	47
Bijlage III	Overzicht voorgaande projecten	51
Bijlage IV	Quickscan	63



# Voorwoord

## Opdracht en doel

Voor u ligt het resultaat van een literatuurstudie naar meten en regelen van ion concentratie in teelten los van de ondergrond, een arealen overzicht van grondloze teelten wereldwijd en aanbevelingen voor vervolg. Deze studie is opgezet om inzicht te verkrijgen in de problemen die zijn verbonden aan de verschillende bekende meetmethoden en aan de toepasbaarheid van deze methoden in de glastuinbouw.

De studie maakt als Werkpakket 3 onderdeel uit van de projectenreeks KaderRichtlijn Water, die is gefinancierd door het ministerie van Verkeer en Waterstaat via AgentschapNL en Productschap Tuinbouw. Wij bedanken deze instanties voor deze ondersteuning.

## Begeleidingscommissie

Het onderzoek is uitgevoerd onder begeleiding van ondernemers en deskundigen uit de Begeleiding Commissie Onderzoek (BCO): D. Zwartveld, N. Enthoven (PRIVA), K. Haas (Bruine de Bruin), M. Noort (Prominent) en M. Schoenmaker (LTO). De onderzoekers binnen dit literatuuronderzoek bedanken de ondernemers en deskundigen voor het beschikbaar stellen van hun tijd en aandacht.

## Leeswijzer

Dit rapport begint geeft in een management samenvatting in §2 in het kort de conclusies en aanbevelingen die het resultaat zijn van de literatuurstudie, van discussies binnen de BCO en van persoonlijke discussies met toeleveranciers. In §3 worden aan de hand van rekenvoorbeelden enkele belangrijke uitgangspunten toegelicht. In §4 worden de meest methoden toegelicht die het meest kansrijk zijn in relatie tot de glastuinbouw. In §5 zijn conclusies opgenomen en worden aanbevelingen gegeven t.a.v. vervolgstappen.

De literatuurstudie (Bijlage I) is opgezet met als centraal aandachtspunt de literatuur rondom de meetprincipes. In een Bijlage II is een verkenning gemaakt van de arealen wereldwijd met teelten los van de ondergrond ter ondersteuning van een inschatting over de marktmogelijkheden. Hoe een regeling van water en nutriënten kan worden opgebouwd maakt onderdeel uit van de projecten genoemd in Bijlage III. Bijlage III legt in een korte beschrijving per project vast waarin hieraan voorafgaand onderzoek is verricht in projecten in Wageningen.

## Project referentienummers

AgentschapNL projectnummer: KRW09064

PT projectnummer: 13970

Thema Water: Transitiepad programma

Projectnummer Wageningen UR Glastuinbouw: 3242084303



De partners in het project Glastuinbouw Waterproof Substraat hebben in de periode mei 2010 - oktober 2012 oplossingen (door)ontwikkeld voor het voorkomen van emissies van nutriënten en gewasbeschermingsmiddelen naar het oppervlaktewater of riool. Dit heeft zijn beslag gekregen in 6 werkpakketten rond de thema's: maximaliseren van het hergebruik door opheffen van groeiremming (WP 1 en 2) en de optimalisatie van bemesting (WP 3 en 4), het zuiveren en valoriseren van het restant te lozen water (WP 5 en 6). Communicatie van resultaten naar de sector liep als rode draad door alle werkpakketten heen.

De resultaten zijn weergegeven in de volgende rapporten:

- Maas, B van der; Os, E van; Blok, C; Beerling, E & Enthoven, N (2012). Zuivering recirculatiewater in de rozenteelt, duurproef. Werkpakket 1. Wageningen UR Rapport GTB-1198
- Maas, B van der; Raaphorst, M & Beerling, E (2012). Monitoren bedrijven met toepassing van geavanceerde oxidatie als waterzuiveringsmethode. Werkpakket 1. Wageningen UR Rapport GTB-1199
- Maas, B van der; Meijer, R; Driever, S; Warmenhoven, M; Boer, P de; Blok, C; Marrewijk, I; Holtman W; Oppedijk B (2012). Opsporen en meten van groeiremming vanuit het recirculatiewater. Werkpakket 2. Wageningen UR Rapport GTB-1200
- Gieling, T; Blok, C; Maas, B van der; Os, E van & Lagas, P (2012). Literatuurstudie ion-specifieke meetmethoden. Werkpakket 3. Wageningen UR Rapport GTB-1195
- Boer-Tersteeg, P de; Winkel, A van; Steenhuizen, J; IJdo, M; Eveleens, B & Blok, C (2012). Een blauwdruk voor optimaal hergebruik van drainwater getoetst op 5 bedrijven. Werkpakket 4. Wageningen UR Rapport GTB-1196
- Jurgens, R; Appelman, W; Kuipers, N; Feenstra, L; Creusen, R; Os, E van; Bruins, M & Balendonck, J (2010). Haalbaarheidsstudie zuiveringstechnieken restant-water substraatteelt. Werkpakket 5. TNO rapport TNO-034-UT-2010-02389
- Jurgens, R; Appelman, A; Zijlstra, M; Creusen, R; Os, E. van (2012). Glastuinbouw Waterproof, substraatteelt - WP5-onderzoek fase 2 (laboratorium onderzoek). TNO Rapport
- Appelman, A; Creusen, R; Jurgens, R; Medevoort, J van; Zijlstra, M; Os, E. van (2012). Glastuinbouw Waterproof, substraatteelt - WP5-onderzoek fase 3 (pilotonderzoek membraandestillatie). TNO Rapport
- Feenstra, L; Balendonck, J & Kuipers, N (2011). Haalbaarheidsstudie valorisatie van concentraatstromen. Fase 1 - Desktop studie "Scenario's". Werkpakket 6. Wageningen UR Rapport GTB-1203
- Feenstra, L; Nijhuis, M; Bisselink, R; Kuipers, N; Jurgens, R (2012). Valorisatie van concentraatstromen. Fase 2 - Laboratoriumonderzoek. TNO-rapport | TNO-060-UT-2012-01396
- Balendonck, J; Feenstra, L.; Os, E van; Lans D van der (2012). Haalbaarheidsstudie valorisatie van concentraatstromen. Fase 2 - Desktop studie afzetmogelijkheden van concentraat als meststof voor andere teelten. Werkpakket 6. Wageningen UR Rapport GTB-1204
- Os, E van; Jurgens, R; Appelman, W; Enthoven, N; Bruins, M; Creusen, R; Feenstra, L; Santos Cardoso, D; Meeuwse, B & Beerling, E. (2012). Technische en economische mogelijkheden voor het zuiveren van spuiwater. Wageningen UR Rapport GTB-1205

# Samenvatting

In de tachtiger en negentiger jaren van de vorige eeuw was de besturing van kasinstallaties, kasklimaat en water- en nutriëntenhuishouding voornamelijk gericht op maximalisatie van de opbrengst in geld via een optimale productie. Nu, 2011, zijn een groot aantal projecten gericht op het beheersen van de kostenkant: besparen op kosten van exploitatie en op de kosten van en aan het milieu. Aan de kant van klimaat wordt het “Het Nieuwe Telen” ingezet als instrument op het minimaliseren van het energiegebruik, zoveel mogelijk met behoud van productie en kwaliteit. Aan de kant van water, nutriënten en bestrijdingsmiddelen richten de Kaderrichtlijn Water projecten zich op het terugdringen van de uitstoot van stoffen die bedreigend zijn voor de natuurlijke omgeving. Beide onderzoekscycli zijn ingegeven door de wet- en regelgeving van de overheid en stellen eisen waar de tuinder als ondernemer zich niet aan kan onttrekken: een ‘licence to produce’ zonder beperkingen in energiegebruik en uitstoot van verontreinigende stoffen naar de leefomgeving wordt door de maatschappij niet meer geaccepteerd.

Dit rapport richt zich op de literatuur m.b.t. het meten en besturen van water en de toediening van nutriënten, technieken die ten dienste staan van de beperking van uitstoot van meststoffen. Het algemene literatuuroverzicht is te vinden in Bijlage I.

Besturen is meten én regelen. In voorgaande projecten op gebied van water en nutriënten, gefinancierd door Productschap Tuinbouw, Ministeries van VROM, EZ en LNV en door de Europese Unie, zijn op dit terrein al resultaten geboekt (o.a. projecten Closys en Hydrionline, zie Bijlage III). Deze projecten richtten zich voornamelijk op:

- de toedieningstechniek,
- de techniek van regelen van water- en nutriëntopname door de plant op basis van informatie uit plantsensoren
- het meten en regelen van ion concentraties in aanvoerwater

Dit laatste, het meten van ion concentratie, toont zich als het meest weerbaarstig. Dit vooral wat betreft het vinden van de meest geschikte meetsystemen voor toepassing in de praktijk van de glastuinbouw. Recente ontwikkelingen op het gebied van sensortechniek hebben echter de hoop weer doen opleven. Vooral de bijdragen uit de richting van de micro-systeem techniek (micro-Elektroforese) en de nanotechnologie (ISE sensoren verrijkt met Carbon Nano Tubes, CNT) bieden nieuwe onvermoede mogelijkheden (zie §4).

In dit rapport beschreven literatuuronderzoek (Bijlage I) staan meettechnieken, sensoren en besturingstechnieken, met als aandachtspunten:

- verkennen of er nieuwe technieken in de pen zitten, vooral van belang als de tijd tot bruikbaar vermarktbare sensor/meetsysteem kort is; hoe toepasbaar en bruikbaar is de sensor in praktijk omstandigheden van de glastuinbouw (Bijlage I)
- onderscheid maken tussen offline, in-line en online in de relatie tussen meten en besturen
- aandacht besteden aan de kwaliteit van het benodigde bedienende personeel:
- bij de uitvoering van de literatuurstudie redeneren vanuit de vraag van de tuinder naar techniek en automatisering (technology pull). Wat heeft hij nodig: de meerkosten moeten uiteindelijk worden betaald uit de meerwaarde/meeropbrengst/kostenreductie/milieueffect
- de resultaten uit voorgaand onderzoek nog eens bondig samenvatten aan de hand van andere voorgaande literatuurstudies.

In de literatuurstudie komen meetsystemen voor die dicht bij toepassing in de tuinbouw liggen en meetsystemen die er ver van verwijderd zijn. In de eerste bijeenkomst van de BCO van WP3 werd er op aangedrongen toch vooral aandacht te besteden aan de systemen met de hoogste verwachting t.a.v. toepasbaarheid in de glastuinbouw, de andere systemen weliswaar mee te nemen in de studie, maar daar niet teveel tijd aan te verliezen. In een eerste aanzet leek dit een bijna onmogelijke vraag, omdat natuurlijk vooraf niet duidelijk is wat wel belangrijk is en wat niet.

Vooraf de verschijning van twee sensorsystemen op de Hortifair van november 2010 bracht hierin verandering. Plotseling werd de toon gezet door wat daar werd gepresenteerd en in de daarna volgende studie en ook tijdens het gebruik in testopstellingen zijn deze verwachtingen bevestigd.

## Conclusies

1. Voor in-line meten op het tuinbouwbedrijf lijkt Capillaire  $\mu$ Elektroforese een oplossing te bieden. Dit mede gezien het prijsniveau en de te verwachten ontwikkelingstijd. De andere genoemde methoden zijn of te duur (LIBS, HPLC), of hebben in eerdere onderzoeksprojecten laten zien niet echt geschikt voor toepassing in de tuinbouwpraktijk te zijn (ISE, ISFET).
2. De CNT als sensorsysteem, samen met een uitleesunit, kan in eerste instantie worden gebruikt als handapparaat om de concentraties op verschillende plekken te testen en te vergelijken met de resultaten van de labmonsters. Gezien de te verwachten ontwikkelingstijd van 1~3 jaar lijkt deze toepassing de beste start voor de CNT sensoren, voordat ze worden gebruikt als online sensor. De tuinder kan langs deze weg kennis maken met het fenomeen ion-meting en onder begeleiding in gebruikersgroepen ervaring uitwisselen. Tijdens de BCO bijeenkomst van WP3 werd geconstateerd dat deze aanpak van belang is. Er kan worden gestart met een handmeetsysteem met een Na sensor en een combinatiesensor om de K/Ca verhouding te bepalen. De Na sensor kan worden ingezet om het niveau van Natrium te checken voordat tot lozing wordt overgegaan. Het systeem voor K/Ca verhouding kan de eerste vorm van terugkoppelen van opname informatie m.b.t. groeistadium en kwaliteit zijn. Mits onder begeleiding, én goed ingebed in beslissingsondersteunende software, kan deze informatie (Na en K/Ca) waardevolle resultaten opleveren.
3. CNT en LIBS lijken beide methoden die geschikt zijn om verder te ontwikkelen als sensor voor online meten, waarbij ze worden ingebouwd in een regelsysteem. De LIBS meettechniek heeft nog een lange weg te gaan voor het zover is om in de tuinbouwpraktijk te worden toegepast. CNT heeft hier duidelijk de voorkeur. De ontwikkelingen rondom LIBS systemen gaan erg snel, maar het is de verwachting dat de benodigde ontwikkelingstijd en de uiteindelijke kostprijs de toepassing van LIBS op een redelijke termijn als online sensor in de weg zullen staan.
4. De ontwikkeling van deze technieken voor andere sectoren in de industrie buiten de glastuinbouw gaan onverminderd door. In het algemeen is het van belang dit te blijven volgen, omdat een spin-off ontwikkeling van de petrochemische industrie, de "war on terror" en de wetgeving op milieu kwaliteit, onverwachte resultaten kan opleveren voor de glastuinbouw. Meeliften op de resultaten van onderzoek (mede) voor andere sectoren is van belang, omdat een alleen gang voor de glastuinbouw onbetaalbaar is.
5. Metingen via een bemestingsadvies laboratorium zijn en blijven belangrijk, die positie moet niet worden ondermijnd.

Vooraf aan de literatuurstudie volgt hier in deze management samenvatting de resulterende tabel, waarin een vergelijkende opsomming van de beschouwde meetsystemen wordt gegeven en een indicatie voor de toepasbaarheid voor de praktijk.

Tabel 1. Overzicht van technieken.

Techniek	Markt Introd. jaren	Prijs X € 1000	Toepassing	In-line Off-line On-line	*Bediening
Segmented flow analysis	nu	>50	lab		H
HPLC	> 3	>40	Lab-praktijk	in	H
Capillaire $\mu$ Electroforese	> 3	>25	Lab-praktijk	in/off	M
Laser Induced Breakdown Spectr.	> 5	>100	Lab-praktijk	in	H
Ion Selective Electrode (ISE)	nu	>15	praktijk	in /on	M
Ion sel. field eff. transistor (Isfet)	??	??	praktijk	on	M
Photo-acoustic Lensing (PAL)	> 5	??	Praktijk	on	T
ISE met Carbon NanoTubes (CNT)	1 - 3	~7	Praktijk	on	T

\* H: HBO; M: MBO; T: teeltchef + ondersteuning toeleverancier.



# 1 Kanttekeningen bij de literatuurstudie

## 1.1 Waarom meet en regelt de tuinder ook alweer?

Meten en Regelen geeft de tuinder de mogelijkheid de kasprocessen naar zijn hand te zetten en ze zo af te stemmen op zijn bedrijfsplan. Ervaring leert, dat het uitzetten van een strategie en het stelselmatig navolgen van die strategie vereist dat het uitvoeren van de bijbehorende handelingen zijn geautomatiseerd. Daarnaast is de automatisering een welkome aanvulling op het ontlasten van de tuinder van veel handmatige acties rondom het beheersen van klimaat-, water- en nutriëntenhuishouding in zijn kas.

Het Hydrionline project (zie Bijlage I) heeft laten zien dat het besturen van de water- en nutriëntentoediening grofweg kan worden opgedeeld in twee hoofdrichtingen:

- Offline / In-line besturen: na handmatige monstername en analyse via een lab (Offline) of eigen meetinstrument (in-line) worden de meetgegevens ingevoerd in het besturingssysteem van de doseerunit. De besturing voert daarna via de doseerunit een correctie uit op het recept van de nutriëntentoediening. Afhankelijk van de tijdsperiode tussen twee monsters is dit op dag, week-, of tweewekelijkse basis.
- De praktische werkbaarheid van de offline besturing wordt dagelijks bewezen in de nu gangbare apparatuur voor water- en nutriëntdoserend in de praktijk van de glastuinbouw.
- De methode van in-line besturen doseert in samenspraak met ondersteunende modellen water en nutriënten op basis van metingen die dagelijks handmatig op het bedrijf worden uitgevoerd. De werkbaarheid van deze methode is in het tweede project Hydrionline (Hydrionline II) via een “proof of principle” aangetoond.
- Online regelen: sensoren voor ion concentratie zijn permanent opgenomen in het stromingscircuit voor aanvoer en retour van nutriënten en water van een aantal planten in een meetgoot (=on-line). Het verschil tussen aanvoer en retour (= de opname door de plant) wordt even vaak gemeten als nodig is om het dynamisch gedrag van dit verschil in de orde grootte van minuten tot uren te kunnen vastleggen en volgen. Deze meetwaarden, en het dynamisch gedrag ervan in de tijd, worden gebruikt om de aanvoer momentaan te regelen, zodat de opname voldoet aan de eisen van bijvoorbeeld een groeimodel (plant-substraatmodel) en de drainconcentratie aan een lozingsmodel. De praktische haalbaarheid werd in het derde Hydrionline project (Hydrionline III) aangetoond voor een z.g. Basis Regelsysteem, en een z.g. Optimal Controlled Regelsysteem.

### Eisen te stellen aan het meetsysteem

De eisen, die moeten worden gesteld aan een sensor c.q. meetsysteem voor het meten van de ion concentratie in water, hangen sterk samen met de hierboven genoemde tweedeling.

In geval van een offline bestuurd systeem kan het meetsysteem bestaan uit het verzenden van monsters naar een laboratorium. Daar een dergelijk laboratorium de kosten verdeeld over zeer veel gebruikers, kan hier worden gekozen voor nauwkeurige en vaak ook dure instrumenten. Het lab richt zich op het efficiënt en nauwkeurig afhandelen van veel analyse aanvragen, zodat op korte tijd na ontvangst van het monster een correct meetresultaat aan de tuinder kan worden doorgegeven.

Bij een groot tuinbouwbedrijf kan één analyzer/meetsysteem centraal worden opgesteld om te worden gebruikt voor het dagelijks handmatig inbrengen van monsters van diverse monsterlocaties in het gewas, waarbij de meetuitkomst wordt doorgegeven aan de regelaar (=in-line). Dus: één meetopstelling bediend in dit geval een aantal geregelde systemen met meetinformatie en dus mag dat meetsysteem redelijk wat kosten, maar moet wel ingericht zijn op handmatige bediening door een teeltchef of speciale operator (nutriënten-“kok”). Toch zal ook bij deze methode van meten ook blijvend moeten worden gecheckt door controle metingen via een analyse door een lab.

Bij een online systeem is de sensor ingebouwd in het regelcircuit van de toediening, er komt dus geen bedienend personeel bij voor. Enigszins vergelijkbaar met bijvoorbeeld de EC en pH sensoren die ook in de huidige apparatuur al zijn ingebouwd. Kalibratie zal automatisch gebeuren. IJken en controle zijn wel nodig, maar zal naar verwacht mag worden, net als de andere sensoren in een kas, gaan vallen onder het onder een onderhoudscontract van de toeleverancier. In de online situatie wordt de informatie meestal wel vaker verzameld (orde van grootte: kwartier tot enkele uren) in vergelijking met de in-line/offline situatie (dagen/weeken). Een online systeem resulteert dan in een sensor per besturingsplaats. Ofwel: per tuinbouwbedrijf komen meerdere sensoren voor; het zou zelfs neer kunnen komen op één sensor per kraanvak, maar in ieder geval per ingesteld recept.

## **De besturing**

Met behulp van bovengenoemde methoden van offline-, in-line- en online meten ontstaat in samenhang met de dynamica van doseer+teeltsysteem en de dynamica van de regelaar een goed geregeld systeem voor de nutriënten in overeenstemming met enkele onderzoekprojecten (Closys en Hydrionline):

1. met terugkoppeling via handmatig ingeven van de onspecifieke data (offline/in-line)
2. of via een direct gekoppelde sensor (online),

De technologie achter een sensor/meetsysteem per kraanvak/recept is van een andere orde dan bij de offline/in-line situatie. De prijs van een online sensor zal lager moeten zijn omdat anders door het grote aantal sensoren een onbetaalbare situatie ontstaat. De meetnauwkeurigheid kan hier in dezelfde orde liggen als de nauwkeurigheid van toedienen via de doseerunits. Dit is meestal een orde lager dan wordt verwacht van een laboratorium. Het is van belang aan te geven wat de ruimte in onnauwkeurigheid is voor een meetsysteem om nog acceptabel te zijn voor gebruik in een dergelijk specifiek geval.

De tuinder zal streven naar het beheersbaar houden van de kosten. Het verschil tussen de kosten van een sensor/meetsysteem en de extra opbrengst die het veroorzaakt zal bepalend zijn hoe het systeem wordt ingezet en welk systeem van besturen er ontstaat: offline, in-line dan wel online.

Bepalende factoren bij de aanschaf door een tuinder zijn dan:

- De prijs van het sensor/meetsysteem
- Mogelijke meer-productie (of minder productieverlies door fouten in de toediening van water en nutriënten).
- Kostenbesparing (voorkomen van boetes, minder spui, schonere spui, reductie in gebruik van water en van meststoffen).

Voor een goede rangschikking naar mate van geschiktheid voor de glastuinbouw zal als eerste de prestatie van het sensor/meetsysteem moeten worden gedefinieerd voor hierboven genoemde twee manieren van toepassen.

## **1.2 Enkele rekenvoorbeelden**

Voordat wordt overgegaan op de toelichting op de literatuursearch, is het van belang voor het bepalen van de breedte van het zoekveld, wat de prestatie van het meetsysteem moet zijn. De prestatie wordt hier bepaald door de verhouding tussen:

- de kwaliteit van de meting,
- wat kost het de tuinder,
- de geschiktheid om op het tuinbouwbedrijf te worden toegepast
- hoe groot is de mogelijke markt voor deze instrumenten in- en buiten Nederland.

Om in deze punten enig inzicht te krijgen, zijn hierna enkele rekenvoorbeelden gegeven met fictieve maar toch realistisch aangenomen getallen. De voorbeelden zijn ook bedoeld om een gevoel voor de onderlinge verhoudingen te krijgen.

### Rekenvoorbeeld t.a.v. kwaliteit van de meting

De kwaliteit van een totale dosering kan worden uitgedrukt als de totale fout die gemaakt wordt (Ftot). Dit kan worden opgebouwd als fout van het doseersysteem (Fdoseer) + fout van de elektronica van het meetsysteem (Felek)+ fout gemaakt door de ion sensor (Fsensor).

$$F_{tot} = F_{doseer} + F_{elek} + F_{sensor}$$

In discussies met een toeleverancier kwam naar voren dat de kwaliteit van de meting in dezelfde orde van grootte zou mogen liggen als de (on)nauwkeurigheid die de tuinder mag verwachten van de toedieningsapparatuur voor water en nutriënten (pompen, kleppen, passend zijn van het schema t.o.v. de gewenste waarde). Er werd hier in de discussie aangenomen dat de totale fout in de realisatie van de dosering van water en nutriënten moet voldoen aan een eis van:

$F_{tot} \leq (+ \text{ of } -) 10\%$  van de berekende toediening.

Als er wordt van wordt uitgegaan dat de kwaliteit van de dosering op zich zelf kan voldoen aan:

$F_{doseer} \leq (+ \text{ of } -) 5\%$  van de verwachte waarde,

dan zal de kwaliteit van de meting moeten voldoen aan:

$$(F_{elek} \text{ en } F_{sensor}) \leq (+ \text{ of } -) (10^2 - 5^2)^{1/2} = (+ \text{ of } -) 8.6\%$$

Als aan een meetinstrument een monster van 10 mMol wordt aangeboden, dan moet volgens deze regel de meetuitkomst tenminste liggen tussen de grenzen:

$$9,1 \leq \text{meetwaarde} \leq 10,9 \text{ mMol},$$

om nog als voldoende nauwkeurig te worden geaccepteerd.

Met betrekking tot de genoemde methoden van meten (in-line, offline) kan het volgende worden opgemerkt:

- De offline laboratoria voldoen ruimschoots aan deze eis.
- In-line meetapparatuur op de tuin, waaraan door een teeltchef of water&nutriënten "Kok" als "operator" een monster wordt ingevoerd, kan ook aan deze eis voldoen mits de operator van voldoende kwaliteit (=opleiding of ervaring) is

Voor de online sensoren geldt dat de elektronische signaalverwerking achter de sensor een onnauwkeurigheid vertoont die in het algemeen kleiner is dan (+ of -) 5%.

Voor de ion specifieke analyse techniek van de sensor blijft dan de volgende ruimte over in (on)nauwkeurigheid:

$$F_{sensor} \leq (+ \text{ of } -) (8,6^2 - 5^2)^{1/2} = (+ \text{ of } -) 7.1\%.$$

De meetmethoden uit de literatuursearch moeten voldoen aan deze eisen van nauwkeurigheid, om geschikt zijn voor online meten.

### Rekenvoorbeeld t.a.v. prijs van de meettechniek

De prijs van meetsystemen moet overeenkomen met datgene wat in de tuinbouw haalbaar is. Er wordt uitgegaan van een case waarbij de kosten van aanschaf van standaard doseerapparatuur €50.000 - €60.000 is. Een bijbehorende meetunit voor een totale voedingsbesturing in een kas (sensoren, meetsoftware, besturingssoftware, modelsoftware) mag dan niet meer zijn dan €25.000 - €30.000. Dit geldt natuurlijk zowel voor het online voorbeeld als het offline/in-line voorbeeld.

Voor de offline situatie geldt dat de analysekosten van een monster worden bepaald door de kosten die het lab daarin doorberekent. Snelheid van doorgegeven van de informatie en (on)nauwkeurigheid van de analyse bepalen de bruikbaarheid

in de besturing, maar ook de prijs die het per monsteranalyse moet kosten. De aanschafprijs van de analyse apparatuur op een monsteranalyse laboratorium wordt, naast nauwkeurigheid, bepaald door meerdere factoren, zoals geschiktheid voor verwerking van veel monsters/tijdseenheid, voldoen aan de eisen die aan labs worden gesteld (onderlinge kwaliteitsvergelijking), eisen te stellen aan bedienend personeel

In de in-line situatie wordt de kostprijs bepaald door prijs/(kwaliteit) van de analyse apparatuur verhoogd met de kosten van de bediening, omdat de meting in het in-line geval wordt uitgevoerd op het tuinbouwbedrijf. Dit brengt extra eisen t.a.v. hanteerbaarheid en gebruikersgemak met zich mee. Ook zijn de omstandigheden voor apparatuur en bedienend personeel op een tuinbouwbedrijf niet vergelijkbaar met de omstandigheden op een lab.

In een online voorbeeld waarbij sensoren zijn ingebouwd in een regelinstallatie, zou de hardware van het analyzer ~ €10.000 kunnen kosten. Voor sensoren en aansluitingen blijft dan €15.000.- €20.000 over. Indien de kas dan 10 tot 15 meetlocaties omvat, mag de prijs van een in te bouwen online sensorsysteem €1000 - €1.500 niet te boven gaan.

Deze inzichten veranderen naar mate de oplossing via meten voor de tuinder meer oplevert: hetzij aan de kant van de besparing van kosten, hetzij aan de kant van de verhoging van opbrengst (of ook voorkomen van productieverlies).

De tuinder zal meer over hebben voor een geschikte en betrouwbare methode van meten, als hem dat duidelijke voordelen oplevert.

### **Hanteerbaarheid op een tuinbouwbedrijf**

Naast (on)nauwkeurigheid en prijs is de hanteerbaarheid op een tuinbouwbedrijf van belang om vast te stellen of de bediening en de storingsgevoeligheid acceptabel zijn voor tuinbouwomstandigheden.

Dit wordt bepaald door:

- Bedieningsgemak: Voor de apparatuur in de in-line situaties stelt dit eisen aan de kwaliteit van het bedienend personeel. Een teeltchef, of speciale operator voor de hardware van de nutriëntenkeuken, moet van voldoende kwaliteit zijn om de analyseapparatuur te bedienen. Alleen zo kan blijvend worden voldaan aan de eis t.a.v. (on)nauwkeurigheid. Hierbij moet worden gedacht aan MBO laborant (kwaliteit/ervaring).
- Storingsgevoeligheid: Vooral in de situatie van onbeheerd toepassen van ingebouwde sensoren in een online regeling is storingsgevoeligheid een belangrijk criterium. Ongeacht de kwaliteit van de sensor zelf, is bij ISE, Isfet en CNT sensoren de storingsgevoeligheid van vooral de referentiesensor een grote bron van problemen (Albury *et al.* 1984). Pas als hier een goede solid state referentiesensor is gevonden, kan de sensor echt storingsvrij worden gebruikt. Daarnaast vertonen de genoemde sensoren zelf ook een hoge gevoeligheid voor stoorsignalen, wat hoge eisen stelt aan de elektronica achter de sensor.

### **Beschermde teelten: arealen en markt**

De prijs en de kwaliteit van een systeem is afhankelijk van de marktverwachting die de producent van het systeem heeft. Het uitwerken van een marktverwachting voor ionsensoren is alleen te maken als er enig inzicht bestaat in het areaal dat wordt ingezet voor beschermde teelten.

Natuurlijk is er ook een markt buiten de directe glastuinbouw, te denken hierbij aan de mestboekhouding in de veehouderij, de algenteelt, de drinkwatervoorziening, bewaking oppervlaktewater en sommige industrieën die afvalwater lozen met hoge ion concentraties. Echter voor de eenvoud wordt hier toch vooral uitgegaan van het specifieke marktpotentieel in de glastuinbouw, de inschattingen zijn hier al moeilijk genoeg.

De landen waar de teelt los van de ondergrond intensief wordt bedreven, én waar hoge bevolkingsdichtheid heerst met hoge eisen aan de milieubescherming, zijn in grote mate kandidaten voor toepassing van deze technieken. Ook in gebieden met een groot tekort aan water is een bewaking van de inzet en hergebruik van water van belang en kunnen deze sensoren goede dienst bewijzen.

Kandidaten voor dit marktpotentieel zijn dan: West Europa, Middellandse Zee gebied inclusief Turkije, Japan, urbane gebieden in China, Korea, urbane gebieden in Noord Amerika, Mexico, enkele niche gebieden in Midden Oosten (Zie Bijlage II)

Hierbij geldt dat in doorsnee niet meer dan 5% van het areaal tot de potentiële markt voor ion specifiek meten en regelen moet worden ingeschat. Op korte termijn (<5 jaar) misschien zelfs maar de helft hiervan.

Daarnaast geldt in het online geval, dat per ha kasteeltoppervlak enkele ionsensorsystemen (2 à 3) nodig zijn. In het in-line geval is bij de bedrijven groter dan 10ha een analyzer nodig per ~10 ha.

In Bijlage II wordt een overzicht gegeven van de arealen glastuinbouw, met vooral de nadruk op de teelt los van de ondergrond.

## 1.3 Workshop met tuinders

Op 16 november is er een arenasessie gehouden bij GreenQ Improvement Centre. Deze middag werd georganiseerd vanuit het project Samenwerken aan Vaardigheden met LTO-Groeiservice. In deze arenasessie stond het onspecifiek meten van de bemestingselementen centraal. Vooral groente- en (pot)orchideetelers waren aanwezig. Wageningen UR Glastuinbouw gaf een terugblik over wat er in het verleden al is gedaan aan onderzoek naar meetsystemen die de voedingsionen apart kunnen meten. Bij de beschreven projecten was de doelstelling het realiseren van een continue meting van de macro nutriënten, waarmee nutriëntengift kan worden ingesteld of waarop zelfs rechtstreeks geregeld kan worden. Twee “praktijkrijpe” meters werden op de bijeenkomst gepresenteerd: De CleanGrow sensor en de Capilix meetopstelling. In een presentatie werd ingegaan op de vraag wat je met de meetwaarden in de praktijk kunt, m.a.w. welke meerwaarde hebben deze metingen voor de teler.

In deze brainstorm kwam naar voren dat er in de groenteteelt steeds vaker wordt gemeten via het insturen van monsters van aanvoer- en retourwater naar het laboratorium en dat daar ook een toename te zien is van het aantal gewasmonsters. Ook de retail neemt in de groenteteelt steeds vaker een monster van de vruchten.

In de Phalaenopsis teelt is er een toenemende aandacht voor het meten van de EC en de ion concentraties in gietwater. Daar dit voor deze tuinders een nieuw gebied van aandacht is werd hier vrij intensief over gediscussieerd.

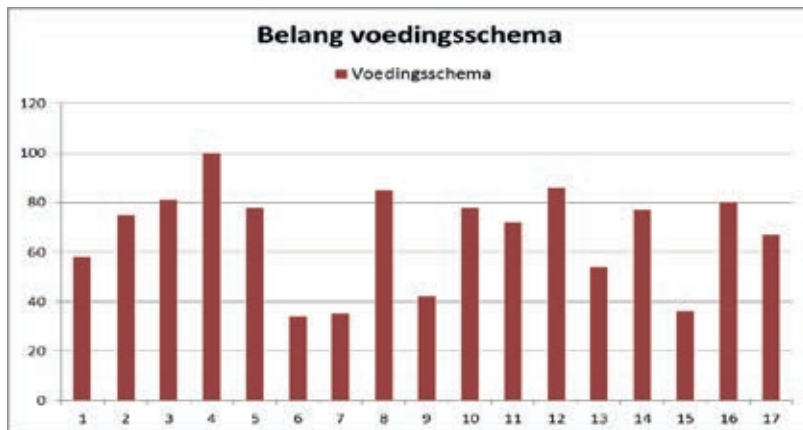
Een quickscan van de aanwezige opvattingen leverde een beeld als in Bijlage 4 en Figuur 1a-d getoond. Steeds blijkt per teler heel gedifferentieerd geoordeeld te worden. Natrium is bijvoorbeeld een groot probleem bij teler 2 en 24 maar speelt geen rol voor telers 6 en 7.

In de samenvatting van de discussie werd het volgende gesteld:

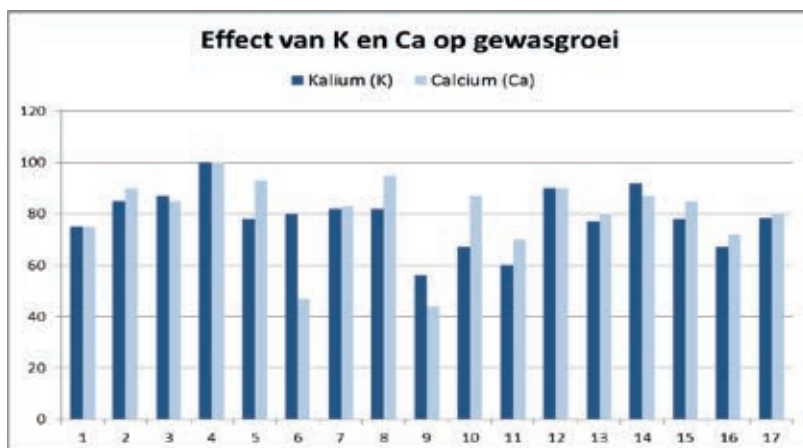
- 1) Twee richtingen in de meettechniek
  - a) Een meetmethode met bijbehorende apparatuur (Capilix) gericht op offline meten.  
De methode leent zich om op een groot bedrijf (>5 ha) als centraal meetsysteem te functioneren voor het meten van monsters die per dag of per twee dagen worden getrokken. Bij de opstart van de dienstverlening kan het instrument ook in een auto worden geplaatst om zo als mobiel lab op de tuinbouwbedrijven metingen aan monsters uit te voeren. De concentratie van alle ionen kunnen met deze methode worden gemeten.
  - b) Een draagbaar meetinstrument (Cleangrow) dat is uitgerust met een pen-vormige sensordrager, die in staat is zes ionen te meten (Kalium, Calcium, Magnesium, Natrium, Nitraat, Ammonium). De meetwaarden zijn op een display uit te lezen. De sensor drager kan ook worden uitgerust voor het meten van één enkel ion.
- 2) Na een intensieve discussie kwam naar voren dat het meten van alle ionen (micro en macro nutriënten) belangrijk is, met nadruk op in ieder geval de macro nutriënten. Daarnaast werd aangegeven dat in een eerste aanzet het meten van Na, K, Ca en NO<sub>3</sub> van belang is.
- 3) Er is een duidelijk verschil in de behoefte aan meettechnieken:
  - a) Het kunnen voldoen aan de regelgeving vanuit de nationale en Europese overheden
  - b) Vergaren van meer kennis over het groeiproces en daaraan gekoppeld besturen van de toediening van water en nutriënten
  - c) Volledig automatisch regelen van de nutriënten toediening



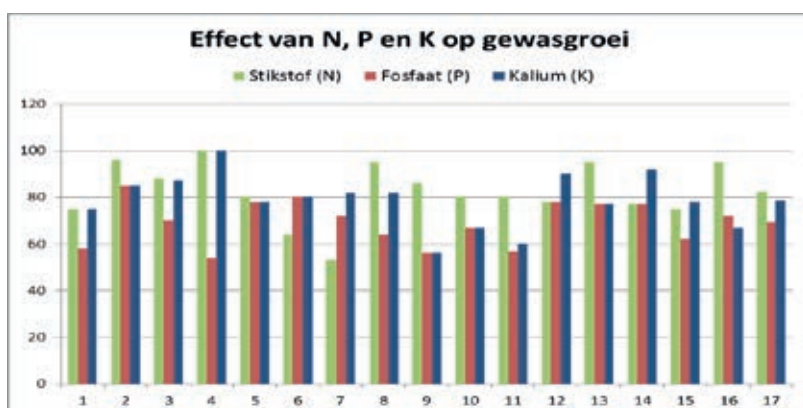
A



B



C



D

Figuur 1 A-D. Grafische representatie van de inschatting van het belang van een factor door 17 verschillende telers (zie tabellen van Bijlage 4). A) Belang van Natrium gehalte in het uitgangswater. B) Belang van het voedingsschema voor de groei. C) Effect van kalium en calcium op de gewasgroei. D) Effect van N, P en K op gewasgroei.

Metten met als doel kennisvergaring zal een belangrijke drijfveer moeten zijn voor aanschaf (van nu tot 5 jaar), om uiteindelijk uit te groeien naar een volledige automatisch systeem voor meten, regelen en besturen. Dit wordt als een acceptabel einddoel gezien (5 tot 10 jaar).

- 4) Naast betrouwbare meettechniek is er behoefte aan ondersteuning en dienstverlening bij de verwerking van de meetdata naar het begrijpen van de plantprocessen, die kennelijk bezig zijn plaats te vinden, en zo mogelijk naar advies hoe daarna in te grijpen op de besturing.
- 5) Als door het meten uiteindelijk kosten worden bespaard is dat niet onbelangrijk, maar de belangrijkste drijfveer voor inzetten van deze instrumenten is vooral de winst die is te behalen uit verbetering van productie of kwaliteit.
- 6) De instrumenten moeten betrouwbaar zijn en werkbaar in de praktijk van de tuinbouw. De tuinder heeft niet als wens een chemisch analist te moeten worden.

Als eindconclusie van deze arena workshop kwam naar voren dat de praktijk veel kan leren als er kan worden beschikt over informatie m.b.t. de daadwerkelijke concentraties van de afzonderlijke meststoffen in aanvoer- en retourwater. De deelnemers aan de workshop vinden het om die reden wenselijk dat de 2 meters meer in praktijksituaties onderzocht worden, in combinatie met demonstratie- en praktijkproeven. Verschillende van de aanwezige telers zijn bereid om deze proeven te begeleiden in een begeleidende studiegroep.

## 1.4 Telers draagvlak

### Enquête 10 grootste tomatentelers.

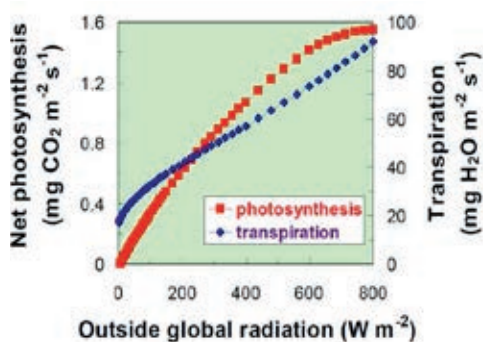
DLV Plant heeft een enquête gehouden onder vruchtgroentetelers naar de behoefte van verdieping van kennis over nutriëntenbehoefte van het gewas. Er was een positieve respons van de 10 grootste tomatentelers in Nederland. Ze gaven aan graag betrokken willen zijn de ontwikkelingen op dit terrein. Verschillende telers van deze groep waren bereid aan een project mee te werken. Het zwaartepunt zal moeten liggen op het leren werken met de nieuwe gegevens en het bedrijfsspecifiek (inclusief invloed van cultivar, belichting, substraat) maken van de regelingen.

De DLV Plant enquête liet zeer grote verschillen in samenstelling van voedingsoplossingen zien tussen de respondenten. Dat geeft de indruk dat ofwel de marges heel groot zijn, ofwel dat men niet weet hoe te sturen omdat de echte optima niet bekend zijn. In het eerste geval zou het betekenen dat spui omwille van onbalans in nutriënten nutteloos is; in het tweede geval is het nodig om de optimale sturing te leren kennen. Meting van nutriëntenopname door het gewas is dus gewenst, plus verkrijgen van inzicht wat nodig is en hoe opname beïnvloed kan worden.

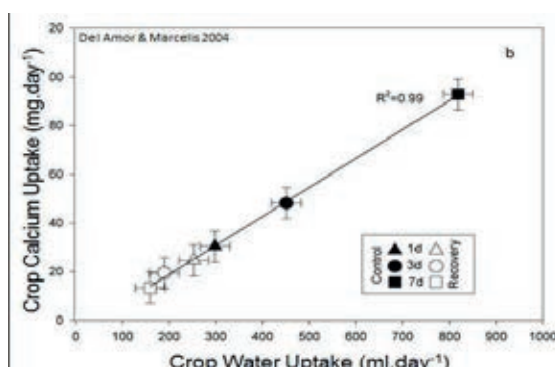
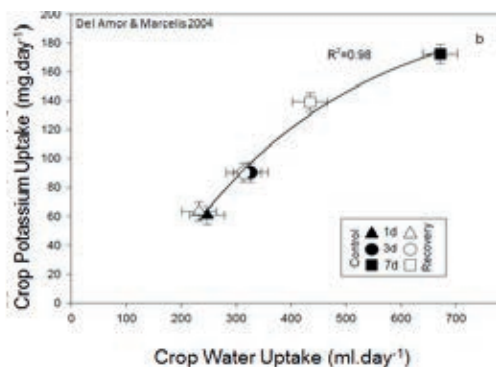
### Positie van het onderzoek

Er is maar weinig onderzoek dat aanleiding geeft te denken dat ion specifiek sturen van de voedingsoplossing bijdraagt aan een beter teeltresultaat. Een paar aanwijzingen dat het toch nuttig kan zijn hier aandacht aan te besteden zijn:

- Het verschil in toename van de verdamping en toename van de droge stof productie met de straling op het gewas (Figuur 2A.).
- De invloed van een mild nitraat tekort op de generatieve groei als stuurmiddel van de generatieve / vegetatieve balans (Figuur 2B.).
- Het verschil in opname van kalium en calcium bij verschillende niveaus van verdamping / straling (Figuur 2C. en 2D.).
- Regulatie van de pH door het effect van ammoniumgift te regelen op toegevoerde hoeveelheid in mol/m<sup>2</sup>.d-1.
- Beperken van de uitstoot van nitraat, fosfaat en gewasbeschermingsmiddelen door strategieën toe te passen voor maximale uitputting door het gewas voor spuumomenten.



N-dose	Plant	Fruit	Ratio
%	g DW	g DW	%
60%	176	74	42
80%	195	75	38
100%	216	67	31
12 mM.L <sup>-1</sup>	221	70	32



Figuur 2 A-D. Voordelen te behalen door het toepassen van ion specifieke metingen. A) Voeding opname en wateropname bij toenemende straling apart sturen. B) Door -tijdelijk- minder aanbod van stikstof dan nodig voor ongeremde groei kan de plant generatiever gestuurd worden. C) De kalium toevoer en de watertoevoer apart regelen. D) De calciumopname koppelen met de wateropname (Marcelis e.a., 2005 en 2003).

### Concluderend

Een beperkt aantal telers is geïnteresseerd in sturen met voeding. De meeste telers weten onvoldoende over het effect van de losse ionen, om na te kunnen denken over sturen anders dan op EC en substraatvochtgehalte. De meeste geïnteresseerde telers telen tomaten en trostomaten. Bij deze teelten wordt al veel aandacht besteed aan het sturen van het matwater en mat-EC.

Om ion specifiek te sturen hebben telers veel nieuwe kennis nodig. Het onderzoek zal die kennis in verwerkbare eenheden moeten aanbieden aan bedrijfsvoorlichters en telers.

Om ion specifiek te sturen is software nodig die de bestaande metingen omzet in grafieken waarop gestuurd kan worden. Onderzoek en klimaatcomputerleveranciers zullen die software moeten aanbieden.

Om ion specifiek te sturen is hardware nodig die regelen mogelijk maakt, te weten ion specifiek meters en een aansturing van de voedingsunit vanuit de klimaatcomputer. Dit is een taak voor onderzoek, klimaatcomputer leveranciers en meststofleveranciers.

Om blijvende belangstelling voor ion specifiek sturen te krijgen moet proefondervindelijk worden aangetoond dat de gewasgroei toeneemt door ion specifiek sturen.



## 2 Kansrijke meetmethoden in de literatuur

In de literatuur is een groot aantal meetmethoden, sensoren en systemen te vinden die zouden kunnen worden ingezet voor het bepalen van de concentratie van ionen die voorkomen in de aanvoer en de retour van voedingswater in de glastuinbouw. Het betreft vooral review artikelen, maar ook artikelen m.b.t. specifieke meetmethoden, PhD theses en artikelen met een meer algemene strekking.

De meetmethoden die daarbij aan de orde komen;

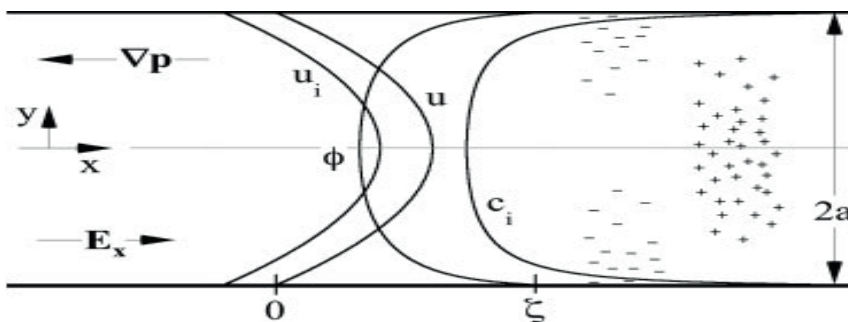
- Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)
- Capacitieve  $\mu$ Electroforese chromatografie (C $\mu$ E)
- Ion specific electrodes (ISE)
- Ion specific field effect transistors (ISFET en HOSFET)
- Photo acoustic lensing (PAL)
- High performance liquid chromatography (HPLC)
- Electro-chemische biosensoren (ECB)
- Sensoren gebaseerd op ISE; CarbonNanoTubes verbinden membraan en aftastpen (CNT)
- Image Optodes (IO)
- Inductively Coupled Plasma (ICP)

Om te voldoen aan de wens van de BCO de aandacht toch vooral te richten op de sensoren die voor de tuinbouw van direct belang kunnen zijn, is er voor gekozen de literatuur rond de C $\mu$ E sensoren, de ISE sensoren en de toegevoegde waarde van CNT aan ISE sensoren in dit hoofdstuk nader toe te lichten. De literatuur rondom aantal geschikt geachte sensoren is te vinden in abstracts, uittreksels of samenvattingen in Bijlage I.

### 2.1 Capillaire $\mu$ -Elektroforese Chromatografie

#### Beknopte werking:

Beknopte werking: Capillaire  $\mu$ -Elektroforese zorgt ervoor dat geladen deeltjes in een vloeistofstroom in een capillair kanaal of buis van elkaar worden gescheiden (Griffiths *et al.* 2010). De drager vloeistof (of ook eluent) stroomt laminair (= zonder turbulenties) door het kanaal onder invloed van een hoge hydraulische druk of hoge elektrische spanning of beiden tegelijk (Figuur 4. en Figuur 3.). De stroomsnelheid van de laminaire vloeistof-deelstromen neemt af in de richting van de wand in het kanaal, aan de wand is de snelheid laag t.o.v. het midden van het kanaal.



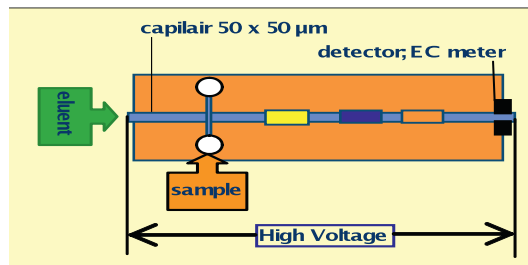
Figuur 4. Schema van een dunne buis ( $50 \mu\text{m}$  diameter) toont de elektrische spanning  $E_x$ , deeltjes concentratie  $c_i$ , en de bijbehorende snelheidsprofielen  $u_i$ . De snelheid van vloeistof en deeltjes hangen af van zowel het drukverschil, en de elektrische spanning  $E_x$ . (uit: Griffiths *et al.* 2010).

Onder invloed van een elektrische spanning loodrecht op de stroomrichting vindt een specifieke elektroforese-diffusie plaats. Dit veroorzaakt een scheiding en verdeling van deeltjes in de vloeistof over de dwarsdoorsnede van het kanaal. Door de scheiding van de deeltjes over de dwarsrichting van het kanaal en de afnemende laminaire snelheid over de dwarsrichting van het kanaal, zal tijdens het transport een scheiding over de lengterichting van het kanaal ontstaan tussen de geladen deeltjes (ionen) in de vloeistof.

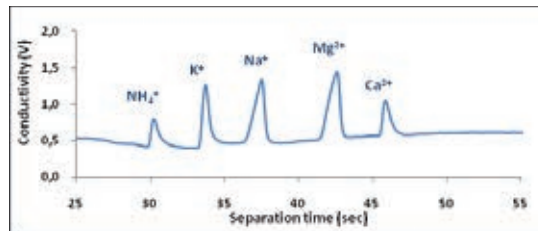
Indien het potentiaal dwars op de capillaire buis van buitenaf wordt aangebracht, wordt deze techniek EFFF (=Electric Field Flow Fractination) genoemd. Het wordt Autogene (= door het kanaal zelf veroorzaakt) Electric Field Flow Fractination (AEFFF) genoemd, indien de potentiaal van binnen uit ontstaat tussen de wand van het capillaire kanaal en de vloeistof.

Indien de deeltjes metaalionen betreffen, opgesloten in een klein sample in de dragervloeistof (eluent) in het capillaire kanaal, en ter grootte van de inhoud van het kruispunt van eluent en sampleflow (Figuur 3a), zal dit plukje sample (50x50x50  $\mu\text{m}$ ) uiteen getrokken worden in deelsamples van specifieke ionen in de laminaire lagen en door de verschillende stroomsnelheden in de laminaire lagen worden verdeeld over de lengterichting van het kanaal. Aan het eind van het kanaal kan een geleidbaarheidsdetector de variatie in geleidbaarheid van de vloeistof waarnemen als de - inmiddels gescheiden en op lading gesorteerde - ionen de detector passeren (Figuur 3b). Een schematische voorstelling van zowel het eluent- en het sample kanaal is gegeven in Figuur 3c en een Foto van een werkelijke opstelling in Figuur 3d.

- a). Op het kruispunt van de capillairen voor sample en eluent ontstaat een sample plug van 50 x 50  $\mu\text{m}$  die in het eluent kanaal op basis van lading van de deeltjes in de sample uit elkaar wordt getrokken.



- b). Signalen gemeten door de EC detector. (Foto Firma Capilix: [www.capilix.com](http://www.capilix.com)).



- c). Schematische voorstelling van de drager met ingangen voor de capillairen voor eluent (2+4), voor sample (1+3) en de aansluiting voor de EC detector (rood). (Foto Firma Capilix: [www.capilix.com](http://www.capilix.com))



- d). Realistische voorstelling van de drager ( $\pm 6 \times 1.5 \text{ cm}$ ) met bijbehorende kanalen. Daarnaast een industriële uitvoering van het meetstelsel (Foto Firma Capilix: [www.capilix.com](http://www.capilix.com))



Figuur 3. Voorbeeld van een capillaire  $\mu$ -Elektroforese meetopstelling ([www.capilix.com](http://www.capilix.com)).

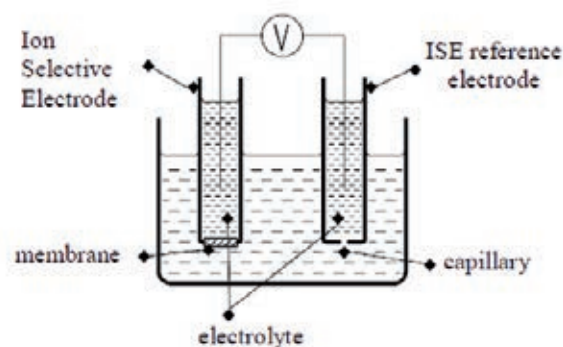
## 2.2 De klassieke passieve ISE sensor

Een membraan in de sensortip van een ISE sensor scheidt in de klassieke passieve ISE sensor het te bemeten vloeistof monster van een inwendige elektrolyt in de sensor (Albery *et al.* 1986). Het scheidende membraan is meestal gevoelig voor enkele specifieke ionen, maar het meest gevoelig voor één specifiek ion. De signaal spanning ontstaat tussen twee elektroden (Figuur 5.).

Eén electrode is daarbij in contact met het membraan via de inwendige elektrolyt.

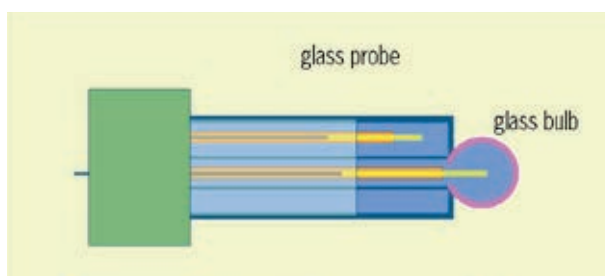
De tweede electrode doet dienst als referentie electrode en staat via een referentie-elektrolyt en een kleine capillaire opening, vaak afgesloten met een poreuze stop, in direct contact met de te meten vloeistof (Figuur 5.). Veel voorkomende referentie elektrodes zijn de SCE (Saturated Calomel Electrode) en de Ag/AgCl electrode (Guth *et al.* 2009).

De spanning tussen de membraan-electrode en de referentie-electrode wordt gemeten en is een maat voor de concentratie van het ion waar het membraan het meest gevoelig voor is.



Figuur 5. Basis principe van een Ion Selectieve Electrode (ISE).

Commercieel beschikbare ISE sensoren bestaan meestal uit een tweetal gecombineerde elektroden. Beide elektroden (referentie en ion gevoelige electrode) zijn dan samen aangebracht in één stevige sensorbehuizing. Figuur 6. toont een dergelijk gecombineerde sensor als glaselektrode. Het glas van de het bolletje vooraan de sensor tip doet hier dienst als het ongevoelige membraan.



Figuur 6. Electroden gecombineerd in één behuizing.

De kwaliteit van het membraan bepaald grotendeels de kwaliteit van de sensor. Enkele veelgebruikte typen zijn: vaste membranen (silverhalogenide, fluoride, silicate); vloeibare organische elektrolyte membranen, plastische polymeer membranen (Gallardo *et al.* 2003; Faridbod *et al.* 2008). Het membraan bevat liganden.

Guth, Gerlach, Decker, Oelbner & Vonau (2009), geven een goede review over de invloed van de referentie electrode op de kwaliteit van de meting. Ze constateren dat er in het verleden wel erg veel onderzoek is verricht naar de solid state ion-specifieke sensor zelf, maar dat pas recent de solid state referentie electrode enige vooruitgang boekt. Hun stelling is, dat als ook de referentie sensor volledig solid state en betrouwbaar is, pas dan de combinatie ISE/Referentie als elektrode paar volledig benut kan worden. Zij constateren dat er tot nu toe nog geen solid state referentiesensor is gevonden die in

kwaliteit vergelijkbaar is met de conventionele (vloeistof of gel gevulde) referentie elektroden, en dat het onderzoek ernaar nog in de kinderschoenen staat.

Privett, Shin & Schoenfish geven in hun review (2010) aan dat zij al wel enige vooruitgang zien op het onderwerp van de solid state referentie electrode. Zij noemen deposities van polypyrrole op een indium-tin oxide (ITO) oppervlak gevolgd door neerslaan van een Nafion dunne film (dat laatste staat bekend om zijn goede geleidbaarheid voor kationen en onderdrukking van geleiding van anionen en elektronen). Het is de kunst om materiaal voor een referentie electrode te ontwikkelen dat, in contact met een vloeistof met complexe ionensamenstelling, voor alle ionen dezelfde referentiewerking vertoont.

## 2.3 De Carbon NanoTube verrijkte ISE sensor

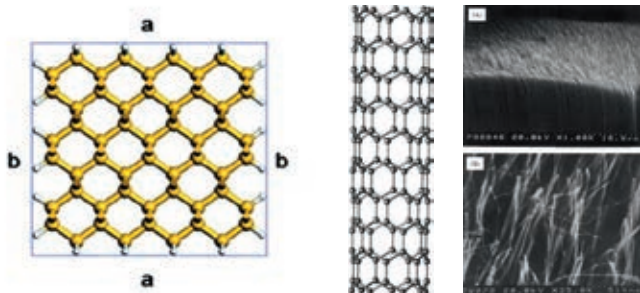
De Carbon Nano Tube sensor van de firma CleanGrow bouwt voort op de ISE sensoren met ion gevoelige membranen.

De literatuur deelt het gebied van CNT sensoren op in twee grote klassen: i) passieve sensoren, waarbij een aftastpen bedekt met single wall nanotubes (SWNT) of met graphene contact maakt met een membraan. ii) actieve CNT sensoren, waarbij de CNT zijn aangebracht op de gate van een FET (Field Effect Transistor) of de CNT zelf als actieve element in de vorm van een transistor wordt gebruikt.

Met de intrede van Carbon Nano Tubes in elektrochemische sensoren wordt gewerkt aan de oplossing van een aantal problemen, die te maken hebben met de aanwezigheid van een intern elektrolyt, vooral nieuwe mogelijkheden voor complete solid state uitvoering.

In hun zeer uitgebreide review (350 referenties) van Single Wall NanoTubes (SWNT), gaan Cao en Rogers (2009) in op toepassingen, kansen en tekortkomingen. De elektronische eigenschappen van SWNT's, die in geheel bestaan uit één laag koolstof atomen, reageren erg gevoelig op het aangaan van bindingen. Veranderingen kunnen worden waargenomen via weerstand-, transistor- of capaciteit structuren in de SWNT. Welke vorm van structuur de SWNT aanneemt (resistor, transistor, capacitor) hangt af van de vorm en de eigenschappen van de SWNTs in verbinding met de onderliggende drager. Deze structuren kunnen als zodanig worden opgenomen in elektronische schakelingen voor specifieke waarnemingen aan een groot aantal moleculen in gassen of opgelost in vloeistoffen. Gallardo *et al.* (2003) geven een goed overzicht van de ontwikkelingen rondom de membranen zoals die worden toegepast bij elektrochemische sensoren, met hands-on informatie over de constructie van het membraan op de sensor. Ze geven bovendien een goed inzicht in een procedure met een Artificial Neural Network voor het verbeteren van het signaal van een specifieke ion sensor voor kruisgevoeligheid met andere ionen die aanwezig zijn in het monster.

CNT sensoren kunnen worden toegepast als transistor, of als bijzonder goede geleider in elektrische contacten. CNT en SWNT zijn chemisch inert, d.w.z. ze worden zelf niet gemakkelijk aangetast door agressieve gassen of vloeistoffen. Toch zijn ze erg gevoelig voor geabsorbeerde deeltjes in hun structuur, wat ze heel erg goed bruikbaar maakt in sensor toepassingen.



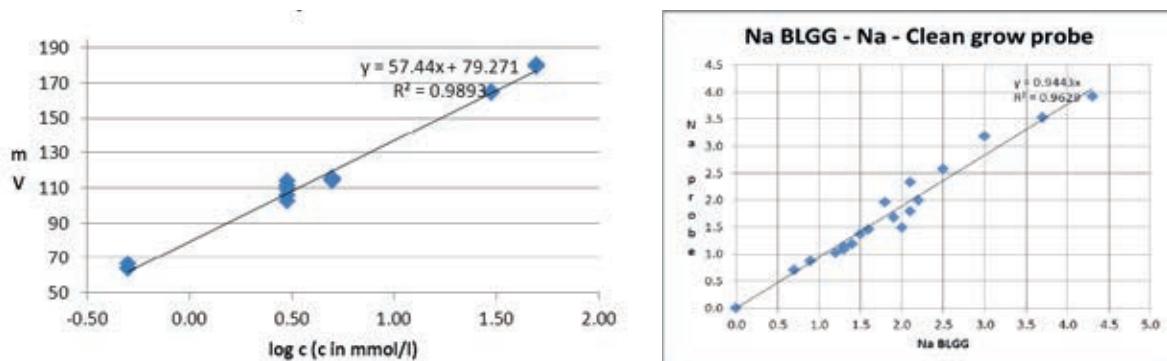
Figuur 7. Een vel graphene bestaande uit een laag koolstof atomen (eerste figuur, Tey *et al.* 2010). In de tweede Figuur een graphene vel opgerold tot een Single Wall Nano Tube (SWNT). In de derde Figuur een “grasveld” van SWNT's verbonden aan een oppervlak (Mamalis *et al.* 2002).

De firma CleanGrow ([www.cleangrow.com](http://www.cleangrow.com)) verscheen in 2010 op de Hortifair met een product uit de klasse van CNT verrijkte ISE sensoren. De belangstelling van zowel onderzoeker als toepasser was voor dit bedrijf de aanleiding tot het verder uit ontwikkelen van de sensoren en de bijbehorende meetapparaten. In de sensorbehuizing kunnen één, twee, of zes ISE sensoren worden opgenomen, samen met één referentie sensor. Alle sensoren zijn van het solid state type en bevatten geen elektrolyten. Daarnaast wordt door de firma een speciaal handapparaat uitgebracht dat geschikt is om metingen uit te voeren met alle leverbare meetkoppen, kalibraties uit te voeren op de sensoren, de meetwaarden te loggen en door te geven aan een computersysteem (Figuur 8.).



Figuur 8. De eerste foto toont de sensorkop met daarin opgenomen 6 ion sensoren en een referentie sensor. De tweede foto toont een handheld meetapparaat.

Figuur 9. geeft in het eerste diagram de meetwaarde (mV) van een Natrium sensor voor verschillende concentraties van Na in de meetvloeistof. Het tweede diagram toont de meetwaarde van 18 monsters gemeten met een CleanGrow probe ten opzichte van dezelfde monsters bemeaten door het BLGG lab. Het zijn eerste tests. Meer en uitgebreidere testmetingen moeten volgen om inzicht te verschaffen in het verloop over de tijd. Ook moet het effect van de vervuiling van de sensorkop op de meetkwaliteit worden vastgesteld en levensduur van de mechanische uitvoering in tuinbouw gietwater.



Figuur 9. Voorbeelden van test metingen uitgevoerd op een Na sensor van CleanGrow (meetwaarden beschikbaar gesteld door Fa. Priva).

Tabel 2. toont de ionsensoren die tot nu beschikbaar zijn bij de firma Cleangrow. Opvallend is het voorspelbare gedrag van de gevoeligheid bij zeer lage concentraties, zoals ook al bleek in de diagrammen van Figuur 9. De referentie sensor is solid state en van dezelfde kleine afmeting als de ion sensoren (middelste sensor in meetkop van Figuur 8.). De firma CleanGrow claimt dat zowel de ion sensoren als de referentie sensor een lange levensduur hebben (> 1 jaar). Dit moet nog wel met een langdurige vergelijkende proef worden aangetoond. Deze proef moet ook aantonen hoe vaak de sensoren moeten worden geijkt en gekalibreerd.

Tabel 2. Verschillende ionen die met de CleanGrow sensor kunnen worden gemeten, met de bijbehorende concentratie range en kruisgevoeligheid voor storende ionen (Opgave CleanGrow).

Ions	Concentration range (mg/L)	Main interferences
Ammonium	0.05 – 9000	K <sup>+</sup> , Na <sup>-</sup>
Calcium	0.1 – 5800	K <sup>+</sup> , Na <sup>-</sup>
Chloride	1.8 -35000	I <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , CN <sup>-</sup> , Ag <sup>+</sup>
Nitrate	0.3 – 60000	Br <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> , CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
Potassium	0.3 – 39000	Ru <sup>2+</sup> , Cs <sup>+</sup>
Sodium	0.5 - 20000	K <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , H <sup>+</sup>
Magnesium	1-9000	Ca <sup>2+</sup> K <sup>+</sup>
RE	Reference electrode	Compatible with all built-in ions

De afmeting en van de beschikbare sensoren voor de in Tabel 2. getoonde ionen en de solid state uitvoering maken de sensoren geschikt voor online inbouw in leidingen t.b.v. besturingssystemen gericht op het besturen van appendages en kleppen. In combinatie met de uitleeseenheid is de meetopstelling geschikt voor gebruik als in-line handheld analyzer.

### 3 Literatuur Referenties

Onderwerpen uit de onderstaande referenties komen in de voorgaande en volgende paragrafen voor als verwijzing naar referentie artikelen en als verwijzing in de literatuurstudie met verdere uitwerking via een abstract en in sommige gevallen letterlijke citaten en/of figuren uit de tekst van het artikel.

- Anonimus. Uitgelicht. Substraten. Reed Business Information Tuinbouw, Den Haag 2004 pp. 51
- Albery, W.J., C.C.Haggett, L.R. Svanberg and M.D.Neville. The development of electrochemical sensors. In: W.G. Gensler (Ed.) Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on 'Advanced Agricultural Instrumentation', Il Ciocco, 1984. Martinus Nijhoff, Rotterdam. p. 429-456.
- Bakker E. and Y. Qin. Electrochemical Sensors. Anal Chem.2006 June; 78(12): 3965-3984.
- Bicanic, D., P. Torfs, M. Lubbers and A. Tam. Horticultural sensing by Photoacoustics and Thermal Lensing. Acta Hort. 304, 1992.
- Cao Q. and J.A. Rogers. Ultrathin Films of Single-Walled Carbon Nanotubes for Electronics and Sensors: A Review of fundamental and Applied Aspects. Adv. Mater. 2009, 21, 29-53.
- Chang, R. Physical chemistry with applications to biological systems. In: Maxwell Macmillan International Editions. Second edition. Macmillan, New York.
- De Groot, N. en M. Ruijs, Quick scan toekomstvisie glastuinbouw in Nederland. Lei, 2004.
- del Amor, F. M. and L. F. M. Marcelis (2004). "Regulation of K uptake, water uptake, and growth of tomato during K starvation and recovery." *Scientia Horticulturae* 100: 83-101.
- del Amor, F. M. and L. F. M. Marcelis (2006). "Differential effect of transpiration and Ca supply on growth and Ca concentration of tomato plants." *Scientia Horticulturae* 111: 17-23.
- Ding L., D. Du1, X. Zhang and H. Ju. Trends in Cell-Based Electrochemical Biosensors. *Current Medicinal Chemistry*, 2008, Vol 15, No14.
- Eurostat, 2006. [http://epp.eurostat.cec.eu.int/portal/page?\\_pageid=1996,45323734&\\_dad=portal&\\_schema=PORTAL&screen=welcomeref&open=/E/E1/E11&language=en&product=Yearlies\\_new\\_agriculture&root=Yearlies\\_new\\_agriculture&scrollto=164](http://epp.eurostat.cec.eu.int/portal/page?_pageid=1996,45323734&_dad=portal&_schema=PORTAL&screen=welcomeref&open=/E/E1/E11&language=en&product=Yearlies_new_agriculture&root=Yearlies_new_agriculture&scrollto=164)
- Faber, E.J. Towards the Hybrid Organic Semiconductor FET (HOSFET). Proefschrift Universiteit Twente, 2006
- Faridbod F., M. R. Ganjali, R. Dinarvand and P. Norouzi. Developments in the field of conducting and non-conducting polymer based potentiometric membrane sensors for ions over the past decade. *Sensors* 2008, 8, 2331-2412.
- Frost and Sullivan. Microchip Capillary Electroforeses for Water Quality Monitoring. *Sensor Technology Alert* 2010, Industrial Newsletters Frost and Sullivan
- Gallardo J., S. Alegret, R. Munoz, M. De-Roman, L. Leija, P. R. Hernandez and M. del Valle. An electronic tongue using potentiometric all-solid-state PVC-membrane sensors for the simultaneous quantification of ammonium and potassium ions in water. *Anal Bioanal Chem* 2003 377: 248-256.
- Gieling, Th.H. Control of water supply and specific nutrient application in closed growing system. PhD Thesis Wageningen University, 2001
- Griffiths S.K. and R.H. Nilson. Optimization of charged species separation by autogenous electric field-flow fractionation in nano-scale channels. *Electrophoresis* 2010, 31, 832-842
- Guth U., F. Gerlach, M. Decker, W. Oelßner and W. Vonau. Solid-state reference electrodes for potentiometric sensors. *J Solid State Electrochem* (2009) 13:27-39.
- Ho C. K., A. Robinson, D.R. Miller and M.J. Davis. Overview of sensors and needs for environmental monitoring. *Sensors* 2005, 5, 4-37.
- Jiang, W., D. Qu, D Mu en L.R. Wang. China's energy saving greenhouses. *Chronica Hort.* 2004 Vol 44, no. 1, p 15-17.
- Jouët, Jean-Pierre. The situation of plasticulture in the world. *Plasticulture* 2001 No 23 p 48- 57.
- Jungk O A Dynamics of nutrient movement at the soil-root interface. In: *Plant Roots, the Hidden Half*. Eds Y. Waisel, A. Eshel and U Kafkafi. pp 587-616. 2002 Marcel Dekker, New York.
- Kamminga, H. Gerberateelt gaat op potten. *Vakblad voor Bloemisterij* 2005 5, p 38-39.
- Kipp, J.A. en G. Wever. Wortelmedia. PPO Glas. Naaldwijk 1993 rapportnr 103, 48p.
- KWIN. Kwantitatieve Informatie voor de Glastuinbouw 2005-2006. Groenten-Snijbloemen-Potplanten, oktober 2005.

- redactie S.C. van Woerden, Wageningen Praktijkonderzoek Plant en Omgeving B.V., PPO 594
- Mamalis A.G., L.O.G. Vogtländer and A. Markopoulos. Nanotechnology and nanostructured materials: trends in carbon nanotubes. *J. Precision Engineering*, 2002.11.002. Elsevier
- Man, A.P. de. Innovatie in de glastuinbouw. *Economisch Statistische Berichten*, ESB 94(4570S) 16 oktober 2009
- Marcelis L.F.M., E. Brajeul, A. Elings, A. Garate, E. Heuvelink, P.H.B. de Visser. 2005. Modelling nutrient uptake of sweet pepper. *Acta Horti* 691: 285-292.
- Marcelis, L.F.M., C.C. De Groot, F.M. Del Amor, A. Elings, M. Heinen & P.H.B. De Visser. 2003. Crop nutrient requirements and management in protected cultivation. *Proceeding 525 International Fertiliser Society*, York UK. P 117-152.
- Mmolawa K. and D. Or. Root zone solute dynamics under drip irrigation: A review. *Plant and Soil* 222: 163-190, 2000.
- Mostert, J. Substraatteelt: Technische, economische en plantenziektenkundige aspecten. *Informatiereeks* ed. J. Mostert. Proefstation voor Tuinbouw onder Glas, Naaldwijk november No. 86, 1988.
- Privett B.J., J. Ho Shin and M.H. Schoenfisch. *Electrochemical Sensors. Analytical Chemistry*, Vol. 82, No.12, June, 2010
- Raviv, M., R. Wallach, A. Silber en A. Bar-Tal. Substrates and their analysis. In: D.Savvas & H. Passam (eds), *Hydroponic Production of Vegetables and Ornamentals*, 2002 pp. 25-101.
- Song K., Y. Lee and J. Sneddon. Recent developments in instrumentation for laser induced breakdown spectroscopy. *Applied Spectroscopy Reviews*, 37(1), 89-117 (2002).
- Tawfik, W., Y. Mohamed Calibration free laser-induced breakdown spectroscopy identification of seawater salinity. *Optica Applicata*, Vol. XXXVII, No. 1-2, 2007.
- Tey J. N., I. P. M. Wijaya, J. Wei, I. Rodriguez and S. G. Mhaisalkar. Nanotubes-/nanowires-based, microfluidic-integrated transistors for detecting biomolecules. *Microfluid Nanofluid* 10.1007/s10404-010-0640-1 Springer-Verlag 2010.
- Van den Bosch, M. Het tweede leven van substraat. *Vakblad voor Bloemisterij* 2004 41, p 34-35.
- Van Os, E.A. Closed growing systems for more efficient and environmental friendly production. *Acta Horticulturae* 1994 361, 194-200.
- Van Os, E.A.,. Closed soilless growing systems in the Netherlands. *Acta Horticulturae* 1996 458, 279-291.
- Van Os, E.A. and F. Benoit, 1999. State of the art of Dutch and Belgian greenhouse horticulture and hydroponics. *Acta Horticulturae* 361, pp.382-387.
- Van Os E.A. New developments in recirculation systems and disinfection methods for greenhouse crops. The 15th workshop on Agricultural Structures and ACESYS (Automation, Culture, Environment & system) IV Conference, 4-5 december 2000.
- Van Os, E.A. en C. Stanghellini,. *Water reuse in greenhouse horticulture*. IWA publishing. *Water recycling and resource recovery in industry: Analysis, technologies and implementation*. Edited by P. Lens *et al.* 2002 ISBN: 1 84339 005
- .
- Wijnands, J. OpKop, Internationale concurrentiepositie en strategie Nederlandse glastuinbouw. LEI, 2004 Den Haag en PPO Business Unit Glastuinbouw, Naaldwijk.
- Winefordner, J.D., I.B. Gornushkin, T. Correll, E. Gibb, B.W. Smith and N. Omenetto. Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: Special emphasis in laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future star. *Journal Anal. Spectrom.* 2004, 19, 1061-1083.
- Zhibin Zhang,. Update development of Protected Cultivation in Mainland China. *Chronica Horticulturae* 1999 Vol 39 number 2. p 11-15.



# Bijlage I Abstracts uit literatuur

## 1.1 Algemene review papers

**Bakker en Qin (2006)** geven in hun review-paper een zeer uitgebreid algemeen overzicht van onderzoek naar elektrochemische sensoren, betrokken op de stand van zaken in 2004 en 2005. Alle onderdelen van elektrochemische sensoren, veel breder in hun toepassingen dan het meten van ionen in de tuinbouw, worden aan de orde gesteld op basis van 200 literatuur referenties.

**Jungk O A** *Dynamics of nutrient movement at the soil-root interface*. In: Plant Roots, the Hidden Half. Eds Y. Waisel, A. Eshel and U Kafkafi. pp 587-616. 2002 Marcel Dekker, New York.

**Mmolawa K. and D. Or.** Root zone solute dynamics under drip irrigation: A review. *Plant and Soil* 222: 163-190, 2000.  
**Abstract:** Infiltration and subsequent distribution of water and solutes under cropped conditions is strongly dependent on the irrigation method, soil type, crop root distribution, and uptake patterns and rates of water and solutes. This review discusses aspects of soil water and solute dynamics as affected by the irrigation and fertigation methods, in the presence of active plant uptake of water and solutes. Fertigation with poor quality water can lead to accumulation of salts in the root zone to toxic levels, potentially causing deterioration of soil hydraulic and physical properties. The high frequency of application under drip irrigation enables maintenance of salts at tolerable levels within the rooting zone. Plant roots play a major role in soil water and solute dynamics by modifying the water and solute uptake patterns in the rooting zone. Modeling of root uptake of water and solutes is commonly based on incorporating spatial root distribution and root length or density. Other models attempt to construct root architecture. Corn uptake rate and pattern of nitrate nitrogen was determined from field studies of nitrate dynamics under drip irrigation using TDR monitoring. The determined nitrate nitrogen uptake rates are within literature values for corn.

**Ho C. K., A. Robinson, D.R. Miller and M.J. Davis.** *Overview of sensors and needs for environmental monitoring*. *Sensors* 2005, 5, 4-37.

**Abstract:** This paper surveys the needs associated with environmental monitoring and longterm environmental stewardship. Emerging sensor technologies are reviewed to identify compatible technologies for various environmental monitoring applications. The contaminants that are considered in this report are grouped into the following categories: (1) metals, (2) radioisotopes, (3) volatile organic compounds, and (4) biological contaminants. United States regulatory drivers are evaluated for different applications (e.g., drinking water, storm water, pretreatment, and air emissions), and sensor requirements are derived from these regulatory metrics. Sensor capabilities are then summarized according to contaminant type, and the applicability of the different sensors to various environmental monitoring applications is discussed. In 2001, U.S. companies generated \$213 billion in environmental industry revenue, with a growth of 2.1% and exports representing 11% of this Figure [ 3]. Overall, the environmental industry is in a state of evolution. The U.S. environmental remediation/industrial services markets have topped out and are projected to decline. A decline in hazardous waste management funding continues with a trend that began in 1993. Returns on investment in hazardous waste remediation technologies have been low for some time and the DOE continues to be the largest funding source within the U.S. for the site remediation market. Instrument technology is a \$3.8 billion dollar industry and has experienced an annual growth rate of approximately 4%. The U.S. water industry - made up of water utilities (\$30.9 b), wastewater treatment works (\$28.8 b), and water equipment/chemicals (\$20.3 b) accounts for 38% of the environmental industry revenues. Solid waste management (\$40.8 b), air pollution control equipment (\$18.3 b) and consulting/engineering (\$18.0 b) are also major contributors to the environmental industry revenue stream.

Sensors overview: **This section identifies and describes sensor technologies that may be applicable to monitoring various contaminants described in the previous sections. The technologies are organized according to analyte, which include trace metals, radioisotopes, volatile organic compounds, and biological pathogens. The sensor technologies are described briefly, and then tables summarizing features and specifications (e.g., sensitivity, size, speed, etc.) of each sensor technology are presented in Tabel 3. through Tabel 5**

Tabel 3. Samenvatting van specificaties voor sensoren voor sporen elementen.

Sensor Technology	Specifications							
	Sensitivity	Selectivity	Stability	Speed	Size	Power	User Interface	Cost
A) Nanoelectrode Array	low ppb	elemental in non-complex mixtures	long-term	seconds	1 square inch dip probe		personal computer	sensor:
B) Laser-Induced Breakdown Spectroscopy	low ppb	elemental	long-term	ms with intensified-CCD, minutes with scanning spectrometers or signal averaging	fiber-optics; lengths of 100+ meters possible	mW per pulse	personal computer	system: \$50-150K

Tabel 4. Samenvatting van specificaties voor sensoren voor vluchtige organische delen.

Sensor Technology	Specifications							
	Sensitivity	Selectivity	Stability	Speed	Size	Power	User Interface	Cost
A) Fiber Optic Chemical Sensor	low ppm for hydrophobic organics	good selectivity with multivariate analysis in moderately complex environments, coating is non-specific for hydrophobic compounds	weekly calibration	20 minutes	fiber-optics; lengths up to kilometers possible	110 V, 5 amps	laptop	\$0.25/meter \$2500 for spectrometer
B) Grating Light Reflection Spectro-electrochemistry	ppm to ppb	multivariate analysis required for simple mixtures	long term	seconds to minutes	dip probe	5 Watts	laptop	~\$500
C) Miniature Chemical Flow Probe Sensor	low ppt to low ppm, depending on analyte	good selectivity in moderately complex matrix	flow cell and fresh reagents ensure high reproducibility	1-2 minutes	2" probe diameter, up to 150 feet long; spectrometer and PC in 2 suitcases	110 AC when built (1995)	laptop	\$10K for total system
D) SAW Chemical Sensor Arrays	ppm to ppb	good with multivariate analysis of mixtures that are not too complex	slow drift over time	tens of seconds	< 1 square inch sensor	mW	laptop or digital display	~\$500
E) MicroChemLab (gas phase)	ppb	very good	slow drift over time	1-5 minutes	handheld	< 1 Watt	laptop or digital display	\$10-20K
F) Gold Nanoparticle Chemistries	ppb	may be tailored to chemical classes	TBD	seconds	< 1 square inch sensor	mW	laptop or digital display	< \$100
G) Electrical Impedance of Tethered Lipid Bilayers on Planar Electrodes	ppm to ppb	very high with antibody coatings; lower for non-specific receptors	weeks	minutes	cm <sup>2</sup>	mW for sensor, 110 AC for whole instrument	laptop	< \$1 per sensor
H) Microfound	ppb	fairly high	days to weeks	seconds	handheld	battery	laptop or digital display	~\$5K
I) Hyperspectral Imaging	ppm to ppb	good with multivariate analysis of mixtures that are not too complex	long term	seconds to minutes	handheld		laptop	\$10K to \$100K
J) Chemresistor Arrays	~typically tens to hundreds of ppm; 0.1% of saturated vapor pressure	arrays can discriminate different classes of VOCs	slow drift over time	seconds to minutes, depending on concentration	several mm; package is ~2.5 cm diameter x ~6 cm long	mW, battery powered	laptop or computer	~\$100 for sensor array; package can be ~\$500

Tabel 5. Samenvatting van specificaties van biologische sensoren.

Sensor Technology	Specifications							
	Sensitivity	Selectivity	Stability	Speed	Size	Power	User Interface	Cost
A) Fatty Acid Methyl Esters (FAME) Analyzer	low nanograms	highly selective	SAW sensor can irreversibly load	< 10 min.	handheld	< 5 Watts per analysis	syringe and keypad or laptop	potentially < \$10K
B) IDEP (insulator-based dielectrophoresis)	preconcentration method for other sensors	non-selective	expected to be high	milliseconds	millimeters	< 1 W	Is a module for larger systems	< \$1
C) Bio-SAW Sensor	picograms of proteins	highly selective	SAW can drift over time, analyte binding can be irreversible	minutes	several square cm	mW	system display plus some liquid handling; laptop	~\$100 per sensor
D) µProLab	picograms	expected to be highly selective	acoustic sensors tend to drift with time; optical systems will be more stable	minutes	handheld	< 5 W	minimal fluid handling, system display or laptop	TBD
E) MicroChemLab (Liquid)	depending on analyte: 10-100 ppb for chemicals; sub-toxic (picomoles) for biotoxins	very high	hours	< 5 min	handheld	5 Watts	LCD display or laptop	< \$10K

**Abstract:** This review covers scholarly articles published in 2008 and 2009 related to the field of electrochemical sensors. Emphasis was given to full papers reporting on fundamental advances in reference electrodes, potentiometric, voltammetric, and biosensors, as well as reviews covering these fields. The new concept of temperature pulse potentiometry was introduced by Chumbimuni-Torres and co-workers using an all-solid-state  $\text{Cu}^{2+}$  sensor integrating a heating circuit under the electrode substrate. The local heating process (20 s heat pulse to a maximum of 60 °C) during potentiometric measurements provided several attractive benefits, including an increase in the sensor response (31-43 mV·decade<sup>-1</sup>) and improved detection limits, while remaining stable (a potential drift of 0.2 mV·h<sup>-1</sup>).

Michalska *et al.* introduced a strategy for improving the potentiometric performance of polymeric cation-selective electrodes via the combination of two different anionic sites (i.e., primary and interfering ions with the same counteranion). Photopolymerized poly(*n*-butyl acrylate) membrane-based potassium and calcium-selective electrodes were prepared as model systems using potassium and sodium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl) phenyl]borate and calcium and sodium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl) phenyl]borate, respectively. The electrodes containing two lipophilic salts exhibited lower detection limits and shorter sensor preconditioning times with super-Nernstian slopes toward primary ions when compared to the electrodes prepared with only primary cations.

**Nanomaterials:** The utility of nanomaterials (e.g., carbon nanotubes and fullerenes) has been extensively investigated, in a recent trend for designing solid contacts for potentiometric all-solid-state sensors. The Rius group published a series of papers related to solid contacts prepared from carbon nanotubes. The authors first described all-solid-state potassium ion-selective membrane electrodes based on a highly conductive solid-contact network built by spraying an aqueous suspension of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) on an electrode surface. The resulting potassium electrode was highly stable and exhibited reproducible sensor performance with a slope of 58.4 mV·decade<sup>-1</sup>, a detection limit of 3.2  $\mu\text{M}$ , and a response time of <10 s. In a subsequent study, Crespo *et al.* focused on elucidating the transition mechanism involved when carbon nanotubes as a three-dimensional ion-to-electron transduction network were used. Cyclic voltammetry and EIS studies revealed that the small resistance and a large bulk capacitance of the SWCNT-based electrodes led to the formation of nonfaradaic double layer charging of the porous SWCNTs. A similar approach was employed to develop a perchlorate-selective membrane electrode using a multiwalled carbon nanotube (MWCNT)-derived solid contact. The electrode showed small signal drift of 0.22 mV·h<sup>-1</sup>, a Nernstian slope of  $57 \pm 3$  mV·decade<sup>-1</sup>, and a detection limit of 34 nM.

**Reference Electrodes:** Although more research effort has focused on the design and characterization of working electrodes (i.e., ISE), the reference electrode remains an equally vital part of electrochemical sensors. Recently, the development of solid-state reference electrodes has generated enormous interest due to their facilitation of sensor miniaturization. Guth *et al.* reviewed the recent advances in solidstate reference electrodes with specific attention to their availability, application, and suggestions to solve the problems associated with miniaturization. Kisiel *et al.* described the fabrication of all-solid-state reference electrodes based on a poly(*n*-butyl acrylate) membrane via photopolymerization. A conducting polymer (i.e., polypyrrole) film was employed as an ion-to-electron transducing layer between a poly(*n*-butyl acrylate) membrane and a glassy carbon electrode. The planar reference electrode response was insensitive to typical ionic species including  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , and  $\text{NO}_3^-$  up to concentrations of 100 mM over a pH range of 2-12. Chen and Chou developed an all-solid-state reference electrode by electrodepositing a polypyrrole layer on an indium-tin oxide (ITO) surface, followed by the deposition of a Nafion film with no inner electrolyte. The reference electrode demonstrated stable potentials in solutions up to 2 M KCl and over a pH range of 2-12 for at least 4 months.

**Conclusions:** Electrochemical sensors continue to be a mainstay of analytical chemistry as demands for increasingly selective and sensitive detection methods grow. In contrast to spectroscopy and chromatography, electrochemical sensors are inexpensive, simple, and adaptable to demanding environments where robust, miniaturized analytical methods are required. This is evident especially in the field of potentiometric sensors where recent research has focused on enhancing the ability of ion selective electrodes to operate effectively in both high concentrations of background analytes and biological milieu, where biofouling is a concern. Strategies such as analyte preconcentration and background subtraction have allowed measurements to be performed under challenging conditions (i.e., in seawater). Incorporation of materials that resist biofouling, such as poly(ethylene glycol), has led to sensors with enhanced stability. One recent trend has been

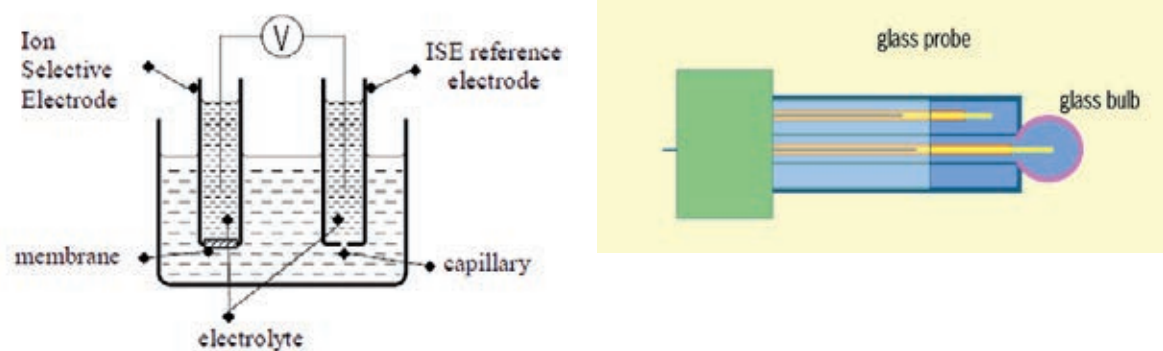
the use of fluorinated liquid phases that decrease the interactions between the membrane and the ionophore due to their low polarity and polarizability, thus increasing their ability to bind target ions. Such materials are weakly solvating, reducing the effect of interfering ions. The most active area of development has been and continues to be the development and incorporation of novel ionophores into sensor membranes, with the goal of increasing sensor sensitivity, selectivity, and stability.

Of all electrochemical sensor research, sensors that exploit the unique properties of nanomaterials (i.e., nanoporous electrodes, nanoparticles, nanotubes, etc.) are the most rapidly expanding area, as evidenced by the vast quantity of recent publications related to nanomaterials. Nowhere is this more obvious than in the area of voltammetric sensors. The field of stripping voltammetry has been transformed through the use of nanomaterials with the inherent high surface area and strong adsorptive nature of such materials resulting in lowered detection limits and improved specificity. The miniaturization of electrodes has continued down to the nano regime, where measurements of fast electron kinetics are now routinely performed at diminutive analyte concentrations. Another major trend in voltammetric sensor research has been the development of sensors for the measurement of neurotransmitters, where improvements in both measurement techniques and electrode materials have improved the sensitivity and selectivity of such sensors.

## 1.2 Passieve ISE sensoren

### De klassieke passieve ISE sensor

Commercieel beschikbare ISE sensoren bestaan meestal uit een tweetal gecombineerde elektroden. Beide elektroden zijn samen aangebracht in één stevige sensorbehuizing. Een membraan in de sensortip scheidt de te meten vloeistof van een inwendige electrolyte in de sensor (Albery *et al.* 1986). Eén elektrode is daarbij in contact met het membraan via de inwendige electrolyte. De tweede elektrode doet dienst als referentie elektrode en staat via een referentie-electrolyte en een kleine capillaire opening, vaak afgesloten met een poreuze stop, in direct contact met de te meten vloeistof (Figuur 10.). Veel voorkomende referentie elektrodes zijn de SCE (Saturated Calomel Electrode) en de Ag/AgCl elektrode (Guth *et al.* 2009). Het membraan-elektrode potentiaal wordt nu ten opzichte van de referentiepotentialiaal gemeten.



### Selective Electrode

Figuur 10. Basic principles of an Ion Selective Electrode.

De kwaliteit van het membraan bepaald grotendeels de kwaliteit van de sensor. Enkele veelgebruikte typen zijn: vaste membranen (silverhalogenide, fluoride, silicate); vloeibare organische electrolyte membranen, plastische polymeer membranen (Gallardo *et al.* 2003; Faridbod *et al.* 2008). Het membraan bevat ligands (Figuur 11.), die selectief ionen invangen vanuit het te bemeten sample en de lading ervan gebruiken om een potentiaal  $E$  over het membraan op te bouwen, zoals in de vergelijking hieronder is weergegeven.

$$E_i = E_{0,i} + \frac{R \cdot T}{z_i \cdot F} \cdot \ln(a_i + \sum_{j \neq i} K_{i,j}^{Pot} \cdot a_j^{z_i/z_j})$$

(Nicholsky equation, Chang, 1990).

$$E_{0,i} = \frac{R \cdot T}{z_i \cdot F} \cdot \ln(a_i + \sum_{j \neq i} K_{i,j}^{Pot} \cdot a_j^{z_i/z_j})_{reference\ fluid}$$

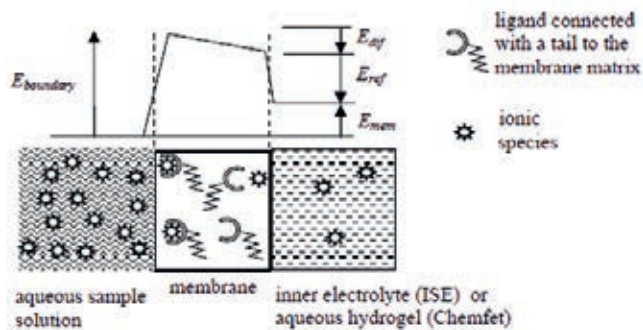


Figure 11. Ion gevoelig membraan die het sample scheidt van de inwendige electrolyte met daarin de meetelektrode. De inwendige electrolyte is een vloeistof of een gel (Gielsing, 2001).

De electrolyte en gel die dienen als contact tussen membraan en elektrode in de ISE zijn bron van veel storing en de reden voor slechte afdichting tussen membraan en sensor behuizing. Door deze slechte afdichting kunnen lekken van binnen naar buiten ontstaan en indringen van sample vloeistof van buiten naar binnen. Het is mede de oorzaak van elektrisch-contact storingen en van gevoeligheid van de ISE sensor voor veranderingen in temperatuur-, pH-, redox- en licht.

### Passieve nanowire sensoren

De literatuur deelt het gebied van CNT sensoren op in twee grote klassen: i) passieve sensoren, waarbij een aftastpen bedekt met single wall nanotubes (SWNT) of met graphene contact maakt met een membraan. ii) actieve CNT sensoren, waarbij de CNT zijn aangebracht op de gate van een FET (Field Effect Transistor) de CNT zelf als actieve transistor wordt gebruikt.

Met de intrede van Carbon Nano Tubes in electrochemische sensoren lijkt een aantal problemen te worden opgelost die te maken hebben met de aanwezigheid van een intern electrolyte. Daarnaast voegen ze nieuwe mogelijkheden toe voor complete solid state uitvoering aan de sensoren. In hun *zeer uitgebreide review* (350 referenties) van Single Wall NanoTubes (SWNT), gaan Cao Q. and J.A.Rogers (2009) in op toepassingen, kansen en tekortkomingen. De elektronische eigenschappen van SWNT's, die in geheel bestaan uit oppervlak atomen, reageren erg gevoelig op het aangaan van bindingen. Veranderingen kunnen worden waargenomen via weerstand-, transistor- of capaciteit structuren in de SWNT. Welke vorm van structuur de SWNT aanneemt (resistor, transistor, capacitor) hangt af van de vorm en de eigenschappen van de SWNTs in verbinding met de onderliggende drager. Deze structuren kunnen als zodanig worden opgenomen in elektronische schakelingen voor waarnemingen aan een groot aantal moleculen in gassen of opgelost in vloeistoffen. Gallardo *et al.* (2003) geven een goed overzicht van de ontwikkelingen rondom de membranen zoals die worden toegepast bij electrochemische sensoren, met hands-on informatie over de constructie van het membraan op de sensor. Ze geven bovendien een goed inzicht in een procedure met een Artificial Neural Network voor het verbeteren van het signaal van een specifieke ion sensor voor kruisgevoeligheid met andere ionen die aanwezig zijn in het sample.

**Cao Q. and J.A. Rogers.** *Ultrathin Films of Single-Walled Carbon Nanotubes for Electronics and Sensors: A Review of fundamental and Applied Aspects.* Adv. Mater. 2009, 21, 29-53.

**Abstract:** "Ultrathin films of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) represent an attractive, emerging class of material, with properties that can approach the exceptional electrical, mechanical, and optical characteristics of individual SWNTs, in a format that, unlike isolated tubes, is readily suitable for scalable integration into devices. These features suggest the potential for realistic applications as conducting or semiconducting layers in diverse types of electronic, optoelectronic and sensor systems. This article reviews recent advances in assembly techniques for forming such films, modeling and experimental work that reveals their collective properties, and engineering aspects of implementation in sensors and in electronic devices and circuits with various levels of complexity. A concluding discussion provides some perspectives on possibilities for future work in fundamental and applied aspects".

**Conclusions** Single-walled carbon nanotubes (SWNTs) are, by now, a well-known class of material. Their molecular structure can be visualized as graphene sheets rolled-up to certain directions designated by pairs of integers. Interest in SWNTs derives from the exceptional electrical, mechanical, optical, chemical, and thermal properties associated with their unique quasi 1D structure, atomically monolayered surface, and extended curved p-bonding configuration. An individual SWNT can be either semiconducting, metallic or semimetallic, depending on its chirality and diameter. These different types of SWNTs can be contemplated for use as active channels of transistor devices, due to their high mobilities (up to  $10^4$  cm<sup>2</sup> Vs<sup>-1</sup> at room temperature), or as conductors for advanced electrical interconnects, due to their low resistivities, high current-carrying capacities (up to  $10^9$  A cm<sup>-2</sup>), and high thermal conductivities (up to 3500 Wm<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>). In addition, SWNTs are stiff and strong, exhibiting Young's moduli in the range of 1-2 TPa, as inferred from properties of bundles and multiwalled tubes or, recently, as determined directly from measurements on statistically significant sets of isolated SWNTs. The fracture stresses can be as high as 50 GPa, as determined from SWNT bundles, yielding a density-normalized strength  $\sim 50$  times larger than that of steel wires. Although structurally perfect SWNTs are chemically inert due to the absence of surface dangling bonds, their properties can be very sensitive to adsorbed species, partly because of weight-normalized surface areas as high as 1600 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, thereby rendering them attractive for various sensor applications. Over the past decade, large numbers of academic and industrial groups have explored the use of SWNTs in diverse application possibilities, ranging from nanoscale circuits for beyond silicon based complementary metal-oxide-semiconductor (CMOS) era electronics, to low voltage, cold-cathode field-emission displays, to hydrogen storage devices, to agents for drug delivery, to light-emitting devices, thermal heat sinks, electrical interconnects, and chemical/biological sensors.

**Gallardo J., S. Alegret, R. Munoz, M. De-Roman, L. Leija, P. R. Hernandez and M. del Valle.** *An electronic tongue using potentiometric all-solid-state PVC-membrane sensors for the simultaneous quantification of ammonium and potassium ions in water.* Anal Bioanal Chem 2003 377: 248-256.

**Abstract:** The simultaneous determination of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and K<sup>+</sup> in solution has been attempted using a potentiometric sensor array and multivariate calibration. The sensors used are rather non-specific and of all-solid-state type, employing polymeric (PVC) membranes. The subsequent data processing is based on the use of a multilayer artificial neural network (ANN). This approach is given the name "electronic tongue" because it mimics the sense of taste in animals. The sensors incorporate, as recognition elements, neutral carriers belonging to the family of the ionophoric antibiotics. In this work the ANN type is optimized by studying its topology, the training algorithm, and the transfer functions. Also, different pretreatments of the starting data are evaluated. The chosen ANN is formed by 8 input neurons, 20 neurons in the hidden layer and 2 neurons in the output layer. The transfer function selected for the hidden layer was sigmoidal and linear for the output layer. It is also recommended to scale the starting data before training. A correct fit for the test data set is obtained when it is trained with the Bayesian regularization algorithm. The viability for the determination of ammonium and potassium ions in synthetic samples was evaluated; cumulative prediction errors of approximately 1% (relative values) were obtained. These results were comparable with those obtained with a generalized regression ANN as a reference algorithm. In a final application, results close to the expected values were obtained for the two considered ions, with concentrations between 0 and 40 mmol L<sup>-1</sup>.

**Membrane Chemicals:** The ion-selective poly(vinyl chloride) (PVC) membranes were prepared with high molecular weight PVC (Fluka). Plasticizers used were bis(1-butylpentyl) adipate (BPA), dioctyl sebacate (DOS), and dibutyl sebacate (DBS), all obtained from Fluka. Ionophores employed in the formulation of the potentiometric membranes were from the same family of ionophoric antibiotics, nonactin (ammonium ionophore I, from Fluka), valinomycin (potassium ionophore III, from Fluka), monensin (sodium salt, from Acros), and lasalocid (Fluka). A classical crown ether, dibenzo crown-6 was also used as neutral carrier. Materials used for the preparation of the inner solid contact were the epoxy resin components Araldite M and HR hardener (both from Ciba-Geigy) and graphite powder (100  $\mu\text{m}$ , BDH) as the conducting filler. Imidazole (Fluka), and the salts  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and  $\text{KCl}$  (both reagent grade, from Merck) were used as background electrolyte and calibration species, respectively. All solutions were prepared with deionized and highly purified water (16-18M $\Omega$  resistivity, Milli-Q, Millipore).

**Conclusions:** An electronic tongue for simultaneous determination of ammonium and potassium has been developed and optimised. This is achieved by a direct measurement process employing an ISE array and advanced processing tools, artificial neural networks. The best variant among these involved training employing a Bayesian regularization algorithm. A double criterion for the optimisation was taken. First, networks with a good training ability are needed, i.e. with a correct description of the underlying model and with reduced final errors. And, secondly, a good generalization potential is also sought, to yield comparable performance for training and test data. With the final configuration, the performance in the prediction of the concentration values of both ions is outstanding, with average relative errors (RAE %) around 1% for the different training and validation subsets considered. Extra validation using a few separate synthetic samples also shows comparable results, with almost all errors below 1% of the considered concentration range. The learning strategy used, Bayesian regularization demonstrates clearly better performance than the more established Levenberg-Marquardt algorithm. Besides, the final optimal topology is of reduced complexity (only one hidden layer formed by 20 neurons), facilitating future hardware implementation for a portable analyser for in-situ use or for a base station with radio or SMS mobile phone link. The possibility of creating a higher-order system capable of assaying a greater number of ions is clearly apparent - just by increasing the number and variety of sensors used in the array. The chief difficulty can be foreseen as the exponential growth of amount of information needed for a proper modelling of the system, where a training set can reach several hundreds of standard solutions. Besides, for correct application of the proposed methodology with real samples a reference buffer is recommended for conditioning and pre-treatment, together with the use of relative measurements in comparison with the same reference solution. As a whole, the presented results summarize an interesting advanced strategy for the simultaneous quantification of different species in solution able of an easy automation, in what is already called the electronic tongue.

**Faridbod F., M. R. Ganjali, R. Dinarvand and P. Norouzi.** *Developments in the field of conducting and non-conducting polymer based potentiometric membrane sensors for ions over the past decade.* Sensors 2008, 8, 2331-2412.

**Abstract:** Many research studies have been conducted on the use of conjugated polymers in the construction of chemical sensors including potentiometric, conductometric and amperometric sensors or biosensors over the last decade. The induction of conductivity on conjugated polymers by treating them with suitable oxidizing agents won Heeger, MacDiarmid and Shirakawa the 2000 Nobel Prize in Chemistry. Common conjugated polymers are poly(acetylene)s, poly(pyrrole)s, poly(thiophene)s, poly(terthio-phenes), poly(aniline)s, poly(fluorine)s, poly(3-alkylthiophene)s, polytetraathiafulvalenes, polynaphthalenes, poly(p-phenylene sulfide), poly(p-phenylenevinylene)s, poly(3,4-ethylenedioxythio-phenes), polyparaphenylene, polyazulene, polyparaphenylene sulfide, polycarbazole and polydiamino-naphthalene. More than 60 sensors for inorganic cations and anions with different characteristics based on conducting polymers have been reported. There have also been reports on the application of non-conducting polymers (nCPs), i.e. PVC, in the construction of potentiometric membrane sensors for determination of more than 60 inorganic cations and anions. However, the leakage of ionophores from the membranes based on these polymers leads to relatively lower life times. In this article, we try to give an overview of Solid-Contact ISE (SCISE), Single-Piece ISE (SPISE), Conducting Polymer (CP)-Based, and also non-conducting polymer PVC-based ISEs for various ions which their difference is in the way of the polymer used with selective membrane. In SCISEs and SPISEs, the plasticized PVC containing the ionophore and ionic additives govern the selectivity behavior of the electrode and the conducting polymer is responsible of ion-to-electron transducer. However, in CPISEs, the conducting polymer layer is doped with a suitable ionophore which enhances the ion selectivity of the CP while its redox response has to be suppressed.

**Conclusions:** The main problem with symmetric ion selective PVC membrane electrodes is the leakage of the internal

solution to the outer surface of the membrane, causing changes in the surface potential. Therefore, the detection limit of this kind of electrode is about  $10^{-6}$  M. Since the lifetime of the plasticized PVC membranes is affected by leaching of the membrane components from the membrane into the sample solution, many efforts have been made to achieve plasticizer-free membranes and covalently bound ion recognition sites, in which case CPs also offer unique possibilities. Construction of all-solid-state ISEs that do not require internal filling solutions is a common approach, which necessitates careful designs of the solid contact between the ion-selective membrane and the electronic conductor. These devices, however, suffered from the ill-defined transduction of the ionically conducting ion-selective membrane and the electronic conductor, which made them rather unstable. Scientists solved overcame this simply by using a conducting polymer instead of the liquid internal electrolyte of the classical ISE. Conducting polymers are able to form an ohmic contact to materials of high work functions, like carbon, gold and platinum. Secondly, due to the solubility of several CPs, they can be deposited from solutions. Thirdly, they have ability to being electroactive materials of mixed electronic and ionic conductivity, which gives them the unique potential to transduce ionic signals into electronic ones. These kinds of electrodes have lower detection limits, high mechanical resistance and reproducibility rather to the PVC based membrane electrodes. Also, they can be easily miniaturized to yield solid state ion-selective microelectrodes. However, the diversity of the electrodes having conducting polymer in comparison to the common PVC based membrane electrodes is very low.

**Guth U., F. Gerlach, M. Decker, W. Oelßner and W. Vonau.** *Solid-state reference electrodes for potentiometric sensors.* J Solid State Electrochem (2009) 13:27-39.

**Abstract:** The availability and application of solid-state reference electrodes for potentiometric electrochemical sensors are briefly reviewed. For a long time, considerable efforts have been made to combine solid-state indicator electrodes with equivalent reference electrodes to take advantage of the absence of liquid system components to full capacity. In spite of various suggestions to solve the problem, no type of solidstate reference electrode is so far available with properties completely identical to conventional ones. The long-term stability of an electrochemical cell used for potentiometric determinations of dissolved ions is significantly determined by the potential stability of the reference electrode. Although scientific interest is primarily devoted to ion-sensitive electrodes *e.g.* the indicator electrode, progress with regard to the reference electrode can also be ascertained.

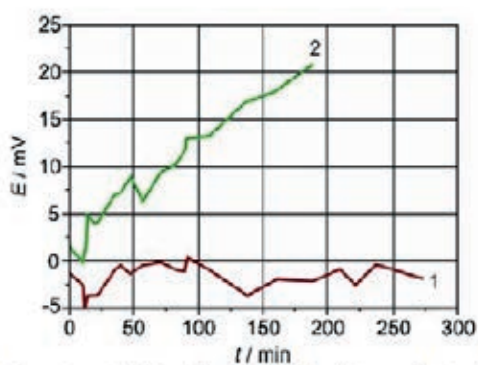
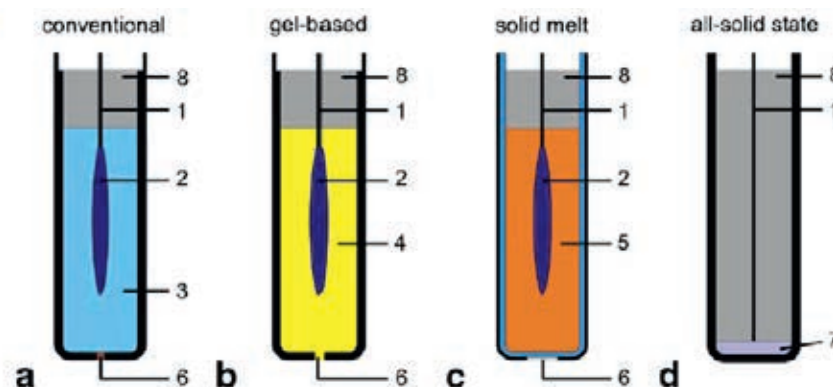


Fig. 3 Long-term stability of gel-solidified reference electrodes with ceramic diaphragm (curve 1) and hole diaphragm (curve 2)



**Fig. 2 a–d** Basic principles of reference electrodes (e.g. Ag/AgCl reference element). 1 Metal lead (Ag), 2 hardly soluble metal salt (AgCl), 3 aqueous solution containing the related anion (KCl), 4 hydrogel-trapped KCl solution, 5 solid melt of the metal salt (KCl), 6 junction (diaphragm, porous ceramic or opening), 7 all-solid reference element, 8 insulating encapsulation material



Springer

**Conclusions and outlook:** In many applications in the temperature range  $<80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , the use of reference electrodes with gel-solidified electrolyte is advantageous concerning practical measurements with the electrodes. Higher temperatures cause an increasing liquefaction of the organic gels and an associated loss of the favourable properties. From  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  and above, substantial changes of the gels occur, which result in a decolouration and in a drift of the electrode potentials. That is the reason why gel-based reference electrodes are only temporary applicable. Particularly with regard to the possibility of steam sterilisation, future developments should focus on the synthesis of heat-sterilisable non-toxic materials. More favourable in this context are filled resins. However, their preparation is cumbersome and after a few weeks it results in a depletion of reference electrolyte in the areas of the electrode body lying outside. Generally, reference electrodes of this kind rarely achieve the lifetime of gel-solidified ones in rough application conditions. Hence, also in this field there is a considerable need for further research to get suitable resins or resin mixtures. Perhaps the use of conducting polymers or ionic liquids may offer new options. It was demonstrated that the problems regarding the reference systems could not be satisfactorily solved. Nevertheless, improved solidified reference electrodes in conventional as well as in miniaturised designs are developed for practical use. But lifetime, poisoning, the necessity to sterilise and the limited application in extreme temperature ranges restrict the problem-free long-term applicability. The investigation of all-solid-state references is still in an early state. Although several examples of solid contacts using mixed conductors were reported and the knowledge of solidstate chemistry makes an important contribution, the understanding of electrode processes is insufficient. Basic research on electrochemical kinetics is necessary to clarify the role of charge carriers in the mixed conductor, such as the concentration of ions and electrons, their mobility and the exchange processes between the surface of solids and dissolved ions.

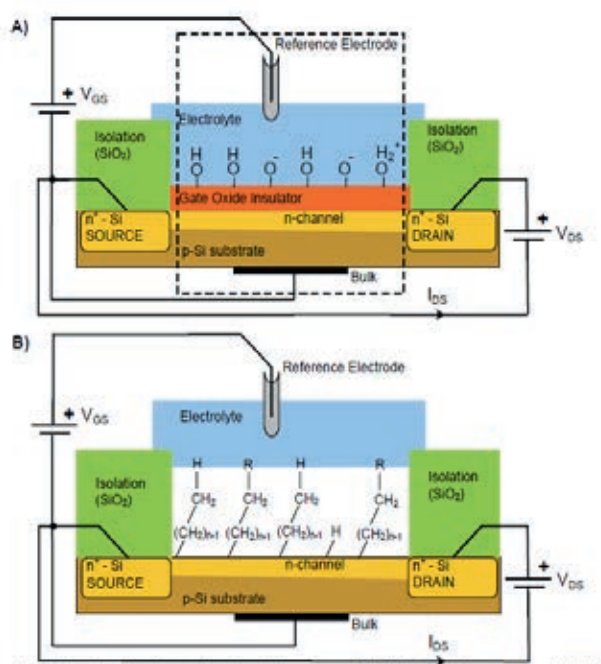
**Tey J. N., I. P. M. Wijaya, J. Wei, I. Rodriguez and S. G. Mhaisalkar.** *Nanotubes-/nanowires-based, microfluidic-integrated transistors for detecting biomolecules.* Microfluid Nanofluid

**Abstract:** Nanotubes and nanowires have sparked considerable interest in biosensing applications due to their exceptional charge transport properties and size compatibility with biomolecules. Among the various biosensing methodologies incorporating these nanostructured materials in their sensing platforms, liquid-gated field-effect transistors (LGFETs)-based device configurations outperform the conventional electrochemical measurements by their ability in providing label free, direct electronic readout, and real-time detection. Together with integration of a microfluidic channel into the device architecture, nanotube or nanowires-based LGFET biosensor have demonstrated promising potential toward the realization of truly field-deployable self-contained lab-on-chip devices, which aim to complement the existing lab-based methodologies. This review addresses the recent advances in microfluidic-integrated carbon nanotubes and inorganic nanowires-based LGFET biosensors inclusive of nanomaterials growth, device fabrication, sensing mechanisms, and interaction of biomolecules with nanotubes and nanowires. Design considerations, factors affecting sensing performance and sensitivity, amplification and multiplexing strategies are also detailed to provide a comprehensive understanding of present biosensors and future sensor systems development.

## De ISFET Actieve ISE sensoren (ISFET en HOSFET)

In zijn thesis beschrijft en vergelijkt E.J Faber de ISFET en de HOSFET (letterlijk citaat pag 6-8):

A FET based sensor measures basically changes in electric surface potential on the gate insulator area that occur when specific interaction between bulk species and surface species takes place. In case of an insulator area modified with (bio)molecular receptor groups one could speak of (bio)molecular recognition events taking place; in case of an insulator area modified with simple receptors for ion detection one speaks of simple site-binding events. The simplest site-binding reaction is that of  $H^+$  ions with hydrated surface X-OH (receptor) groups ( $X = Ta, Al, \text{ or } Si$ ) on oxide gate insulators as can be found in the ISFET]. The result of such specific interactions between protons and charged groups on the insulator surface, i.e. so-called (de)protonation of surface X-OH groups ( $X = Ta, Al, Si \text{ etc.}$ ), is depicted in Figuur 12.



Figuur 12. Schematische voorstelling van een conventionele ISFET en HOSFET.

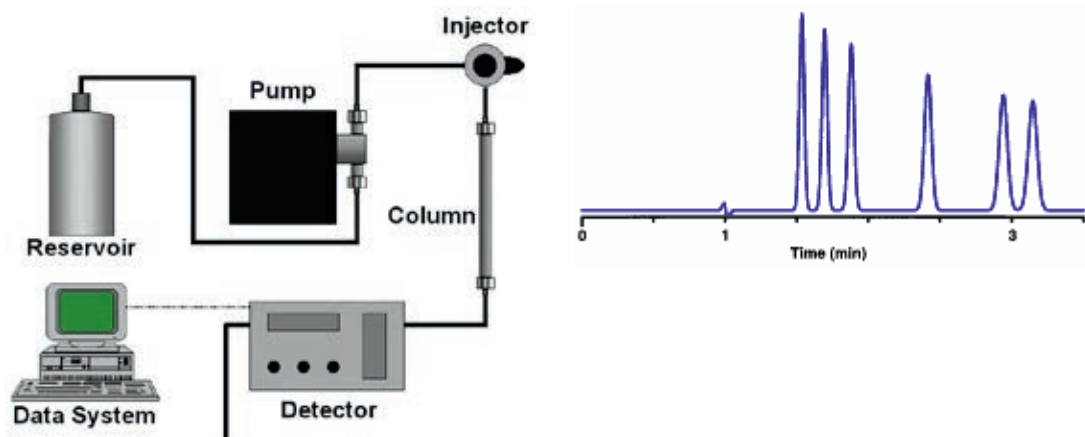
The potential advantages of replacing the oxide insulator have already been mentioned in the previous section together with the demands imposed on the monolayer for creating successful sensors. From an electrical and material point of view the requirements for the design of functional monolayers for sensor applications can be formulated as follows.

1) The FET in Figure 12B. still requires (clean room made) source and drain regions, as well as source, drain and bulk contacts, and the isolation oxide which masks the gate area. Therefore the most likely fabrication route of the HOSFET is that the complete FET device is manufactured without monolayer, which is consecutively processed in the final stage of the FET fabrication. This is due to the fact that the monolayer will not survive the high temperatures needed for making the source, drain and bulk regions and contacts in the clean room. In the following two process steps for monolayer fabrication as indicated in Figure 12. the complete FET on its turn is exposed to the HF and (heated) organic solvents, consecutively [17]. This means that both the FET device should not be negatively affected by the chemicals used in this process and the monolayer on its turn should not suffer from materials at the FET that negatively influence its quality. Preferably, the gate dimensions VDS should be such that surface characterization techniques can be applied to investigate the monolayer after formation.

2) The monolayer should be electrically insulating or show low leakage so that a change in species bound to the receptors is sensed by the underlying silicon via the field effect. It can be intuitively understood that a monolayer consisting of longer chains shows better insulating properties. A detailed description of FET based sensors and the here discussed issues can be found in Chapter 6 of the thesis.

## 1.3 Chromatografie meetsystemen

### HPLC: High Performance Liquid Chromatography



Figuur 13. Schematisch voorbeeld van een éénkolom HPLC instrument.

**Principe:** HPLC is een methode waarmee stoffen van elkaar kunnen worden gescheiden en gedetecteerd (Figuur 13.). HPLC heeft een zeer breed toepassingsgebied. De scheiding van componenten in een monster vindt plaats in een HPLC-kolom. Dit is een kolom gevuld met kleine, adsorberende deeltjes, die stationaire fase wordt genoemd. Afhankelijk van de monsters kunnen stationaire fases worden gekozen met verschillende eigenschappen. Door deze kolom wordt, onder hoge druk, vloeistof gepompt. Deze vloeistof wordt mobiele fase genoemd. De scheiding van de componenten in een monster vindt plaats op verschil in oplosbaarheid van deze componenten in de mobiele fase. Zijn de componenten niet of slecht oplosbaar in de mobiele fase, dan absorberen ze aan de stationaire fase. Zijn de componenten wel goed oplosbaar, dan worden ze door de kolom gespoeld. De oplosbaarheid kan worden gevarieerd door de samenstelling van de mobiele fase te veranderen. De vloeistofstroom uit de HPLC-kolom wordt door een detector geleid. Er zijn verschillende typen detectoren beschikbaar zoals UV/VIS, fluorescentie en geleidbaarheid. Welk type detector wordt gebruikt hangt af van de detecteerbare eigenschappen van de componenten. Er zijn momenteel honderden verschillende stationaire fases beschikbaar en wereldwijd vele duizenden toepassingen ontwikkeld.

**Beperkingen:** De te analyseren componenten moeten oplosbaar zijn in water of in organische oplosmiddelen. Daarnaast moeten de componenten detecteerbare eigenschappen hebben, zoals UV-VIS absorptie, fluorescentie of geleidbaarheid. Bron: Instituut Collectie Nederland ([www.cultureelerfgoed.nl](http://www.cultureelerfgoed.nl)).

Het internet is de bron van een veelvoud aan informatieve publicaties t.a.v. dit onderwerp.

#### Capillaire $\mu$ -Electroforese Chromatography

**Griffiths S.K., R.H. Nilson.** Optimization of charged species separation by autogenous electric field-flow fractionation in nano-scale channels. *Electrophoresis* 2010, 31, 832-842

**Abstract:** Capillaire  $\mu$ -Electroforese bewerkstelligt scheiding en identificatie van geladen en neutrale deeltjes in een vloeistofstroom in een capillair kanaal of buis. De vloeistof stroomt laminair door het kanaal onder invloed van hoge hydraulische druk of hoge elektrische potentiaal (electro-osmotic) of beiden tegelijk.

Figuur 14.). De stroomsnelheid van de laminaire vloeistof-deelstromen neemt af in de richting van de wand in het kanaal.

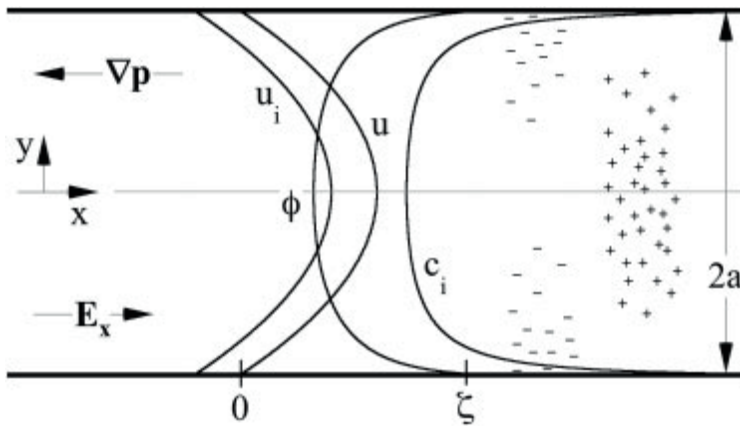


Figure 14. Schematic of a nano-scale tube or channel showing the electric potential  $\phi$ , species concentration  $c_i$ , and velocity profiles. Fluid and species velocities depend on both the pressure gradient, and axial electric field  $E_x$ . (uit: Griffiths et al.).

Onder invloed van een elektrisch potentiaal loodrecht op de stroomrichting vindt een - door specifieke diffusie veroorzaakte - scheiding en verdeling plaats van deeltjes in de vloeistof over de dwarsdoorsnede van het kanaal. Door de scheiding van de deeltjes over de dwarsrichting van het kanaal en afnemende snelheid in het kanaal in de dwarsrichting, zal tijdens het transport een scheiding over de lengterichting van het kanaal ontstaan tussen de deeltjes in de vloeistof.

**Indien het potentiaal dwars op de capillaire buis van buitenaf wordt aangebracht, wordt deze techniek EFFF (=Electric Field Flow Fractination) genoemd. Het wordt Autogene (= door het kanaal zelf veroorzaakt) Electric Field Flow Fractination (AEFFF) genoemd, indien de potentiaal van binnen uit ontstaat, door de eigenschappen van de "double layer" of ook "Debye Layer", die ontstaat tussen capillaire wand en de vloeistof (Figuur 15.).**

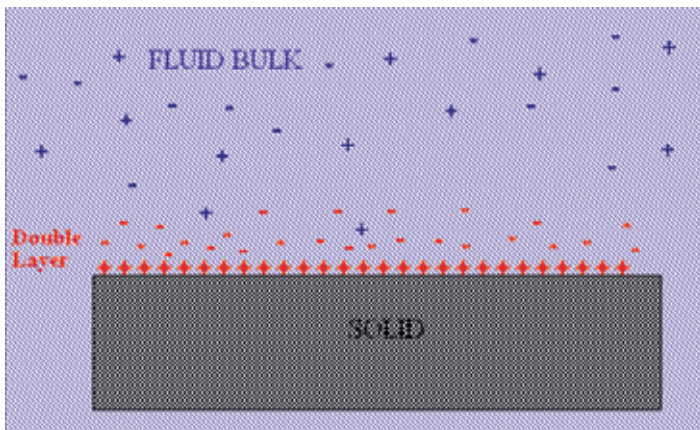
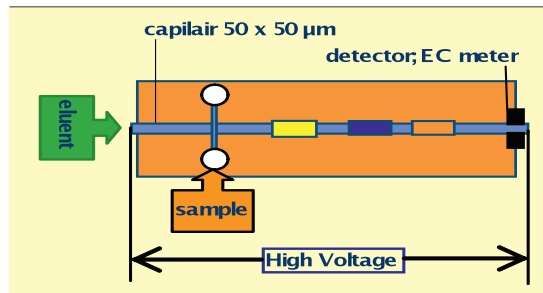


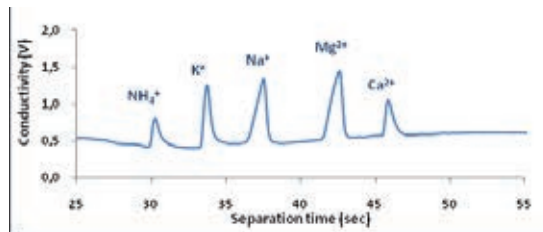
Figure 15. Schematic of double layer in a liquid at contact with a positively-charged solid. Depending on the nature of the solid, there may be another double layer (unmarked on the drawing) inside the solid.

Indien de deeltjes metaalionen betreffen, opgesloten in een klein sample in de eluent in het capillaire kanaal, en ter grootte van de inhoud van het kruispunt van eluent flow en sampleflow (Figuur 16a), zal dit sample uiteengetrokken worden in deelsamples van specifieke ionen in de laminaire lagen en door de verschillende stroom-snelheden in de laminaire lagen worden verdeeld over de lengterichting van het kanaal. Aan het eind van het kanaal kan een geleidbaarheids-detector de variatie in geleidbaarheid van de vloeistof waarnemen als de - inmiddels gescheiden en op lading gesorteerde - ionen de detector passeren (Figuur 16b). Een schematische voorstelling van zowel eluent en sample kanalen is gegeven in Figuur 16c en een Foto van een werkelijke opstelling in Figuur 16d.

- a). Op het kruispunt van de capillairen voor sample en eluent ontstaat een sample plug van  $50 \times 50 \mu\text{m}$  die in het eluent kanaal op basis van lading van de deeltjes in de sample uit elkaar wordt getrokken.



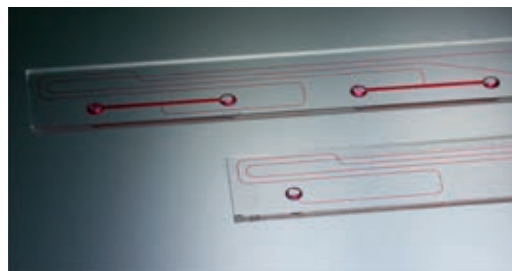
- b). Signalen gemeten door de EC detector



- c). Schematische voorstelling van de drager met ingangen voor de capillairen voor eluent (2+4), voor sample (1+3) en de aansluiting voor de EC detector (rood)



- d). Realistische voorstelling van de drager ( $\pm 6 \times 1.5 \text{ cm}$ ) met bijbehorende kanalen.



Figuur 16. Voorbeeld van een capillaire  $\mu$ -Electroforese sensoropstelling ([www.capilix.com](http://www.capilix.com)).

**Frost and Sullivan** *Microchip Capillary Electroforeses for Water Quality Monitoring.*

Sensor Technology Alert 2010, Industrial Newsletters Frost and Sullivan.

Capillary electrophoresis (CE) is one of the laboratory technologies that might turn out to be successful even in industrial environments. "Capilix was founded in 2005, as a spin-off from a company called Lionix- that is a spin-off company from the University of Twente," says Geert Besselink, chief technical officer at Netherlands-based Capilix. Capilix specializes in development and supply of modular sensor solutions based on lab-on-chip technology; one such a sensor is the microchip CE sensor. "The microchip CE technology was originally adopted by us for examining if it could be developed as an autonomous analysis tool for the ultimate goal to check for life on Mars," says Besselink, who continues, "but then we thought that it might be useful for industrial automation purposes as it does not need an operator." CE is a technique for separation and measurement of organic and inorganic ions. In the conventional CE set-up, a sample is divided into components that migrate through a glass capillary, driven by a strong electrical field. Such a glass capillary might be 50 cm long or even longer. In the microchip CE approach, the glass capillary is replaced with microchannels located in a glass chip. As a result instead of half a meter tube length Capilix offers a chip of 64 mm by 5.5 mm by 1 mm in size with microchannels of width and depth of about 50 micrometers and 10 micrometers, respectively. The lab-on-a-chip consists of two microchannels that cross each other. Electrodes are connected to each end of each channel, giving a sum of four electrodes. One of the microchannels-the primary channel-is used for sample loading. The primary channel is filled with a fluid sample in an electrokinetic way a voltage is applied to the electrodes, which induces bulk fluid flow, caused by the electro-osmotic flow phenomenon. The bulk flow is directed toward the negatively charged electrode-the cathode. Once the sample is loaded, the other channel-the separation channel-is activated by by the application of voltage. A small plug of the sample is propulsed through the separation channel by electrokinetic infusion of a buffer from the buffer reservoir to a waste reservoir. Before entering the waste reservoir, the separated sample components pass a detector that generates output signals that come from conductivity measurement. The voltage applied (-4 kilo Volts to +4 kilo Volts) charges the components of the sample plug so that they move with different velocities. The velocity depends on the amount of charge on the ion and on its size. The resulting measurement is shown in the form of an electropherogram that presents the detector signal versus time plot. Each signal peak represents a different ion, for instance potassium, sodium, or ammonium. The measurement device allows automated sampling and measurement at the rate of six times a hour or even faster, which approaches the concept of parameter monitoring.

Monitoring of parameters in industry is a target application field for the microchip CE sensor. Nowadays, industrial treatment and production processes are automated as much as possible. It would make sense to integrate monitoring and quality control in these automated processes as well. There are actually many industrial processes where on-line measurement of specific ions might imply added value in attaining better process control and thus improved production capacity and product quality.

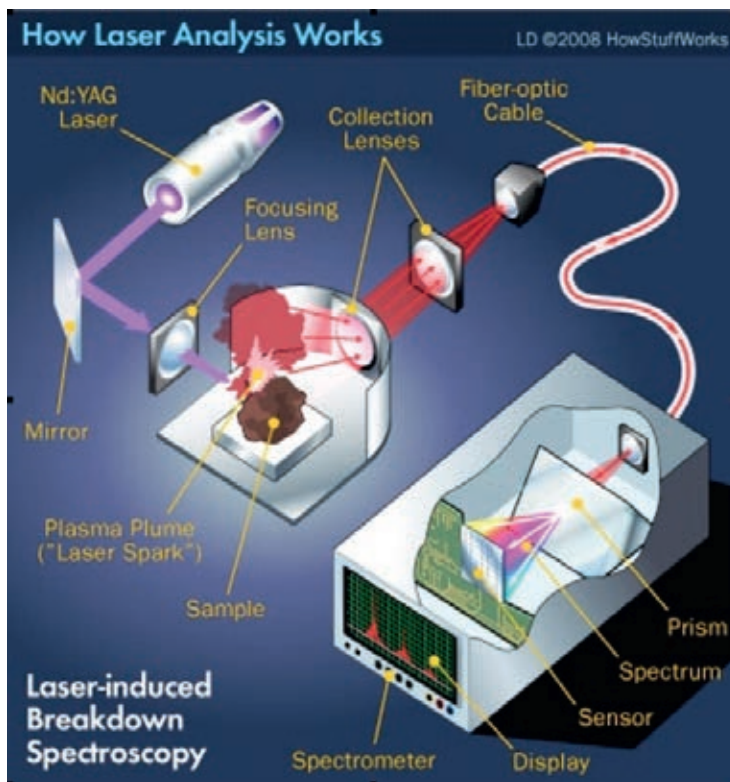
Examples of these industrial processes to be monitored can be found, for example, in drinking and waste water treatment practices. The combination with the on-chip conductivity detection makes the Capella platform especially useful for determining in one run the many different metal ions and other small ions that may be present in these water samples. Such a rapid ion profiling will enable betimes and efficient check and control of different groundwater treatment processes and will secure water quality. Microchip CE sensors can be also useful in the control of irrigation water composition in greenhouses and control of anaerobic digesters in biogas generators. Other industries that shall show interest in this technology include brewing, pulp and paper, food and chemical industries. Capilix microchip CE technology is under patent protection. The company plans include development of integrated optics refractive index sensors as well as multisensor chip integration. "In the near future we will be interested in investments," concludes Besselink.

Details: Geert Besselink, PhD, Chief Technical Officer, Capilix BV, Agora 4, 8934 CJ Leeuwarden, Netherlands. E-mail: g.besselink@capilix.com. URL: www.capilix.com



Figuur 17. Meetstelling van een capilix analyser.

## 1.4 Plasma gerelateerde spectroscopie



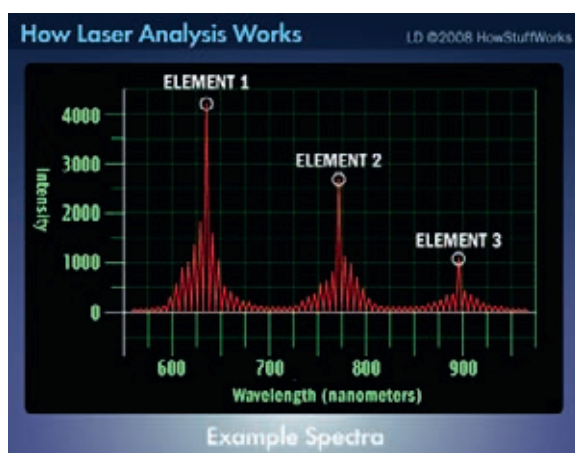
Figuur 18. Op de website <http://science.howstuffworks.com/laser-analysis4.htm> wordt een uitgewerkt voorbeeld gegeven over de werking van laser spectroscopie.

LIBS uses a laser to cut tiny particles from the surface of a sample. But in LIBS, the laser itself creates the plasma instead of a plasma torch. Let's take a look at the four major parts of a typical LIBS system and how they work. The diagram above shows a schematic of the setup.

The laser, of course, is the business end of the instrument. Generally, LIBS systems use a neodymium-doped yttrium aluminum garnet (Nd:YAG) laser at its fundamental wavelength of 1,064 nanometers, but many different lasers have been used. The laser doesn't blast the sample with a nonstop beam. Instead, it shoots pulses, with each pulse lasting about 5 to 20 nanoseconds.

The laser light passes through a lens, which focuses the energy onto the sample. Some systems work on the laboratory bench and accommodate small samples, maybe a few centimeters thick, placed inside a chamber. Other systems can be carried to a remote site and used to analyze larger objects. In either case, the more tightly focused the laser, the less energy is required to break down the sample. In fact, the laser pulses in LIBS typically carry energies of only 10 to 100 millijoules. To put that into context, think of the energy required to lift an apple one meter straight up. That's equivalent to a joule. One millijoule is 0.001 joules – considerably less energy. And yet that's still enough to ablate some of the sample material. As the particles are removed from the sample surface, they are ionized to form a small plume of plasma, what chemists call a "laser spark."

As the plasma plume expands, constituent atoms in the ionized gas become excited. Over just a few microseconds, the excited atoms began to relax, resulting in characteristic spectral emissions. The emitted light travels through a series of collecting lenses, which focus the light and deliver it to a fiber-optic system. The fiber-optic system carries the light to a spectrometer.



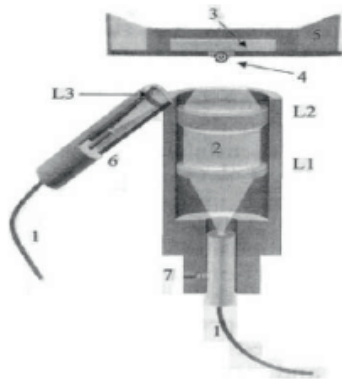
The spectrometer contains a prism, which bends the emitted light, and a camera to photograph the spectra for further study. By analyzing the various wavelengths present, as well as their intensities, chemists can identify both the elements in the sample, as well as their concentrations. The spectra a chemist sees might look something like the graph shown on the right. –LIBS has several benefits. Because the sample requires no special preparation, the process is relatively simple and inexpensive. Not only that, LIBS can be used to determine the elemental composition of any sample, unlike certain techniques that are great at analyzing solids, but not liquids and gases. Even very hard materials are fair game because the lasers carry so much energy. But one of the greatest benefits of LIBS is its ability to provide information without destroying the sample. The laser removes less than a milligram of material, which is practically invisible.

### **LIBS: Laser Induced Breakdown Spectroscopy**

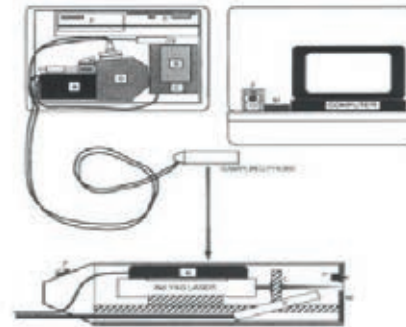
**Song K., Y. Lee and J. Sneddon.** *Recent developments in instrumentation for laser induced breakdown spectroscopy.* Applied Spectroscopy Reviews, 37(1), 89-117 (2002).

Abstract: This review describes, in detail, the most recent developments in instrumentation for laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). The paper focuses on various laser systems, including excimer, CO<sub>2</sub>, and Nd: YAG and their performance in LIBS. The coupling of fiber-optics to LIBS and development of portable LIBS systems and their performance is presented. New approaches such as dual pulse operation, multi-fiber, resonant ablation, and combination with laser induced fluorescence are further described. Finally the use of the Echelle spectrometer in which it has been combined with various charge coupled devices. The real-time detection of halon derivatives, such as CF<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>H, CF<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>H, were studied by Williamson *et al.* using a Q-switched Nd :YAG laser system operated at 1064 nm. A fiber optic cable was used to deliver the laser light as well as to collect emission signals for intense fluorine atom lines. An argon sheath was also used to minimize the mixing of the analyte with room air.





Figuur 19. Sample chamber: (1) fiber optics; (2) laser focusing arrangement; (3) sample; (4) plasma; (5) sample receptacle; (6) light collection; (7) connector fixing screw; (L1) collimating lens; (L2) focusing lens; (L3) light collection lens (24).



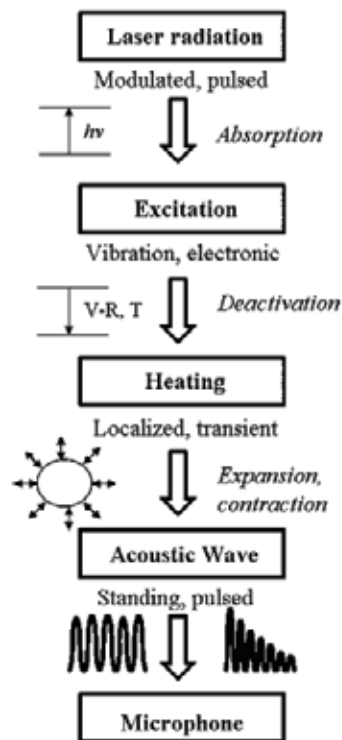
Figuur 20. A prototype of the portable LIBS instruments.

There have been many efforts in the development of a portable LIBS instrument. The first real portable instrument was developed at Los Alamos National Laboratory by the Cremers research group (30). They used a battery power supply and the system weighed only 14.6 kg with the dimension of 46\_33\_24 cm<sup>3</sup>. The whole system was small enough to be fit into a small suitcase and operated by a 12V battery. A passively Q-switched Nd :YAG laser (Kigre model MK-367) was used and the laser system put out 15\_20 mJ/pulse at 1064nm with 4\_8 ns of pulse width. The system was operated at 1 Hz. The signal analysis and detection was done by an optical fiber, 1/8-m spectrograph (Oriel Model, Multispec) and a compact CCD system. The system is shown in Figuur 19-20. Barbini *et al.* also developed a portable LIBS system for remote detection using a conventional laser power supply and laser system. However, their system had limited length of the fiber optic cables.

**Tawfik, W., Y. Mohamed** *Calibration free laser-induced breakdown spectroscopy identification of seawater salinity.* Optica Applicata, Vol. XXXVII, No. 1-2, 2007.

**Abstract:** Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) has been used as a remote sensing system to analyze seawater samples and to identify their salinities without ordinary calibration curves. The plasma is generated by focusing a pulsed Nd:YAG laser on the seawater surface in air at atmospheric pressure. Such plasma emission spectrum was collected using wide band fused-silica optical fiber of one-meter length connected to a portable Echelle spectrometer (Mechelle 7500 - Multichannel Instruments, Stockholm, Sweden) with intensified CCD camera. Spectroscopic analysis of plasma evolution of laser produced plasmas has been characterized in terms of their spectra, electron density and electron temperature assuming the local thermodynamic equilibrium (LTE) and optically thin plasma conditions. Three elements Na, Ca and Mg were determined in the obtained spectra to identify the salinity of seawater samples. The electron temperature  $T_e$  and density  $N_e$  were determined using the emission intensity and Stark broadening. The obtained values of  $T_e$  and  $N_e$  for natural seawater sample (salinity 3.753%) are  $11580 \text{ K} \pm 0.35\%$  and  $3.33 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \pm 14.3\%$ . These values exhibit a significant change only if the matrix changes (i.e., the salinity changes). On the other hand, no significant difference was obtained if  $T_e$  and  $N_e$  were determined using any of the three elements (Na, Ca and Mg) in the same matrix. It is concluded that  $T_e$  and  $N_e$  represent a fingerprint plasma characterization for a given seawater sample and its salinity could be identified using only one element without need to analyze the rest of elements in the seawater matrix. The obtained results indicate that it is possible to improve the exploitation of LIBS in the remote on-line environmental monitoring, by following up only a single element as a marker to identify the seawater matrix composition and salinity without need to analyze that matrix which saves a lot of time and efforts.

## Photoacoustic lensing



In de review van Winefordner *et al.* (2004), geven zij een beschouwing over de klassieke Photoacoustics, waarbij met een gepulsde laser door specifieke opwarming acoustische golven worden opgewekt, die met behulp van een druksensor of microfoon kunnen worden gedetecteerd.

Bicanic *et al.* (1992) beschrijven Thermal Lensing, een speciale methode uit de Photoacoustics. Bij deze methode wordt langs thermische weg een lenswerking in een vloeistofmonster opgewekt door een gepulseerde Laser, waarvan de stralingsfrequentie is afgestemd op de eigenschappen van het te meten ion. Een tweede laserbundel kan door deze lens worden afgebogen in overeenstemming met de ion concentratie.

## 1.5 Electrochemical biosensors

Ding *et al.* (2008) geven in een uitgebreide review paper een samenvatting van de verschillende methoden die worden toegepast in electrochemische biosensoren. Onder de voordelen vermelden ze hoge gevoeligheid, selectiviteit, snelle analyse en het kunnen werken in troebele oplossingen. Tevens zijn deze sensoren geschikt voor miniaturisatie en toepassing in on-line control. In overeenstemming met het type van de 'recognition elements', kunnen electrochemische biosensoren worden geclassificeerd als immunologische, enzymatische, non-enzymatische receptor, DNA en whole-cell electrochemische biosensoren. De sensoren zijn vooral in gebruik bij het meten van electrochemische activiteit of reacties van organismen (species). In hun paper specificeren ze:

**Recombinant cells:** the sensing elements prepared by fusing a reporter gene to the cells for eliciting a response to an analyte.

**Potentiometry:** involving potential determination between indicator and reference electrodes at zero current under equilibrium conditions for monitoring the accumulation of charge due to selective binding at the indicator electrode surface.

**Amperometry:** measuring the current resulting from the electrochemical oxidation or reduction of an electroactive species at a constant applied potential.

**Conductometry:** measuring the change in the conductance of the biological component arising between a pair of metal electrodes.

**DOX electrochemical sensor:** Comprised of 96 sets of three-electrode configuration commensurate with the dimensions of conventional 96-well plate in which the cells are cultured. During cell respiration, oxygen is consumed, and the measured current arising from the reduction of oxygen at negative potentials reduces to a threshold value. The time to achieve this threshold current is proportional to the initial cell concentration.

**Impedance spectroscopy:** a transient electrochemical method by applying a small amplitude of perturbing sinusoidal voltage to the electrochemical cell and measuring the resulting response, including non-Faradaic and Faradaic impedance. Non-Faradaic impedance is performed in the absence of any redox probe, while Faradaic measurement requires redox-active species.

**Action potential:** the sequential, electrochemical polarization and depolarisation that travels across the membrane of a nerve cell in response to stimulation.

Microfluidics: fluidics in structures on micron and smaller-length scales, resulting in low turbulence, with laminar flows.

**Ding L., D Du<sup>1</sup>, X. Zhang** and **H. Ju.** *Trends in Cell-Based Electrochemical Biosensors.* Current Medicinal Chemistry, 2008, Vol 15, No14.

**Abstract:** Cell-based electrochemical biosensors have contributed tremendously to the fields of biology, medicine, chemistry, pharmacology, and environmental science. With electrochemical transducers and whole cells as the recognition elements, these biosensors provide new horizons for biosensing and life science research. This review focuses on the research accomplishments on this topic over the last three years, and is divided into three sections according to the types of cellular responses. Our aim is to highlight how simple and sensitive electrochemical methods can be coupled with cells by virtue of the integration of interface control, nanotechnology and genetic engineering to generate new enabling technologies. Some specific examples to demonstrate how these sensors are useful in medicinal chemistry and drug design have also been discussed. It is hoped that this review can provide inspiration for the development of fast, selective, sensitive, and convenient detection and diagnosis platforms.



## Bijlage II Arealen bedekte teelt

### 2.1 Arealen in Nederland

Tabel 6. Areaal (ha) van bedekte teelten op substraat in Nederland (KWIN 2010).

	Totaal	Groenten	Snijbloemen	Potplanten		Perkplanten	Overig sierteelt	Fruit	Boomteelt
				bloeiend	blad				
1975	7.907	4.683	1.663	340	449	112	975	117	40
1980	8.761	4.658	2.983	282	271	147	292	56	65
1985	8.968	4.559	3.221	301	385	170	198	39	95
1990	9.593	4.453	3.733	425	558	218	205	32	143
1995	10.042	4.247	3.832	581	554	373	231	34	197
1998	10.561	4.282	3.815	661	590	489	235	29	325
1999	10.144	4.590	3.963	465	618	285	218	43	316
2000	10.526	4.201	3.923	680	581	497	246	30	369
2001	10.524	4.271	3.815	701	582	492	255	32	376
2002	10.538	4.288	3.770	691	581	489	295	38	390
2003	10.539	4.320	3.666	737	575	507	283	71	379
2004	10.395	4.267	3.564	767	573	543	249	40	395
2005	10.540	4.445	3.414	788	589	550	275	46	433
2006	10.381	4.548	3.248	838	548	489	258	49	403
2007	10.374	4.571	3.165	845	551	486	279	61	416
2008	10.166	4.647	2.953	941	489	459	204	66	405
2009	10.324	4.826	2.856	953	511	475	211	61	432

### 2.2 Arealen in Europa

Wijnands (2004) onderzocht de positie van de Nederlandse kasgroentes. In Tabel 7. staan karakteristieken van landen die hij in zijn onderzoek betrok. Binnen Europa blijken de meeste kassen (~90%) in Spanje, Turkije en Italië te staan. In Nederland en Spanje staan staat 14% van het totale groente areaal in kassen. In de overige landen is dat veel minder (<6%). De gebieden in Oost Europa, met name Polen, Bulgarije, Hongarije en Roemenië, worden steeds belangrijker (Tabel 7.).

Tabel 7. Overzicht groententeelt in diverse Europese landen (Wijnands, 2004).

Land	Inwoners (miljoen)	Inkomen US\$ (GDP/hoofd)	groenteteelt (ha)	Kassen (ha, groente, bloemen)
Nederland	16	22.300	71.600	10.500
Duitsland	82	23.800	157.600	3.500
Verenigd Koninkrijk	60	37.700	116.000	2.000
Frankrijk	61	24.800	292.200	8.500
Polen	39	4.100	203.600	6.300
Spanje	40	17.100	395.000	52.300
Marokko	30	1.000	183.300	8.800
Italië	58	22.500	553.000	29.700
Turkije	67	2.200	1.007.000	40.900
Egypte	70	1.200	556.000	1.200

Ook in Tabel 8. en Tabel 9. zijn arealen van bedekte teelten in verschillende landen gegeven. Aangezien door de verschillende auteurs andere bronnen zijn gebruikt verschillen de cijfers enigszins. Wat niet verschilt is het enorme potentieel van Spanje. Spanje maakt sinds de jaren zeventig een snelle ontwikkeling door: een oppervlakte van meer dan 50.000 ha met hoofdzakelijk plastic kassen voorziet de Europese markt van groentes. Belangrijk zijn in de regio Almería in het bijzonder tomaat, meloen, paprika en komkommer. Er worden nauwelijks bloemen geteeld (Van Os, 2000). In Tabel 8. is op basis van beschikbare kennis een inschatting gemaakt van de ontwikkelingen in de substraatteelt (Van Os, 2000).

Tabel 8. Verwachte arealen substraatteelt met open of gesloten\* systeem in verschillende Europese landen, Japan en China vanaf 2000 (Van Os, 2000).

Land	Opp. (ha) bedekt	Totale opp. grondloze teelt (ha)		Marktvooruitzichten verwachte opp die veranderen	
		Open+gesloten systemen (a)	Gesloten systemen % van (a)	Grond → gesloten substraat systeem	Open → grondloos gesloten systeem
Nederland	10 125	5 000	70	1 000	1 000
Frankrijk	8 500	1 200	10	1 000	500
Spanje	42 500	3 000	5	3 000	2 000
Italië	25 000	190	10	1 000	50
Duitsland	4 600	560	40	1 000	300
UK	1 000	460	50	100	100
België	2 250	1 000	10	500	800
Griekenland	5 000	110	20	1 000	20
Japan	50 000	1 000	10		
China	1 900 000	1 000	20		

\*Gesloten = de voedingsoplossing recirculeert en er ontstaat zo min mogelijk spui

Tabel 8. geeft aan dat Spanje in het jaar 2000, een oppervlak van 3000 ha substraatteelt had waarvan 5% gesloten was (recirculatie van voedingsoplossing). Het was de verwachting dat in de volgende 5 jaar nog eens 3000 ha van grond naar substraat zou overgaan terwijl hiervan 2000ha gesloten zou zijn. In de jaren 2000-2005 zijn er echter in Spanje ontwikkelingen geweest die het optimisme hebben ondergraven. Aangezien de marktprijzen te laag werden, de waterkwaliteit onvoldoende verbeterde en het investeringsklimaat verslechterde is de verwachting t.a.v. de overgang naar substraatteelt niet uitgekomen. Momenteel is de inschatting dat er tussen de 4000 en 5000 ha substraat ligt in Spanje waarvan hooguit 1000 ha gesloten. In Spanje wordt voor ongeveer 50% perliet gebruikt en 30% steenwol. Spanje is duidelijk nog geen verzadigingsmarkt, maar heeft nog groeipotenties. Het blijft echter onzeker. Het areaal in Nederland is inclusief potplanten. In 2000 werd nog een verdere groei verwacht door toename van het areaal met gewassen die al op substraat staan. Dit is niet zo gebeurd. De verwachte toename van gesloten teelten in Noord West Europa is gebaseerd op de strenge milieuwetgeving. In de landen rond de Middellandse zee zullen voornamelijk economische motieven leiden tot veranderingen, o.a. de beschikbaarheid van een goede waterkwaliteit, verbod op het gebruik van methyl-bromide, de benodigde investeringen en verwachtingen van opbrengst en kwaliteit. Onbekend is de reden dat steenwol in de landen rond de Middellandse zee niet in areaal toeneemt. Gedacht wordt aan oorzaken in de richting van marketing, teelttechniek, kosten of opleiding. In Tabel 11. zijn de hectares in de Europese landen gedurende de periode 1996-2007 gegeven. De Oost Europese landen hebben een grote potentie gekregen om het areaal glastuinbouw uit te breiden. Tabel 11. toont de groei van het areaal in Polen, van 2500ha in 1996 tot 8000ha in 2007.

## 2.3 Arealen in de wereld

Het areaal van teelten met plastic kassen in de wereld is gegeven in Tabel 9. Jouët (2001) constateert een areaaltoename van ongeveer 15-20% te zien in Afrika en het Midden-Oosten, vooral Israël en Algerije. Zowel in Kenia, Tanzania en Zambia is interesse om kassen te bouwen. Tussen de 1000 en 2000m hoogte heerst een aantrekkelijk klimaat met veel licht. Door de lagere arbeidskosten en gunstige belasting voorwaarden is er zelfs al een trek waarneembaar naar Ethiopië. Het gaat hierbij met name om de teelt van rozen en de vermeerdering van stekken (chrysanth). Het areaal wordt geschat op 500-1000ha in totaal.

Tabel 9. Areaal (ha) in 2001 van de teelt onder plastic in verschillende landen (Jouët, 2001).

Afrika		Midden Oosten		Noord, Centraal en Zuid Amerika		Europese Unie		Overige Europese landen	
Algerije	6 000	Israël	6 500	USA	9 250	Spanje	49 380	Zwitserland	600
Tunesië	1 307	Turkije	14 000	Canada	600	Gr. Britannië	2 500	Rusland	3 250
Egypte	2 430	Jordanië	2 000	Mexico	1 200	Italië	77 400	Roemenie	900
Marokko	10 000	Saudi Arabië	1 550	Argentinië	600	Duitsland	950	Tsjechië & Slowakije	4 900
Zd Afrika	2 500	Libanon	1 250	Colombia	4 500	Frankrijk	9 200	Polen	2 000
		Syrië	2 000	Ecuador	2 700	Griekenland	3 000	Kroatië	1 200
Ethiopië				Brazilië	700	Portugal	2 700	Servië	5 040
Kenya				Venez.la	400	Nederland	400	Hongarije	6 500
						Oostenrijk	450	Uzbekistan	5 334

Van de landen buiten Europa in Tabel 9. zijn voor de substraatteelt vooral belangrijk Canada en de VS, terwijl Mexico duidelijk een opkomende markt is. In Azië is Japan een belangrijke producent in beschermde teelten (Tabel 8.). Door het grote aantal kleine bedrijven en de afwezigheid van handel in grond is opschaling een groot probleem, en dat is nodig om investeringen te kunnen doen. Naast Japan is China de opkomende markt (Tabel 8. en Tabel 10.). Het areaal beschermde teelt in China is snel toegenomen en neemt nog steeds snel toe. In Tabel 10. is te zien dat het totale areaal bijna verdubbelde tussen 1993 en 1996, maar tot 2002 nog eens meer dan verdubbelde. De verwachting is dat het areaal in de toekomst verder toe zal nemen, waarbij langzaam ook het areaal met duurdere kassen met meer verwarming zal gaan groeien. In Tabel 8. is te zien dat het areaal substraatteelt nu zo'n 1000 ha bedraagt, maar gezien de groei van het kassenareaal zal dit ook snel groeien. Daarnaast is in grote delen van China een watertekort dat mensen dwingt om zuinig met water om te gaan. Wel is het zo dat lokale substraten hier een sterke voorkeur genieten vanwege de lage investeringen.

Tabel 10. Areaal (ha) in China (Zhang Zhibin, 1999; Jiang et al. 2004).

Jaar	Totaal (ha)	Plastic tunnel		Kassen (lean-to-type)	
		Groot	Middel & klein	Verwarmd	Niet verwarmd
1993	346.467	80.133	186.200	5.800	74.333
1996	698.067	186.667	334.133	4.800	172.467
2002	1 963 000	753 000	714 000	29 000	467 000



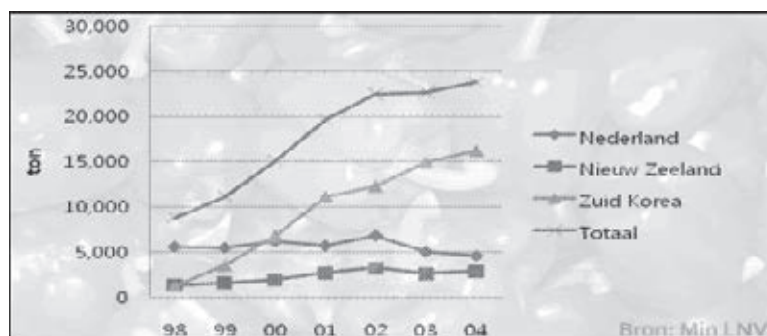


Tabel 12. Arealen van hoge plastic tunnels wereldwijd (Jouët, 2001).

Africa		Middle East		North, Central and South Amerika		European Union		Other European countries	
Algeria	6 000	Israël	6 500	USA	9 250	Spain	49 380	Switzerland	600
Tunis	1 307	Turkey	14 000	Canada	600	Gr. Britain	2 500	Malta	100
Egypt	2 430	Jordan	2 000	Mexico	1 200	Italy	77 400	Rusia	3 250
Maroc	10 000	Sa. Arabia	1 550	Guatemala	310	Germany	950	Rumania	900
Sth Africa	2 500	Lebanon	1 250	Argentina	600	Belgium	350	Cz. Rep. & Slov	4 900
Kénya	150	Siria	2 000	Chile	300	France	9 200	Poland	2 000
Cameroun	21	Chypre	235	Colombia	4 500	Greece	3 000	Croatia	1 200
		Bahrain	60	Ecuador	2 700	Portugal	2 700	Serbia	5 040
		Kuwait	350	Brazil	700	Netherlands	400	Hungary	6 500
		Quatar	65	Venezuela	400	Austria	450	Uzbekistan	5 334
		Emirates	120			Finland	200	Albania	
		Yemen	100			Sweden	60		

Opvallend is dat er voor Turkije verschillende arealen voor kassen en hoge plastic tunnels worden genoemd. Eurostat geeft in Tabel 11. weer dat in 2001 in Turkije 43.100ha gewassen onder glas dan wel in hoge plastic tunnels werden geteeld. Tabel 12. geeft aan dat in Turkije in 2001 14.000ha plastic tunnels zijn. Deze cijfers wijken af van de 35.000ha die prof. Tüzel in april 2008 noemde (mondelinge mededeling). Mogelijk dat in zeven jaar tijd deze verschillen ontstonden. De genoemde cijfers kunnen worden beschouwd als een indicatie van het areaal onder glas/ hoge tunnels geteelde gewassen en de potentie voor uitbreiding dan wel substraatteelt.

De tuinbouw in Zuid-Korea is een zeer kansrijke sector voor Nederlandse bedrijven, en meer in het bijzonder de toelevering aan de groenten- en sierteelt in kassen. Het land heeft zich goed hersteld van de economische recessie in 1998 en sindsdien is de consumptie van groenten en de omzet van bloemen gestaag gestegen. Tijdens de recente (2007-2009) mondiale economische crisis nam de Zuid-Koreaanse overheid effectieve maatregelen om een recessie te voorkomen. In 2009 groeide de economie met 0,2 procent en in 2010 kwam zij krachtig terug met een groei van 6,5 procent. Voor de periode 2011-2014 voorspelt de Economist Intelligence Unit (EIU) een gemiddelde jaarlijkse groei van het bbp van 4 procent. Voor de nabije toekomst ziet het ernaar uit dat de vraag naar producten van hoge kwaliteit zowel op groenten- als sierteeltgebied verder zal toenemen.



Figuur 21. Import van paprika's in Japan.

De Koreaanse paprikateelt is in 1994 begonnen met een Nederlandse proefkas van 0,3 ha op het eiland Jeju. In slechts zeven jaar tijd heeft Korea zich ontwikkeld tot de grootste exporteur van paprika's naar Japan, zowel in hoeveelheid als in waarde. Daarmee heeft het land in rap tempo de koppositie van Nederland overgenomen. Daarnaast is Korea sinds 1998 ook de grootste tomaten-exporteur naar Japan. Het land heeft een dominante positie verworven met een aandeel van 80 procent in de totale Japanse import. Op het gebied van komkommers is Korea zelfs de enige exporteur naar Japan.

Het is de verwachting dat de export van kasgroenten verder zal toenemen door de stijgende opbrengsten van groenten onder glas. Het ministerie van Voedsel, Landbouw, Bosbouw en Visserij is erop uit om de sector verder te ontwikkelen en de exportmarkt van groenten te diversifiëren.

Tot eind 1999 werd 99 procent van alle in Korea geproduceerde paprika's geëxporteerd naar Japan. Sinds kort neemt de binnenlandse consumptie echter snel toe tot zo'n 5 à 10 procent van de productie. Vooral bij jonge Koreaanse consumenten begint het een geliefd product te worden en de verwachting is dat deze trend verder doorzet. Dit zal voor Nederland tot een verdere vergroting van de eerder genoemde afzetmarkt leiden. Hoewel de Nederlandse tuinbouw vooral in het geval van paprika's last heeft van zware Koreaanse concurrentie op de Japanse markt, liggen hier juist wel kansen op het gebied van uitgangsmateriaal, zaden, kassen en aanverwante technologie. Van de 200 hectare onder glas is meer dan 80 hectare van Nederlandse origine.

De Nederlandse agribusiness richt zich vooral op de export van uitgangsmateriaal, kennis, technologie en apparatuur voor de groenteteelt (onder glas) in Zuid-Korea, om zo de productiviteit en kwaliteit te verhogen. De Koreanen zijn succesvol geweest in het ontwikkelen van een Nederlandse manier van kasteelt en zijn tevreden met de resultaten.

Begin 2009 is door een samenwerking tussen het Nederlandse trainingsinstituut PTC+ en het Koreaanse ATEC een trainingscentrum voor de glastuinbouw gebouwd door een Nederlandse kassenbouwer en met financiële steun van de Koreaanse overheid.

In de nabije toekomst liggen er kansen voor Nederlandse kassenbouwers en hun toeleveranciers. De Koreaanse overheid is van plan om tussen 2009 en 2011 300 miljard won (€ 187 miljoen) te investeren in de bouw van 500 hectare kassen. De bedoeling is dat hierin groenten zoals paprika en tomaat worden geproduceerd. De Koreaanse overheid is ervan overtuigd dat producten met hoge toegevoegde waarde voor de export alleen geproduceerd kunnen worden in high-tech glastuinbouw. Nederlandse bedrijven zijn hierbij nadrukkelijk in beeld. (Bron: EVD.nl)

# Bijlage III    Overzicht voorgaande projecten

## Hydrionline projecten (1996-2006)

### Hydrionline I en II

De serie Hydrionline-projecten is in drie fasen opgezet. Fase één -**Hydrionline I**- was vooral de fundamentele onderzoeksfase, waarin mogelijkheden en onmogelijkheden op fysisch, fysiologisch en technologisch gebied werden verkend. Ideeën, die konden voldoen aan de EET-vraagstelling, werden gegenereerd en op laboratoriumschaal uitgetoet. In deze fase was er nog niet de belemmering, dat de ideeën ook buiten het lab zouden moeten functioneren. In **Hydrionline II** werd vooral de praktische haalbaarheid en het nut van de resultaten van Hydrionline I onderzocht. Omdat de betrokken bedrijven vanuit commercieel oogpunt duidelijk belangstelling toonden voor bepaalde onderwerpen, werd het onderzoek op een beperkt aantal ideeën uit Hydrionline I toegespitst en werd de verdere ontwikkeling op die onderwerpen gefocust. Eerste pogingen werden ondernomen om in een praktijknabije kas een proof-of-principle te leveren voor met name de levensvatbare ideeën. Hydrionline II was eigenlijk te kort. De overgang van lab naar kas en het testen in een kas bleek moeilijker dan in eerste instantie was ingeschat. De proof-of-principle kon niet voor alle onderwerpen goed worden uitgewerkt. Na Hydrionline II werd overwogen om hetzij verlenging van het project aan te vragen dan wel een vervolgproject aan te vragen. Inmiddels bleek de belangstelling van bedrijven voor de eindresultaten te zijn toegenomen. Dat maakte het mogelijk om, met nieuwe commerciële partners, een nieuw Hydrionline project in te dienen bij het Senter-Novem bureau.

### Hydrionline III

#### De Doelstelling

In de oorspronkelijke doelstelling staat centraal:

- het ontwikkelen van een geïntegreerd monitoring- en besturingssysteem voor optimale besturing van de voedingsstromen, toepasbaar in gesloten teeltsystemen in de glastuinbouw-praktijk, waarvan de basis wordt gevormd door een gewasmodel en een substraatmodel.
- het toepassen van de Hydrionline III-resultaten in de praktijk leidt tot een optimaal functioneren van gesloten teeltsystemen in relatie tot water- en nutriëntentoediening. Voeding en hergebruik van recirculatiewater kunnen hiermee zodanig op elkaar worden afgestemd dat de afvalstroom tot aan de grens van het fysisch haalbare wordt beperkt.
- de Hydrionline-producten worden gebruikt om het productieniveau en de kwaliteit van het tuinbouw product te verbeteren.

#### De projectresultaten

De projectresultaten, in de vorm van industriële producten, brengen een directe koppeling tot stand tussen de volgende grootheden en processen in de kas:

- een plant-substraatmodel wordt voorzien van on-line informatie via het meten van het (micro)klimaat, de fysiologische respons en de status van het gewas met on-line plantsensoren voor lichtonderschepping en fotosynthesecapaciteit en de concentratie van individuele meststoffen in het wortelmilieu
- het plant-substraatmodel berekent on-line de groeipotentie en de hiermee verbonden vraag naar meststoffen en water
- een meetgoot meet per plant: de wateropname, de verdamping, de hoeveelheid gietwater en de hoeveelheid drain
- toegepast op een model van het gootsegment bepaalt een softsensor de momentane wateropname en de momentane nutriëntopname per ion. Hierbij wordt gebruik gemaakt van dynamische state-space evaluaties uit de moderne systeemtechniek
- een beslissingondersteunend systeem baseert zich op het on-line plant-substraatmodel, en adviseert over de verwachte hoeveelheid water en nutriënten die gedurende de komende dag wordt opgenomen
- doseerapparatuur voor meststof-toediening wordt bestuurd door een regelaar, die op basis van optimal model-based control het water en de nutriënten toedient, via een chemisch haalbaar en technisch uitvoerbaar bemestingsrecept, aan een mengsel van hergebruikt retourwater en schoon water
- integratie van (meet)gegevensstromen en besturingsdata in een software- en hardware omgeving voor procesbesturing en beslissingondersteuning in een z.g. SCADA (supervisory control and data acquisition system)

## Status van de producten

**Wat werd opgeleverd:** Tijdens proof-of-principle experimenten werd vastgesteld dat milieubesparing samen met kwaliteit- en productiesturing mogelijk is en dat de oorspronkelijke doelstellingen haalbaar zijn. Zowel proof-of-principle experimenten als experimenten bij tuinders toonden aan, dat verschillende producten het stadium hebben bereikt van een haalbaar praktisch toepasbaar eindresultaat. Het betreft hier: ionspecifieke concentratiemeting, lichtreflectiemeting, fotosynthese monitor, wateropname en drainhoeveelheid meting via een meetgoot, reconstructie van de wateropname door de plant via een softsensor en de basale regelaars voor water en nutriënten. Ook het beslissingsondersteunende adviessysteem toont markt-potentie. Dit kwam naar voren tijdens een evaluerende workshop waar Hydrionline III resultaten werden gepresenteerd en deelnemende tuinders daar positief op reageerden.

**Wat werd er niet bereikt:** De technologische haalbaarheid van de onderdelen “reconstructie van ionopname door de plant” en “optimal model-based regelaars” werd aangetoond zowel in proof-of-principle experimenten als in praktijknabije kassen. Momenteel is het stadium van praktische toepassing nog niet bereikt. Wel zijn ze door de commerciële partners als zeer perspectiefvol aangemerkt. Praktische toepassing van deze producten is vooral afhankelijk van het beschikbaar zijn van een voor tuinders betaalbare ionconcentratie meetset per kascompartiment. Het uiteindelijke resultaat voor de tuinder wordt bepaald door wat de toeleverende bedrijven werkelijk op de markt gaan brengen.

## EU-project Closys (2000-2004)

### Abstract

The EU project CLOSYS aimed at developing a CLOsed SYStem for water and nutrients in horticulture. The main objective was to control water and nutrients accurately such that pollution is minimized and crop quality enhanced. The closed system as developed in this project consists of crop growth models and substrate models, a new substrate, an expert system, a real time controller, fluorescence sensors, ionselective sensors and a technical infrastructure.

- Plant model: Mechanistic models for rose and sweet pepper were build and self-learning capacity was introduced. The models simulate crop growth, and demand and uptake of water and individual nutrients.
- Plant sensor: A fluorescence imaging system was developed and tested to be used as an indicator for plant performance and stress factors.
- Nutrient sensor: An on-line multi-ion sensor measures the concentration of individual nutrients pH and EC of the recirculating water in the greenhouse.
- Substrate model: A 3D substrate model simulates the water and nutrient flows in the substrate depending on the root absorption and fertigation.
- Substrate: A rockwool substrate with improved physical and chemical properties was developed to allow a better control of water and nutrient fluxes in the root-zone.
- Expert system: The expert system, using model and sensor information and weather forecasts, determines a daily plan for fertigation. This plan contains the set-points for the real time controller.
- Real time controller: The real time controller controls the water and nutrient supply. It upgrades the fertigation parameters (irrigation EC, dose and frequency) to satisfy the set-points issued by the expert system, depending on current status of the system and on time constants and dynamic characteristics of the system.
- Technical infrastructure: All subsystems were integrated such that they can request data from the irrigation computer database. With these data, new set points for fertigation are calculated, whereafter the irrigation computer executes the requested tasks.
- Closed system: All components together form the closed system for water and nutrients.

The performance of the closed system was compared to a standard sweet pepper growing system. The system has been running satisfactorily during a prolonged period (1 and a half year). Water and nutrient use, its availability in the rooting zone as well as the recirculating drainage water were controlled accurately.

<http://www.closys.nl/projectinfo.htm>

## EU project Waterman (1996-2000)

### Abstract

The Waterman system is a monitoring and control system for water management of soil based production systems, that minimises water use and prevents from leaching, by replenishing just the amount of water evaporated from plants and soil. It consists of a Decision Support System, an Irrigation Controller and sensors for water related parameters. It operates in greenhouses as well as in out-door situations and has three operating modes: semi-arid conditions with deep water tables, wet conditions with shallow water tables and situations with an intermediate water table. The system incorporates two algorithms: MIN-WATER and MIN-LEACHING. The first algorithm uses a twotensiometer based controlled irrigation system. The second incorporates an ET-model based feed forward and a soil sensor feed back controller. The SENSOR-task delivered several prototypes of soil moisture sensors, pore water EC sensors and dielectric tensiometers. The EC-pore water sensor (Sigma-Probe) is available on the market, as well as the soil moisture sensor (WET-sensor). The WET-sensor can measure soil moisture content, bulk EC and temperature. The Sigma-probe opens new possibilities for controlled fertilisation applications and monitoring of total nutrient (and maybe Nitrate) concentration or leaching. More research should be performed on the dielectric tensiometer. Especially the hysteresis model must be further refined.

Before practical implementation, more practical experimental work is needed. In general, when sensors are used to control irrigation, accuracy problems arise due to the spatial and temporal soil variability. The main solution for this is to add more sensors and to use mean values. It is preferred to use hydraulic pressure head sensors, since this leads to a calibrated parameter that can be compared between different applications. Under practical conditions, standard hydraulic tensiometers might be used, since a dielectric tensiometer is not yet available. As an alternative, soil moisture content sensors (WET-sensor) can be used, in those situations where no absolute calibration is needed. The system was tested in four situations together with several sensor types and irrigation systems. Israeli research has indicated that the MIN-WATER algorithm works, and that water saving can be done without losing product quality. Under N-European conditions, in a simulated outdoor experiment with intermediate water table heights, the system showed that it was capable of creating a dry buffer layer underneath a wet root zone, and so minimises leaching. The WATERMAN system performed well under Mediterranean conditions for container crops. Dutch research in a greenhouse showed that the MIN-LEACH algorithm works and prevents leaching under the condition that correct set-points for the WET-sensors can be found from empirical research. A 2-dimensional hydraulic model for horizontal and vertical soil water movement in unsaturated zone was made available (ADHYDRA). This model can be used (off-line) to develop guidelines for the Decision Support System or the farmer for choosing set-points. This ADHYDRA code, based on earlier work by Simunek *et al.* (1994), was embedded into a simulation tool for irrigation scheduling (Irrigation Control Simulator ICS). A calibration tool was completed and validated under a limited number of situations. For research purposes, this software is available on a CD-ROM.

### Future actions

The project has led to possibilities for further research, tests or applications. This work is described in the Technology Implementation Plan (TIP). Here a summary of the items is listed:

- The dielectric tensiometer prototype should be brought to market. Follow up the TIP according to the development of a final dielectric tensiometer.
- A research project should be defined to develop an in-situ monitoring technique for nutrient (Nitrate) concentration or leaching in deeper soil layers, to be used for nutrient management.
- The Waterman principle should be further introduced into practice, through dissemination and demonstration projects. For this, setting up an EU-co-funded demonstration project is needed.
- This project could also focus on the development of a decision support system for farmers to be able to manage set-points and EC-levels.

## **EU project Hortimed (2000-2003)**

### **Minimise fresh water use**

Greenhouse cultivation can provide high-quality product all-year round with an efficient use of resources like water. Indeed, in the last decades protected cultures have developed rapidly in many regions, in particular (but non only) in the Med countries, where the mild temperature during winter makes it possible to produce low-cost vegetable (mostly) crops in very simple shelters. Low-technology protected horticulture industry has allowed the economic development of many marginal (poor) regions. In this sense the example of Almeria (Spain) is outstanding. For the future development of Med protected horticulture, an update of whole production technology is needed in order to face the increasing competition arising from globalisation of both production and marketing. Moreover, the enhanced awareness of environmental pollution provoked by agriculture, the increasing demand of healthy foods, and the shortage of resources like water, are forcing the growers to introduce more sustainable growing techniques. In general, Med growers should produce, in environmental-friendly way, high quality standard products, rather than low-price commodities. The construction of modern greenhouses with better climate control and the use of treated seawater for irrigation are the most relevant aspects of this development, which also needs proper education and training of growers.

### **Methods to increase utility of lower quality water**

Current literature reports two mathematical models (linear or Mass/Hoffman's model and non-linear or Van Genuchten/Hoffman's model) that are relatively simple and useful to interpret experimental data, but do not seem suitable for commercial application. The fundamental parameters of the models, i.e. the salinity threshold value (the maximum salinity without any significant reduction in growth or yield) and the salinity yield decrease (the percentage yield decrease per unit increase in salinity above the threshold) are influenced by many cultural and environmental factors, as also demonstrated by some results of the experiments conducted in Pisa in 2000 (see Task 2.3). Moreover, the influence of salinity on produce quality and the incidence of specific physiological disorders that are responsible, at least in part, for yield reduction (e.g. blossom-end rot in tomato), is difficult to be described by simple mathematical models. Even if it is assumed that the relationship between quality parameters can be described by some (simple) equation, there is the problem to evaluate the overall effect. In most vegetables, market quality does not depend only on one or two measurable quantities (dry matter or sugar content, texture, acidity, colour), but on array of parameters that recently began to be assessed following the sophisticated and expensive approach of "panel test" derived from the food industry. Moreover, the quality has to be certified and recognised by the consumers, if higher price is expected. Of course, the problem is not easier to resolve in flower crops. Therefore, it is proposed to develop a descriptive model to be used in an expert system (IF/THEN type) for supporting growers in strategical, tactical and operational decision. The idea of a salt-response folio was introduced by A. Pardossi during the meeting in Cairo and found the acceptance by the other partners. In DSS a sub-routine will be included to estimate the yield response to root zone salinity on the basis of the two parameters of Mass/Hoffmann's model that will be distilled from existing literature and new experimental data provided by different Hortimed partners. A study was conducted on the response of horticultural crops to salinity with particular emphasis on crop yield and produce quality under saline conditions. The work was bibliographic in nature but did not intend to produce a paper, as so many excellent reviews have been published in scientific journals or as book chapter, recently too. Rather, an effort was done to produce a sort of salt-response data sheet (folio) that could be used in DSS1-2. The study concerned the six horticultural crops that were selected at the meeting in Cairo on the basis of their economic importance in the Mediterranean Regions. Two models were found: linear or Mass/Hoffman's model and non-linear or Van Genuchten/Hoffman's model. These models are simple and useful to interpret experimental data, but do not seem suitable for commercial application. The fundamental parameters of the models, i.e. the salinity threshold value (the maximum salinity without any significant reduction in growth or yield) and the salinity yield decrease (the percentage yield decrease per unit increase in salinity above the threshold) are influenced by many cultural and environmental factors, as also demonstrated by some results of the experiments conducted by UNIFI and other partners. Therefore, it has been proposed to develop a descriptive model to be used in an expert system (IF/THEN type) for supporting growers in strategical, tactical and operational decision. In DSS a sub-routine will be included to estimate the yield response to root zone salinity on the basis of the two parameters of Mass/Hoffmann's model that will be distilled from existing literature and new experimental data provided by different Hortimed partners.

### **Methods to increase utility of lower quality water**

A simple model was developed for the changes in ion concentration and electrical conductivity (EC) of recirculating nutrient solution in closed-loop soilless culture. The model was developed for closed hydroponics systems in which crop evapotranspiration is compensated by refilling the mixing tank with complete nutrient solution; in this systems, EC gradually increases as a result of the accumulation of macro-elements and, principally, non-essential ions (Na and Cl) contained in the irrigation water. The model was designed on the basis of balance equation for nutrient uptake by hydroponically-grown plants, then calibrated for tomato using data from the literature and, finally, validated with independent data sets from two experiments conducted during spring and autumn of 2001 using water with different NaCl concentration. The comparison between simulated and measured values of EC and Na concentration of the recirculating nutrient solution in the four experimental crops indicates that the simple model developed in this work simulates rather well the fast salt accumulation which typically occurs in recycling nutrient solution culture when irrigation water of poor quality is available; the seems to be valid over a wide range of growing conditions, since it was validated with data from tomato cultures conducted in different season and using irrigation water of different salinity.

The model may be a tool for the management of closed-loop hydroponics, in particular i) to predict the amount of crop evapotranspiration that leads to a given value of EC or concentration of toxic ion and, then, to estimate runoff in semi-closed systems, that is with periodic flushing of exhausted solution; ii) to adjust the concentration of nutrient solution used to refill the mixing tank, in order to avoid undesired variations of nutrient concentration.

### **Strategies to maximise use of lower quality water**

One approach to reduce the waste of water and chemicals in hydroponics and the resultant environmental pollution is the development of a drain nutrient solution reuse system, which is based on the cultivation of plants with successively higher salt tolerance. In a cascade cropping systems salt-tolerant crops would be cultivated with salt-enriched nutrient solutions flushed out of growing systems with less tolerant species. The drainage nutrient solution becomes progressively more saline as each successive species is grown and it is finally discarded when the salinity is too high for cropping, but the nutrient content (in particular that of nitrate and phosphate) is low and, therefore, environmentally-safe. An experiment was carried out to evaluate the feasibility to use a cascade cropping system with a round-fruit tomato as a drainage (exhausted) water-donor crop and a cherry tomato as a drainage water-user crop, in order to limit the fertiliser losses in the environment with a contemporaneous economic production. In this study, it was also included a treatment involving a tomato culture irrigated with a synthetic drainage water (prepared with fresh water and salts) with the aim to distinguish the genuine effects of high salinity of exhausted solution from those that may be related to the presence of potentially toxic root exudates. The results demonstrated that cherry tomato may be grown with exhausted nutrient solutions that are flushed out from a culture of more salt-sensitive tomato cultivar, thus reducing the environmental impact that is provoked by semi-closed soilless systems.

### **Ensure application of new management**

A document (Deliverable 10) was prepared to introduce the rationale of the most effective procedures for saving water and reducing runoff in greenhouse soil and soilless cultures, with particular attention paid to crop management under saline conditions. The document is entitled Best Practices for Greenhouse Crops under Water Constraints: How to Improve Water and Nutrient Use Efficiency. It contains the relevant instructions and procedures for the regulation of water and fertiliser supply to greenhouse crops, including the relevant equations and models that were also summarised in the executive summary. The procedures have been compiled on the basis of the deliverables that were prepared by Hortimed partners. The procedures, including the basic models and equations, are those implemented in the decision support system (DSS) for sustainable water use in protected horticulture developed by HORTIMED.

## EU project Mioprodis (1999-2003)

### Aim of the project

MIOPRODIS an EU-funded project started in 1999 with duration to 2003. It has the objective to develop a sustainable system for the prevention of root diseases in closed soilless growing systems by optimising microbial suppression in the root environment. The system should be robust, low-tech and inexpensive, so that it can replace:

the soil grown system in which the soil fumigant methyl bromide is used in Southern Europe;

the run-to-waste soilless system in Northern Europe. In the following articles project participants will describe the obtained results. Comparable with the set-up of the project, the results vary from scientific to practical. Of course, not all results can be presented in detail here, but the authors are open for further discussion.

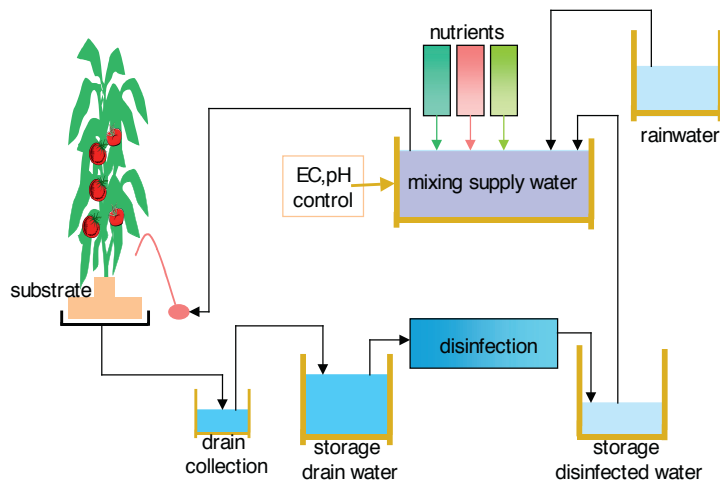


Figure 22. Schematic overview of a Closed Soilless Growing System. For disinfection treatment slow sand filtration and UV were used and compared with no disinfection. In an Open System the surplus water from the plants flows into the environment.

### Conclusions per task

#### Microflora

- The place where to take samples has been evaluated and made uniform for all partners. The composition of the microflora is different per location in the soilless system: i.e. immediately after the disinfection treatment, in the storage container, the drain coming out of the substrate, etc. Therefore the place of sampling is dependent on the question to be answered.
- To analyse the direct effect of the disinfection treatment on the microflora, samples should be taken as close as possible after the disinfection treatment, before microbial re-growth and biofilm formation occur. To study the effect of disinfection treatments on the crop with its microflora, samples should be taken around the roots or from fresh drainage water. The latter is more practical, since the nutrient solution in cubes or in dry rockwool slabs is difficult to obtain in a non-destructive way. Samples had been taken and handled carefully. Analysis with plate counts were carried out as soon as possible (within few hours, for the Spanish nutrient solution within 2 days). Depending on the organism to detect, cooling is needed or should be avoided. Re-growth of bacteria is avoided by cool storage, but pathogenic *Pythium* is lost at 5 °C. Within one day 80% of fungi can get lost if the sample is not stored well.
- Plate count: After evaluation of different media, all members of the MIOPRODIS project used the same method. Plate counts of the total bacterial numbers showed best results on R2A medium, which is new for microbial studies in plant systems. Total aerobic bacteria, fluorescent pseudomonads and total fungi are the minimum groups to be analysed to characterise the microflora. These groups are respectively rather stable, quickly reacting on changes in the system, and indicative for fungal/bacterial ratio. This counts for tomato, cucumber and gerbera and probably also for other crops.



- Actinomycetes could be detected in low numbers, but the technique is expensive due to the costs of the filters and a correlation with disease suppressiveness was not found in the Mioprodis project. Bacillus was easy to detect in low numbers, but was quite variable and did not give additional information to the other groups.
- DGGE: Experience with the molecular fingerprinting technique Denaturing Gradient Gel Electrophoresis (DGGE) was mainly with microflora in the soil and plant material. Now it has been adapted for samples from nutrient solutions of crops grown on stone wool. Concentration of the samples was needed.
- Biolog: for the first time this method is used for analysing nutrient solutions. It is possible to see changes in microbial populations. It appeared that the data could be better statistically analysed by stepwise Discriminant Analysis (DA) than Principal Components Analysis (PCA). With DA distinction between treatments or crop age was more clear than with PCA. Moreover, discriminating carbon sources could be distinguished with DA. It also appeared that reading after 48 h is best and saves work compared to reading at 16, 24, 40, 48, 72 and 96 h.
- Ecoplates: came on the market with 31 C-sources (in stead of 95) that appeared to be most discriminating for ecological studies. However, several C-sources that we found to be discriminative in the tested systems, were not present in these Ecoplates.
- Pathogens: detection of Pythium and Phytophthora is possible as low as 10 cfu/litre using plate counts after concentration of samples. The method is quantitative and easy to apply, but not species specific. For experiments with known introduced isolates, plate count is the best quantitative method. The obtained isolates can be checked afterwards for their identity and pathogenicity.
- Molecular PCR: (Polymerase Chain Reaction) is a qualitative method, and species specific for Pythium and Phytophthora. Spin off is a project by Partner 2 to develop a detection technique for five pathogens simultaneously in a nutrient solution (multiplex detection).
- Dipstick appears to be less sensitive for scientific use. It should be further developed for practical use. It gives an impression if pathogens are present.
- Doing all analyses on microbial populations was very labour intensive. An order of importance should be made.
  - Plate count is a good bridging technique; it is used to get information about numbers of the culturable microbes. Different groups can be distinguished.
  - BIOLOG shows differences within populations concerning its ability to use different carbon sources and is complimentary to plate counts.
  - DGGE can discriminate dominant groups of organisms. It is a powerful method and has still possibilities for further development. Relation between DGGE bands and microbial species can be made, but is laborious.
  - Fatty acids analysing was too labour intensive, since too large volumes of sample were needed. Therefore this method was dropped.

### **Metabolites**

- The Mioprodis project is the first project to show the occurrence of microbial metabolites beneficial for the control of plant pathogens in the nutrient solution of closed systems. This was also the project where the degradability of phenolic compounds is investigated in a more scientific way. In literature there are tests mentioned, which hadn't sufficient repetitions of the assays and only compromise a limited number of tested compounds. The first indication of optimisation of beneficial compounds is a result of the MIOPRODIS project (partner 3).
- Concentrations of metabolites at commercial sites are much lower compared to scientific laboratory circumstances. The concentrations are around detection limit or constant present at higher concentrations. The concentrations affecting young plants are much higher than the concentrations that were measured in the closed systems without the addition of metabolites: about 1000 times.
- Tests have been executed with phenolic acid, but depending the results of the supported liquid membrane (SLM) measurements possibly other compounds can be chosen.
- The degradability of metabolites may be quick (48 h for some compounds). The breakdown by MO seems to be most important. Further there is uptake by the plant and chemical instability. .

- Composition of metabolites verified in the nutrient solution sampled differed between crops, treatments and sampling incidents. It occurs that the microbially related compound phloroglucinol (phl) is preferably found in sand filter treatments including antagonists. Benzoic Acid (BA) was found in all of the crops, but with varying degree of consistency throughout the experiments. It should further be looked into the effects of other sources for phenolic compounds, such as system devices, filter material and growing media.
- Of the selected compounds, 6 and 3 metabolites primarily of plant and microbial origin could be analyzed by one SLM-extraction followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC)-analysis.

### **Elimination of pathogens**

- The Slow Sand Filtration (SSF) had been optimised by means of tests with *Fusarium* and *Xanthomonas*. *Pythium* and *Phytophthora* were eliminated completely by SSF and Ultra Violet Radiation (UV). Thus for these diseases both disinfection methods are suitable. Previous research had shown that Nematodes and viruses aren't eliminated completely by SSF.
- The flow rate (within a range of 100 and 300 l.m-2.h-1) of the SSF wasn't important. SSF is cheaper but the installation takes more volume compared to UV.
- The stone wool filter should be seen as a spin off (ind rep yr 2, p 147). Slow sand filters with a crop grown in a substrate of cutted stone wool clogged sometimes unexpectedly frequent. This could be caused by dust released while sawing the cubes. In the Italian filters frequent clogging was prevented while the nutrient solution passes a disk filter before coming in the SSF. To keep an eye on the clogging of a filter, a manometer is recommended. Larger filters have fewer problems than small ones. Big filters are set at a low rate or stopped if no recirculation water is available. This could be a reason that bigger sand filters don't clog frequently.
- In the bigger stone wool filters the stone wool shrank sometimes so it didn't fit tightly to the edge anymore. The reason why this happened is not yet clear.
- Local sand can be used if it is according to the guidelines (D10, D60, UC).
- Spin off: Partner 6 asked money for continuation of research on SSF. Partner 1 and 4 will stop with SSF research, while partner 4 will continue in a slower pace. Avoiding clogging and aeration can be an object for further research.

### **Microbial suppression**

- Although several individual treatments did not show differences in disease suppression, some kind of suppression occurred in all substrate systems. E.g. in the experiments of partner 1 the inoculated cucumber plants got disease symptoms and had a lower yield, but none of the plants died. However, the non-inoculated plants that became infested due to recirculation of the non-disinfected nutrient solution, wilted or died quickly during a hot period. This phenomenon, with these differences in disease between plants in the same system growing under the same conditions, indicates that the plants, which were inoculated at the start of the experiment, became more resistant or had a suppressive environment.
- Another result from the experiments was the illustration that a combination of stress factors increase disease symptoms: only *Pythium* inoculum is not causing a lot of symptoms, but having an additional stress factor (f.e. iron deficiency, hot weather), heavy disease symptoms appear on the plants. The thought is that growers having problems with *Pythium* have introduced other stress factors as well. Applied antagonists (actinomycetes mix and bacterial isolate T8) or priming the system with micro-organisms (MO) from a previously used nutrient solution, did not improve the suppressiveness of the system.
- In the tomato experiment of partner 6 there is 'physical' suppression, but it hasn't been traced where in the system yet. From 9 inoculations, 7 didn't result in symptoms. The same inoculum caused disease in other crops. A *Bacillus* or *Pseudomonas* antagonist was not suppressive in tomato crop.
- In the gerbera crop of partner 4 all inoculated plants died, from the other plants 40-50% of the plants got disease symptoms and high concentration of zoospores. Adding *Trichoderma* increased suppression in the gerbera plants. In Italy (partner 5) a mix of *Trichoderma* strains showed suppression. Also in an experiment of partner 6 with a mix of *Fusarium* strains less disease of *Phytophthora* appeared.

- The stone wool system develops (within hours) from a low concentration of micro-organisms to a concentration of  $10^4$  -  $10^6$  cfu/ml for gerbera and tomato and  $10^6$  -  $10^7$  cfu/ml for cucumber (in soils about  $10^7$  -  $10^9$  cfu/g soil). The growers should be informed that stone wool is not a sterile medium. The substrate has an influence, but the plants induce their own microflora by the produced exudates around the roots and dead roots, which come into being. This is of importance where to take the samples.
- BIOLOG and DGGE in cucumber and BIOLOG in Gerbera on stone wool showed a shift in the microflora in time: the population became more complex. At the start there is low organic matter in the slab. Because of plant growth (and later) increasing of dead roots, other organisms get a chance to grow. The plants drive the system, and disinfection methods haven't such great influence. The microflora of a crop grown in stone wool was found to be more balanced than originally expected.
- With disinfection of drain water there is no spread of the tested pathogen. After UV disinfection micro-organisms in the drain water lost diversity and some micro-organisms are present at lower concentrations. The MO in the nutrient solution that passed the SSF are more similar to the control. The disinfection method doesn't influence the composition of micro-organisms in the slab. The stone wool system is more balanced as expected.
- In the gerbera crop *Trichoderma* should be applied more frequently, because the concentration decreases: colonising is difficult. Application of *Trichoderma* in the storage tank may give precipitation, mixing is needed. Other places for applications can be directly to the plants or in the drench pot.
- There are differences between lab scale and semi practical scale of experiments, *e.g.* antagonistic bacterium T8, which is effective in small, scale, but not on semi-practical scale.

#### **Demonstration to commercial growers**

- In Spain the demonstration project was built at the site of a commercial grower. The grower can convince other growers more easily. It is a problem that Spanish growers/technicians aren't used to visit experimental stations. In Spain growers need to save more water. The demonstration in Italy is at an experimental station, in contrary to Spain. Growers and technicians are used to visit experimental stations. The growers from northern, north-east and from the middle of Italy did come. In the north-eastern part of Italy the area of strawberries grown on soilless culture is increasing. Convincing the growers is the problem. For many years there are 400 ha of substrate (200 flowers, 200 vegetables). More change is expected because the phasing out of methyl bromide.
- Growing on a closed stone wool system is possible with a disinfection treatment.
- Slow Sand Filtration (SSF) is applied at the demonstration sites because it was cheap, robust and easy to handle. The advisory service is of great importance. They should teach the grower how to control the system.
- Italian sand can be adopted to build a SSF: especially in Piemont area near Po river in many locations local sand seems to be suitable for this use.
- In Albenga demonstration site the quality of the water used to prepare the nutrient solution is acceptable (pH, EC, carbonates), but in other areas the (Southern Italy) the salt content can be excessive (EC > 3000 microS/cm): based on this evidence during the demonstration meeting many questions are expected. Similarly, due to the wide adoption of pomix (pomice) as cultivation substrate, growers and technicians will probably make questions on relationship of adoption of this kind of substrate and SSF efficiency.
- During the demonstrative meeting the role of pH to make suppressive soilless system for gerbera crop against *P. cryptogea* and some results were discussed.
- In Italy the possibility to build a SSF adopting Italian sand was demonstrated: especially in Piemont area near Po river in many locations local sand seem to be suitable for this use. At the moment three sites have been identified: the sand obtained from the different sites could be easily adopted, even if an extra processing (extra washing to reduce silt content) is suggested following the recommendation of partner 4.
- To quickly spread the adoption of slow sand filtration a constant monitoring of pH, oxygen saturation and °C is recommended. Generally the pH drops quickly when slow sand filtration is adopted: it could promote the release of heavy metals at toxic concentration if accessories made with bronze or other base metal are accidentally adopted. Temperature, monitored at several locations of the soilless system and the slow sand filter, never showed significant differences between the open or closed and disinfected or not disinfected systems. Moreover the temperature (°C) level followed the diurnal rhythm of the air temperature, without sudden modifications. The oxygen saturation in the influent and in the effluent of the slow sand filter fluctuated between 75% and 95%.

## **EU project CEPE (2005-2007)**

CEPE is een onderzoeks- en demonstratieproject dat deel uitmaakt van het EU Life Environment programma. Het CEPE project liep van 2005 tot en met 2007. Het project ontleent zijn naam aan:

**C**onstant - Voortdurende monitoring van ziekten

**E**arly - Diagnose in een vroeg stadium

**P**revention - Preventie

**E**arly - Vroegtijdige bestrijding

CEPE ontwikkelt zich tot een zelflerend, automatisch adviesstelsel. De resultaten van bemonstering van micro-organismen en pesticiden in het wortelmilieu worden in een database gekoppeld aan de teeltomstandigheden op het bedrijf. Adviezen worden gebaseerd op epidemiologische kennis van voorkomende ziekten. Daarnaast worden gegevens van de monitoring van ziekten getoetst aan beschikbare schadedrempels.

Partners in CEPE EU Life project zijn Wageningen UR Glastuinbouw, Bgg, LUCEL Horticulture en Groen Agro Control.

Monitoring van pathogene schimmels in recirculerende voedingsoplossingen geeft waardevolle informatie over de gezondheid van het gewas en het risico voor schade, veroorzaakt door deze schimmels. Tot voor kort was het niet mogelijk voor telers om helder inzicht te krijgen in de aanwezige micro-organismen in het wortelmilieu, vooral van schadelijke organismen. Inmiddels is dit mogelijk geworden, dankzij de ontwikkelingen van DNA detectie methoden.

Op dit moment zijn opgenomen in CEPE: Tomaat, Komkommer, Paprika, Kasroos

In het CEPE adviesstelsel zijn tien verschillende pathogene schimmels geselecteerd voor monitoring:

Fusarium oxysporum, Fusarium solani, Phytophthora spp, Phytophthora capsici, Phytophthora nicotianae, Verticillium albo atrum, Cylindrocladium scoparium, Pythium ultimum, Pythium aphanidermatum, Cylindrocarpon destructans.

**info@CEPE-Life.nl; <http://www.cepe-life.nl/>**

## **Nsure: spin-out van WUR ASFC**

Nsure is ontstaan vanuit Agrotechnology & Food Innovations - een van de onderzoeksinstituten die geassocieerd zijn met Wageningen Universiteit. In dat instituut wordt onder andere gewerkt aan het ontrafelen van de moleculaire processen, die een rol spelen bij de kwaliteit van verse plantaardige producten. Dit werk resulteerde in de ontwikkeling van de technologie die Nsure gebruikt voor haar toetsen.

Nsure is opgericht in de herfst van 2006 In juni van 2007 werd Nsure door het tijdschrift FEM Business aangemerkt als één van de 25 start-ups met de meeste groeipotentie

### **Een test op maat voor producten**

De kwaliteit van verse agroproducten kan van partij tot partij behoorlijk verschillen. Die verschillen zijn niet altijd gemakkelijk te zien of te meten, maar zijn wel van groot belang. Zo'n situatie komt regelmatig voor in de bedrijfsvoering. Nsure ontwikkelt dan een test op maat voor het betreffende product. De Nsure methode is breed toepasbaar, omdat voor elk product en bijna elke kwaliteitseigenschap een specifieke test ontwikkeld kan worden.

De test is accuraat en gedetailleerd omdat ze wordt gebaseerd op de biologische processen die verantwoordelijk zijn voor het verloop in kwaliteit. De uiteindelijke test geeft informatie over de conditie van het product en de resterende kwaliteit, die door Nsure vertaald wordt in een advies voor een vervolgeketen of een inschaling in een kwaliteitsklasse.

### **Hoe werkt het**

Kwaliteitsverschillen ontstaan door invloeden van buiten (temperatuur, vochtigheid) en vanuit het product zelf (genetische achtergrond, rijpheid). Verschillen in kwaliteit zijn altijd terug te voeren op veranderingen in de activiteit van genen. Immers, de genen sturen alle biologische processen aan. Deze verschillen in gen-activiteit worden in kaart gebracht door Nsure. In de ontwikkelfase van een nieuwe test worden duizenden genen tegelijk bekeken. Uiteindelijk wordt een selectie gemaakt van die genen die het meest betrokken zijn bij het kwaliteitsaspect dat de nieuwe test moet meten. De uiteindelijke test geeft informatie over de conditie van het product en de resterende kwaliteit, die door Nsure vertaald wordt in een advies voor een vervolgeketen of een inschaling in een kwaliteitsklasse

## **EU Project Flowaid (2006-2009)**

SIXTH FRAMEWORK PROGRAMME, FP6-2005-Global-4, PRIORITY II.3.5; Water in Agriculture, new systems and technologies for irrigation and drainage; EU FP6 - STREP Project: 1-10-2006 until 1-10-2009; Co-ordinator Ir. Jos Balendonck; e-mail: jos.balendonck@wur.nl

### **Project summary**

The objective of FLOW-AID is to contribute to sustainability of irrigated agriculture by developing, testing in relevant conditions, and fine-tuning through feed-back, an irrigation management system that can be used at farm level in situations where there is a limited water supply and water quality. The project integrates innovative sensor technologies into a DSS for irrigation management, taking into consideration relevant factors in a number of third country partners.

The specific objectives are to develop and test new and innovative, but simple and affordable, technical concepts (hardware and software) for irrigation under deficit, at farms in a large variety of set-ups and constraints, particularly: a maintenance free tensiometer; wireless, low-power data networks; an expert system to assist farm zoning and crop planning, in view of expected water availability (amount and quality); a short-term irrigation scheduling module that allocates available water among several plots and schedules irrigation for each one.

The scientific results from the research will be evaluated in four test-sites, three of them located in Mediterranean Party Countries (Turkey, Lebanon and Jordan), where the large future market for deficit irrigation systems will be. The test-sites are chosen in such a way that they differ in the type of constraints, irrigation structures, crop types, local water supplies, availability of water and water sources in amount and quality, the local goals, and their complexity.

The SME partners will take up research results and build prototypes, which will be installed at the test-sites. In close co-operation all partners will adapt the general concepts of water management to the local situation, by using appropriate parts of it, based upon the test-results. The SME involvement will ensure that the results will be implemented in a short time into adequate and appropriate products for the end-user irrigation market.

## **EU project Euphoros (2008-2012)**

Work programme topic addressed: KBBE-2007-1-2-04: Reducing the need for external inputs in high value protected horticultural and ornamental crops. Coordinator: Dr. Cecilia Stanghellini

### **Summary**

This four-years project aims at developing a sustainable greenhouse system that: does not need any fossil energy & minimizes carbon footprint of equipment; with no waste of water nor emission of fertilizers and full recycling of the substrate; with minimal need of plant protective chemicals yet with high productivity and resource use efficiency. Three commodity-based work packages (WP) will develop a diversity of innovative tools and systems to reduce energy, water, fertilisers, pesticide consumption and waste. Another WP optimizes the growing environment, developing innovative but robust monitoring tools for performance assessment, early detection and response management. The balance between environment and economy is addressed in a dedicated WP, which will quantify the reduction of resource input and carbon footprint delivered by each component of this project, together with the financial/economic consequences.

Even an incremental adoption by the growers of the project results will increase competitiveness while reducing resource use of the European greenhouse production. A truly continental impact will be achieved by developing systems that are anchored in the local speciality of greenhouse industries and which are seen to respond to the diversity of climatic, economic and environmental constraints across Europe. This will be ensured by installing, testing, fine-tuning and evaluating locally relevant combinations of crops (tomato and/or rose), equipment, covering materials, cultivation techniques, monitoring and control systems in The Netherlands, Spain and Hungary. The participation of 5 commercial partners and a big growers' organization guarantees fast implementation of the most promising results. The involvement of local stakeholders to give feed-back, and extended dissemination activities, like national & international workshops and a training course, are included to ensure the convergence of project results with market expectations and acceptance.

## Concept and objectives

The greenhouse of the future will have zero environmental impact. This project will bring us within reach of the future, by designing a greenhouse system not relying on fossil fuels, with no waste of water and of minimal input and emission of chemicals. This objective is achieved by developing context-related elements (cover, equipment, cultivation system, monitoring and management) each one of them, even implemented independently from the others, making European greenhouse cultivation more sustainable, particularly from the point of view of resource requirement and environmental impact. The most suitable combinations of some elements developed will be implemented and evaluated in the climate and market conditions of The Netherlands, Spain-the two largest and most different European greenhouse industries-and in Hungary, one of the fast growing greenhouse productions regions of Eastern Europe.

In particular this project aims at developing a sustainable greenhouse system that:

- Does not require any direct input of fossil energy and minimizes carbon footprint of equipment
- Relies on innovative and robust decision support tools to ensure climate conditions for a high crop productivity, through the optimal use of sun [and other renewable] energy
- Reduces to zero the waste of water and the emission of fertilizers and optimizes the use and recycling of the growing medium
- Relies on innovative and robust monitoring and diagnostic tools to maximise the usefulness of natural enemies (biological control agents) and minimise the application of plant protective chemicals
- Is attractive for commercial growers and improves the competitive strength of the European greenhouse industry
- The elements that will be developed to realize these objectives are:
- Coatings and additives to improve the performance of greenhouse covers (both plastics and glass) in terms of light transmission vs thermal insulation
- Indicators for renewable energy requirement vs thermal storage and ventilation capacity
- Low-cost soft sensors to optimize energy management and supplemental use of renewable energy sources
- A management tool for maximal recycling of water and nutrients with closed water loop cultivation in sub-optimal water conditions
- A diagnostic tool for optimal re-use of growing medium and commercially sensible recycling processes for the two most used mineral substrates
- A prototype multi-sensor system integrated with intelligent system engineering giving automated early warning of pest or disease infection
- A decision support tool for economic evaluation applicable for the different greenhouse systems and the different countries
- A decision tool for environmental evaluation based on a simplified application of Life Cycle Analysis.
- An integrated management support system combining the monitoring/decision tools

## Bijlage IV Quickscan

Tabel 1. Inschatting van het belang van meetinformatie over de verschillende onderdelen van de watergeefstrategie.

nr	Teelt (ha)	Belang onderdelen watergeef strategie					
		Tijdstip watergift	Liters watergift	Voedings-schema	EC waarde	pH waarde	Na
1	Phal (12)	73	90	58	74	73	55
2	Phal (7.5)	53	96	75	75	96	96
3	Phal (10)	94	81	81	62	78	85
4	Phal (7.5)	50	82	100	100	81	81
5	Phal (10)	100	75	78	86	84	84
6	Komk (1.5)	70	35	34	70	50	35
7	Komk (5.6)	56	97	35	47	87	25
8	Papr (7)	60	60	85	67	85	85
9	Papr (3.7)	44	80	42	67	67	67
10	Snoeptom6	80	70	78	65	52	66
11	Meststofleverancier	70	60	72	67	81	65
12	Bemest advies org	60	57	86	85	75	56
13	WUR	95	80	54	80	80	55
14	WUR	35	50	77	50	50	93
15	Glasproefbedrijf (1.1)	36	72	36	63	80	82
16	G&F weekblad	57	72	80	80	73	60
Gemiddelde score		64.6	72.3	66.9	71.1	74.5	68.1

Tabel 2. Inschatting van het belang van het effect van de ion concentratie op gewasgroei.

nr	Teelt(fha)	Effect hoofdelementen op gewasgroei						Effect sporenelementen op gewasgroei			
		Stikstof (N)	Fosfaat (P)	Kalium (K)	Magn'm (Mg)	Calcium (Ca)	Sulfaat (S)	Ijzer (Fe)	Mangaan (Mn)	Kobalt (Co)	Zink (Zn)
1	Phal (12)	75	58	75	58	75	75	75	90	nvt	100
2	Phal (7.5)	96	85	85	85	90	85	95	58	nvt	58
3	Phal (10)	88	70	87	86	85	83	83	83	80	78
4	Phal (7.5)	100	54	100	100	100	57	50	50	50	50
5	Phal (10)	80	78	78	76	93	70	75	87	30	30
6	Komk (1.5)	64	80	80	61	47	47	62	62	nvt	46
7	Komk (5.6)	53	72	82	40	83	29	52	51	51	51
8	Papr (7)	95	64	82	80	95	61	90	nvt	nvt	62
9	Papr (3.7)	86	56	56	44	44	25	90	56	5	72
10	Snoeptom6	80	67	67	40	87	40	82	62	nvt	60
11	Meststofleverancier	80	57	60	67	70	57	66	66	30	67
12	Bemest advies org	78	78	90	70	90	nvt	77	55	nvt	nvt
13	WUR	95	77	77	50	80	7	50	51	24	24
14	WUR	77	77	92	50	87	50	75	50	50	50
15	Glasproefbedrijf (1.1)	75	62	78	68	85	42	82	66	0	67
16	G&F weekblad	95	72	67	57	72	51	83	81	52	54
Gemiddelde score		82.3	69.2	78.5	64.5	80.2	51.9	74.2	64.5	37.2	57.9

Tabel 3. Inschatting van de relatie tussen bemesting en eigenschappen van het product.

nr	Teelt(tha)	Relatie bemesting tot .....		Relatie bemesting en volgende kwaliteitskenmerken						
		Versgewicht product	Droge stof gehalte	Blad kwaliteit	Stengel kwaliteit	Wortel kwaliteit	Wortel verdeling	Bloem kwaliteit	Uitw. vrucht kwaliteit (schil)	Inw. Vrucht Kwaliteit: droge stof suiker
1	Phal (12)	nvt	nvt	90	55	78	55	78	nvt	nvt
2	Phal (7.5)	nvt	nvt	95	95	72	72	86	nvt	nvt
3	Phal (10)	nvt	nvt	82	60	85	57	60	nvt	nvt
4	Phal (7.5)	100	100	100	80	80	80	80	nvt	nvt
5	Phal (10)	nvt	nvt	73	nvt	90	60	100	nvt	nvt
6	Komk (1.5)	35	50	66	66	66	66	66	66	66
7	Komk (5.6)	23	23	73	73	52	30	nvt	30	27
8	Papir (7)	93	93	93	72	92	57	90	95	95
9	Papir (3.7)	nvt	nvt	54	97	65	48	85	85	71
10	Snoeptom6	75	86	82	82	82	59	82	70	93
11	Meststofleverancier	60	70	70	60	60	60	75	75	75
12	Bemest advies org	nvt	nvt	80	82	46	36	75	55	87
13	WUR	47	80	77	60	60	72	95	82	92
14	WUR	33	70	70	70	70	38	70	70	50
15	Glasproefbedrijf (1.1)	10	86	78	78	78	54	68	80	88
16	G&F weekblad	50	78	76	62	62	68	78	93	91
Gemiddelde score		52.6	73.6	78.7	72.8	71.1	57.0	79.2	72.8	75.9







Overige financiers / partners:



Overige uitvoerenden:



