

Overzicht van zuiveringsmethoden voor reststromen met  
bestrijdingsmiddelen

V.C. Vulto  
W.H.J. Beltman

Projectrapport 5233323/2  
Januari 2007





# Samenvatting

In verschillende landbouwsectoren ontstaan reststromen water met bestrijdingsmiddelen die kunnen leiden tot puntbelasting van het oppervlaktewater. Om dit te voorkomen moeten de reststromen worden gezuiverd. De reststromen variëren in volume, concentratieniveau en samenstelling (b.v. meer of minder organisch materiaal). Er is geen generieke zuiveringsmethode die geschikt is voor iedere reststroom. Daarom is er behoefte aan een overzicht van methoden die er zijn om bestrijdingsmiddelen te verwijderen uit reststromen. Dit rapport geeft een korte beschrijving van de volgende zuiveringsmethoden:

- biobedden;
- helofytenfilters;
- actieve kool filters;
- actieve kool filtratie en flocculatie;
- oxidatie en fotochemische omzetting;
- membraanfiltratie.

Een biobed bestaat uit een mengsel van bovengrond, veen/compost en graanstro. In het systeem wordt het vervuilde bedrijfswater door middel van zwaartekracht door het biobed geleid. Door sorptie en microbiële processen wordt het water gezuiverd. Biobedden zijn geschikt voor behandeling van proceswater met een lage chemische belasting (De Wilde *et al.*, 2007). De vorm en samenstelling van een biobed moet geoptimaliseerd worden voor Nederlandse klimatologische omstandigheden en de samenstelling van de influentstroom (type pesticide(n), hoog of laag debiet).

Helofyten filters zijn rietvelden waar afvalwater doorheen wordt geleid. Net als bij biobedden geschiedt zuivering door sorptie en microbiële processen. Helofytenfilters zijn geschikt voor de nazuivering van kleine lozingen met lage concentraties pesticiden. Bij hoge concentraties lijken helofytenfilters niet geschikt. Nadeel van de helofytenfilters is vooral het grote benodigde oppervlak en de gevoeligheid voor grote debieten bij grote hoeveelheden neerslag.

Actieve kool zit in een kolom waar het water doorheen wordt geleid. Stoffen in het water adsorberen aan het actieve kool vanwege het zeer grote contact oppervlak van het kool. Actieve kool filtratie een geschikte methode om bestrijdingsmiddelen uit water te verwijderen. Combinatie met andere zuiveringstechnieken (bijvoorbeeld een biobed of flocculatie (Carbo-Flo)) komt voor, en beperkt de hoeveelheid benodigd actieve kool.

Carbo-Flo is een zuiveringssysteem waarbij actieve kool filtratie wordt gecombineerd met flocculatie. Eerst wordt in een reactievat door toevoeging van chemicaliën een neerslagreactie bewerkstelligd. Door de combinatie van flocculatie en actieve kool filtratie is een zeer hoog zuiveringsrendement te behalen met een hoge mate van controle over de kwaliteit van het effluent.

Oxidatie en fotochemische omzetting is een verzamelnaam voor een proces waarbij één of meerdere chemicaliën worden gebruikt, in combinatie met een vorm van activeringsstraling, om vervuiling af te breken. Het proces vereist continu beheer in de vorm van toediening van oxidanten. Het voordeel van het systeem is dat de combinatie van fotochemische omzetting en oxidanten specifiek gekozen kan worden voor het betreffende pesticide waardoor een zeer hoog (~100%) zuiveringsrendement mogelijk is.

Membraanfiltratie is een vorm van zuiveren waarbij het water onder druk door een membraan met (zeer) kleine poriën geperst wordt. Het grootste nadeel zijn de kosten. Een is dat, afhankelijk van de samenstelling van het influent, in sommige gevallen de pesticiden in het effluent opnieuw te gebruiken zijn.

In het algemeen zijn biologische zuiveringsmethoden (biobedden en helofytenfilters) minder geschikt zijn voor mobiele bestrijdingsmiddelen (zoals herbiciden) omdat deze sneller uitspoelen. Biologische zuiveringsmethoden hebben als voordeel dat ze veelal weinig onderhoud vergen en eenvoudig zijn aan te leggen. De technische zuiveringsmethoden (actieve kool, oxidatie en membraanfiltratie) zijn niet seizoensafhankelijk en kunnen een constante kwaliteit effluent produceren die goed te controleren is, maar vereisen wel specialistische kennis en onderhoud.

# Inhoudsopgave

Samenvatting.....	ii
Inhoudsopgave .....	iv
1 Inleiding.....	1
2 Biobedden .....	2
2.1 Beschrijving systeem .....	2
2.2 Procesbeschrijving .....	3
2.3 Voor- en nadelen biobedden .....	4
2.4 Conclusie.....	4
3 Helofytenfilters .....	6
3.1 Beschrijving systeem .....	6
3.2 Procesbeschrijving .....	6
3.3 Voor- en nadelen helofytenfilters .....	7
3.4 Conclusie.....	8
4 Actieve kool filters.....	9
4.1 Beschrijving systeem .....	9
4.2 Procesbeschrijving .....	9
4.3 Voor- en nadelen proces .....	10
4.4 Conclusie.....	10
5 Actieve kool filtratie en flocculatie.....	11
5.1 Beschrijving systeem .....	11
5.2 Procesbeschrijving .....	11
5.3 Voor- en nadelen actieve kool filtratie en flocculatie.....	12
5.4 Conclusie.....	12
6 Oxidatie en fotochemische omzetting.....	13
6.1 Beschrijving proces.....	13
6.2 Procesbeschrijving .....	13
6.3 Voor- en nadelen oxidatie en fotochemische omzetting.....	14
6.4 Conclusie.....	14
7 Membraanfiltratie .....	15
7.1 Beschrijving systeem .....	15
7.2 Procesbeschrijving .....	15
7.3 Voor- en nadelen membraanfiltratie .....	15
7.4 Conclusie.....	16
8 Vergelijking van de methoden .....	17
9 Literatuur.....	20
9.1 Biobedden .....	20
9.2 Helofyten filters .....	21
9.3 Actieve kool filters.....	21
9.4 Carbo-Flo .....	22
9.5 Oxidatie en fotochemische omzetting.....	22
9.6 Membraanfiltratie .....	22



# 1 Inleiding

In verschillende landbouwsectoren ontstaan reststromen water met bestrijdingsmiddelen. Deze reststromen kunnen leiden tot puntbelasting van het oppervlaktewater. Er worden maatregelen genomen om deze reststromen te voorkomen en te reduceren. Ondanks de maatregelen kunnen de reststromen niet volledig worden uitgebannen en kunnen toch leiden tot puntbelasting van het oppervlaktewater. Om dit te voorkomen moeten de reststromen worden gezuiverd. De reststromen variëren in volume, concentratieniveau en samenstelling (b.v. meer of minder organisch materiaal). Er is geen generieke zuiveringsmethode die geschikt is voor iedere reststroom. Daarom is er behoefte aan een overzicht van de methoden die er zijn om bestrijdingsmiddelen te verwijderen uit reststromen.

In dit rapport wordt een samenvatting gegeven van zes zuiveringsmethoden die mogelijk geschikt zijn voor toepassing bij puntlozingen van water met bestrijdingsmiddelen in de land- en tuinbouw. De methoden zijn: biobedden, helofytenfilters, actieve kool filters, actieve kool filtratie en flocculatie, oxidatie en membraanfiltratie.

Doelstelling van dit rapport is het geven van een overzicht van zuiveringsmethoden voor reststromen water met bestrijdingsmiddelen. Deze lijst kan gebruikt worden om te bepalen welke methoden in een specifieke situatie bruikbaar zijn. De gekozen methode moet daarna nog worden uitgewerkt voor de specifieke situatie.

Van iedere methode wordt een korte algemene beschrijving gegeven, wordt het onderliggende proces toegelicht en wordt een indicatie gegeven van het zuiveringsrendement. Om een globale vergelijking mogelijk te maken is voor iedere methode gekeken naar de zuivering van atrazin. Er is gekozen voor atrazin omdat er veel onderzoek gedaan is naar deze stof. Tevens is atrazin vanwege de hoge mobiliteit te zien als een “worse case” stof. Ten slotte is voor iedere methode een overzicht gemaakt van voor- en nadelen.

Aan het eind van dit rapport zijn de zuiveringsmethoden naast elkaar gezet in een overzichtstabel. Daarin worden vergeleken: het ruimtebeslag, gevoeligheid en complexiteit, gevoeligheid voor hoge debieten, en seizoensgebondenheid.

## 2 Biobedden

### 2.1 Beschrijving systeem

#### 2.1.1 Principe

Een biobed bestaat uit een mengsel van bovengrond (ca. 25 vol%), veen/compost (ca. 25 vol%) en gehakseld graanstro (ca. 50 vol%). In het systeem wordt het vervuilde bedrijfswater door middel van zwaartekracht door het biobed geleid. Het bedrijfswater wordt verzameld (bijv. in een vloeistofdichte opvangbak) en aan de bovenkant in het biobed gebracht. Het water infiltreert en stroomt gezuiverd onder uit het systeem. Daar kan het met drainagevoorzieningen worden afgevangen of kan het infiltreren naar het grondwater.

#### 2.1.2 Praktijk

Er zijn proeven uitgevoerd met biobedden in onder meer Zweden (o.a. Torstensson & Castillo, 1997), Denemarken (o.a. Hendriksen *et al.*, 2003), Groot-Brittannië (o.a. Fogg, 2004 en Morris *et al.*, 2004) en België (o.a. Pussemier *et al.*, 1998). Voor een uitgebreidere samenvatting van de proeven zie Leistra (2004).

Bij de Zweedse proeven werd het biobed in de bodem aangelegd (diepte in de orde van grootte 0.5 m – 1.0 m) en afgedekt met een grasmat. De spuitapparatuur werd via een paar rijbanen op het biobed gereden. Bestrijdingsmiddelen die vrijkwamen bij het om- en afspoelen van de spuittank stroomden rechtstreeks het biobed in.

De Deense proeven waren vergelijkbaar met de Zweedse proeven met de uitzondering dat het biobed in de Deense proeven aan de onderkant voorzien was van een plastic folie en een laag bentoniet klei om uitspoeling naar het grondwater te voorkomen. Boven de kleilaag zijn drainagebuizen aangelegd om het geïnfilterde water af te voeren.

Eén van de problemen bij de Zweedse en Deense biobedden was de grote heterogeniteit in concentratie bestrijdingsmiddel in het biobed. Bij de proeven in Groot-Brittannië werd het influent homogeen over het biobed verspreid door middel van een druppel installatie. Daarnaast zijn proeven gedaan waarbij gekeken werd naar de invloed van debiet en concentratie bestrijdingsmiddelen op de werking van het biobed.

De Belgische aanpak was anders dan in de voornoemde proeven. In het Belgische systeem werden de biobedden (of in dit geval *biofilters*) niet ingegraven, maar aangelegd in plastic containers met een inhoud van 45 L die aan de onderzijde voorzien zijn van een drainbuis om effluent af te voeren. Deze biofilters zijn op deze wijze verplaatsbaar en kunnen ook binnen worden geplaatst (wat voorkomt dat het systeem een te hoge doorspoeling krijgt als gevolg van neerslag). Inmiddels worden er grotere systemen van vier bakken van 1 m<sup>3</sup> boven elkaar ontwikkeld (Debaer en Jaeken, 2006 & De Wilde *et al.*, 2007).



## 2.2 Procesbeschrijving

### 2.2.1 Zuiveringsproces

Door middel van microbiële omzetting worden pesticiden afgebroken en uit het water verwijderd. Adsorptie vertraagt neerwaarts transport en uitspoeling van pesticiden waardoor de verblijftijd verlengd wordt en microbiële processen meer tijd krijgen. Zuivering geschiedt het hele jaar door. Biobedden zijn geschikt voor behandeling van proceswater met een lage chemische belasting (De Wilde *et al.*, 2007).

Het systeem is getest voor uiteenlopende pesticiden en onder verschillende condities (opbouw biobed, hydrologische belasting, pesticide belasting, pesticideneigenschappen (sorptie). Het zuiveringsrendement lijkt vooral afhankelijk te zijn van de mobiliteit van het pesticide (De Wilde *et al.*, 2007). Zoals verwacht vertonen zwak sorberende pesticiden meer uitspoeling (Pussemier *et al.*, 1998). Kortere verblijftijd door hogere hydrologische belasting leidt tot meer uitspoeling van pesticiden (Fogg, 2004). Pesticiden hebben ook invloed op elkaars omzettingssnelheid. Singh *et al.* (2001) toont bijvoorbeeld aan dat chloorthalonil de omzetting van chloorpyrifos sterk vertraagt.

### 2.2.2 Samenstelling effluent / afvalstromen

Biobedden hebben één effluentstroom. Dit percolatiewater kan nog resten pesticiden bevatten. In de Deense proeven is in de eerste winter een uitspoeling van 12.9% voor mecoprop en 1.4% voor isoproturon gemeten. Het tweede jaar was het biobed afgedekt tegen infiltratie door neerslag, en zijn geen aantoonbare hoeveelheden mecoprop of isoproturon gevonden in het uitspoelende water (Hendriksen *et al.*, 2003).

Een tweede afvalstroom is het biobed zelf dat periodiek vervangen dient te worden. In Zuid-Zweden is gebleken dat dit eens in de 5 à 6 jaar dient te gebeuren (Leistra, 2004). Het afval wordt dan verpakt in folie zodat de aanwezige resten pesticiden afgebroken kunnen worden.

### 2.2.3 Efficiëntie van het proces

De concentratie pesticiden in het effluent is afhankelijk van (1) de verblijftijd in het biobed, (2) de samenstelling van het biobed en (3) de samenstelling van het pesticidenmengsel. (Pussemier *et al.*, 1998).

Fogg (2004) heeft voor isoproturon en chloorthalonil aangetoond dat de tijd die nodig is voor 50% omzetting (DT50) toenam naarmate de beginconcentratie pesticiden hoger was. Verder is aangetoond dat bij combinaties van bestrijdingsmiddelen de DT50 hoger uitvalt. Dit is onderzocht door toedieningen van isoproturon, chloorthalonil, pendimethalin, chloorpyrifos, epoxiconazool en dimethoaat en combinaties van alle zes tezamen (Fogg *et al.*, 2003)

Combinatie van een biobed met een actieve koolfilter kan leiden tot nog betere zuivering. In België is zuivering gerealiseerd tot onder het detectieniveau van verschillende pesticiden door middel van nazuivering met een actieve koolfilter. De proeven bestonden uit een tweejaarlijkse toediening van de werkzame stoffen atrazin, bentazon, chloridazon, chloortoluron, cyanazin, isoproturon, lenacil, quinmerac en carbofuran. Zonder actieve

kool filtratie bedroeg de uitspoeling ca. 20% voor de meest mobiele pesticiden (Pussemier *et al.*, 1998).

Bending *et al.* (2002) concluderen in hun onderzoek naar de afbraak van pesticiden door schimmels dat in biobedden na 42 dagen nog 36% – 49% van het toegevoegde atrazin aanwezig is (afhankelijk van de onderzochte schimmelsoort). Dit is niet noodzakelijkerwijs een probleem, alleen wanneer uitspoeling optreedt, is het een probleem; als het pesticide in het biobed achterblijft gaat omzetting door.

## 2.2.4 Kosten

Kosten van het systeem liggen in de aanleg ervan. Met enige regelmaat moet bovendien het substraat in de biobedden vervangen worden.

## 2.3 Voor- en nadelen biobedden

### 2.3.1 Voordelen:

- Neemt relatief weinig ruimte in beslag. Zweedse, Deense en Britse systeem liggen in de bodem, buiten, en ter grootte van ongeveer het oppervlak van een parkeerplaats voor spuitapparaten. Het Belgische systeem is bovengronds en zowel wat betreft locatie als oppervlak flexibel.
- Niet-complex systeem; na aanleg is weinig sturing nodig. Het Belgische systeem is iets complexer en heeft iets meer sturing nodig.
- Niet arbeidintensief.
- Goedkoop; het biobed wordt gemaakt van lokale materialen.
- Hoge zuiveringsgraad mogelijk.
- Andere vervuilingen (zoals organisch stof en nutriënten) beïnvloeden de zuivering niet negatief.

### 2.3.2 Nadelen:

- Zuivering is i.v.m. temperatuur seizoensafhankelijk; bij lage temperaturen worden pesticiden langzamer afgebroken. Afbraak vindt wel het hele jaar door plaats.
- In vorstperioden bij het Zweedse, Deense en Britse systeem geen aanvoer mogelijk.
- Matig gevoelig voor grote debieten omdat dan preferente stroming door het bed ontstaat waardoor de verblijftijd korter wordt en onvolledige afbraak plaatsvindt. Ook kan het systeem bij verzadiging anaëroob raken waardoor de afbraak minder snel verloopt.
- Verminderde zuivering bij combinaties van bestrijdingsmiddelen.
- Voornamelijk geschikt voor lage chemische belasting; verminderde zuivering bij hoge belasting met bestrijdingsmiddelen.

## 2.4 Conclusie

Biobedden zijn geschikt voor behandeling van proceswater met een lage chemische belasting (De Wilde *et al.*, 2007): (1) Kleine volumes met hoge concentraties. (2) Grote

volumes met lage concentraties. De Wilde *et al.* (2007) stellen de grens tussen grote en kleine volumes voor biofilters op 3.000 L/jaar. Het maximale volume is afhankelijk van de grootte van het biobed. De vorm en samenstelling van een biobed moet geoptimaliseerd worden voor Nederlandse klimatologische omstandigheden en de samenstelling van de influentstroom (type pesticide(n), hoog of laag debiet). Voor watertransport dient de verblijftijd in het biobed te worden verlengd om preferente stroming door het biobed tegen te gaan.

## 3 Helofytenfilters

### 3.1 Beschrijving systeem

#### 3.1.1 Principe

Helofyten (of *Helifyten*, Eng.: *constructed wetlands*) filters zijn rietvelden waar afvalwater doorheen wordt geleid. De grootte van een helofytenfilter kan variëren van ca. 10 m<sup>2</sup> tot meer dan 1000 m<sup>2</sup>. Over het algemeen kan aangenomen worden dat een grotere verblijftijd beter is voor de zuivering. Een helofytenfilter kan ontworpen worden om hoge debieten aan te kunnen. In het najaar worden helofytenfilters gemaaid.

#### 3.1.2 Praktijk

Er is in Nederland relatief veel ervaring met helofytenfilters voor de zuivering van afstromend regenwater in stedelijk gebied (bv. Tromp *et al.*, 2006) en voor het verminderen van de nutriëntenlast in oppervlaktewater (bv. Bouter, 2006). In de VS is veel onderzoek gedaan naar de mogelijkheid om helofytenfilters te gebruiken voor het zuiveren van pesticiden uit water voor zowel puntbronnen als diffuse bronnen (bv. Stearman *et al.*, 2003 en Moore *et al.* 2000). Schultz en Peall (2002) hebben in Zuid-Afrika onderzoek gedaan naar de effectiviteit van het verlagen van pesticide concentraties in *wetlands*. Het onderzoek betrof diffuse lozingen van pesticiden, maar geeft wel een beeld van de mate waarin een helofytenfilter in staat is om pesticiden uit doorstromend water te halen.

### 3.2 Procesbeschrijving

#### 3.2.1 Zuiveringsproces

Het proces werkt door afbraak en sorptie in de bodem, afbraak in water en afbraak in en op de planten. De grootte van de helofytenfilters bepaalt (mede) de verblijftijd en daarmee de mate van zuivering. Globaal kan er onderscheid gemaakt worden tussen twee typen helofytenfilter: de zgn. *surface flow* en *subsurface flow* helofytenfilters. Bij een *surface flow* helofytenfilter stroomt het water met vervuiling als oppervlaktewater door de begroeiing. In dit type filter hebben aërobe afbraakprocessen de overhand. Bij een *subsurface flow* helofytenfilter wordt onder de vegetatie een laag grind aangebracht. Het in- en effluent wordt in deze grindlaag resp. aangebracht en afgevoerd door drainagebuizen. In dit type filter hebben anaërobe processen de overhand bij de afbraak.

#### 3.2.2 Samenstelling effluent / afvalstromen

Het effluent van helofytenfilters kan nog restanten pesticiden bevatten. Een tweede afvalstroom is het maaisel van de helofytenfilters.

#### 3.2.3 Efficiëntie van het proces

Er is onderzoek gedaan naar het effect van helofytenfilters op verschillende pesticiden. Resultaten van de proeven zijn niet eenduidig en moeilijk te vergelijken door verschillen in de opbouw, soortensamenstelling, hydrologische verblijftijd en weersomstandigheden in de verschillende onderzoeken. Bij onderzoek waarbij resp. 73 en 147 µg/L atrazin

( $DT_{50_{\text{water}}}$  16 – 48 d) in een wetland is aangebracht was na 35 dagen 17 - 42% van de atrazin in de eerste 30 – 36 m terug te vinden (Moore *et al.* 2000). In hetzelfde onderzoek wordt gesteld dat een zuiveringsrendement voor atrazin van 90% haalbaar is, afhankelijk van omgevingsfactoren, maar dit is niet aangetoond. De benodigde omgevingsfactoren worden, op een opmerking over een voldoende hoge verblijftijd na, niet gespecificeerd. Uit onderzoek van Stearman *et al.* (2003) blijkt ook dat de verblijftijd van grote invloed is op de zuivering. Over een periode van 2 jaar maten zij voor metolachloor een zuivering van 43,9% bij een debiet van 0,240 m<sup>3</sup>/d en een zuivering van 90,2% bij een debiet van 0,060 m<sup>3</sup>/d (toediening 5,5 g/L; 20 L). Runes *et al.* (2003) vonden daarentegen een zuiveringsrendement voor atrazin van tussen 13 en 21%, *onafhankelijk* van de hydrologische omstandigheden (met uitzondering van een experiment waar alle omstandigheden een extreem *worst case* voorstelden: daar werd 0% zuivering aangetoond). Het experiment vond plaats onder gecontroleerde omstandigheden, het aantal gesimuleerde regenbuien lag tussen 6 en 9, de debieten per bui tussen 250 en ~500 L/min. Stearman *et al.* (2003) hebben aangetoond dat vegetatie een grote rol speelt bij de zuivering. Bij groei van de vegetatie is het zuiveringsrendement hoger. Sherrard *et al.* (2004) concluderen dan ook dat helofytenfilters een *onderdeel* kunnen vormen van de zuivering van puntlozingen van chloorothalonil en chloorpyrifos.

#### 3.2.4 Kosten

Onderhoudskosten bestaan uit maaien van de helofyten in de herfst/winter. Kosten voor de aanleg zullen sterk variëren afhankelijk van het type aan te leggen helofytenfilter.

### 3.3 Voor- en nadelen helofytenfilters

#### 3.3.1 Voordelen:

- Niet-complexsysteem; na aanleg weinig sturing nodig (eenmaal per jaar maaien).
- Andere vervuilingen (zoals organisch stof en nutriënten) beïnvloeden de zuivering niet negatief.
- Systeem kan meerdere doelen dienen (b.v. ook omlaag brengen van de nutriëntenlast van verontreinigd water in een gebied of als natuur).

#### 3.3.2 Nadelen:

- Te verwachten zuiveringsrendement onduidelijk.
- Zuivering seizoensgebonden i.v.m. de temperatuur.
- Groot ruimtebeslag, variërend van enkele tientallen m<sup>2</sup> tot enkele duizenden m<sup>2</sup>.
- Gevoelig voor grote debieten die het gevolg zijn van neerslag. Door de snelle doorspoeling en lage verblijftijd is er dan onvoldoende tijd voor volledige omzetting van de pesticiden.
- Omdat een helofytenveld een natuurlijk ogend systeem is kan het op termijn wordt gezien als natuur, en niet meer gebruikt mag worden voor het zuiveren (onder druk van omwonenden, natuur- en milieuorganisaties).

### 3.4 Conclusie

Helofytenfilters zijn geschikt voor de nazuivering van kleine lozingen met lage concentraties pesticiden. Bij hoge concentraties lijken helofytenfilters op basis van de geraadpleegde literatuur niet geschikt. Nadeel van de helofytenfilters is vooral het grote benodigde oppervlak en de grote gevoeligheid voor grote debieten (korte verblijftijden) bij grote hoeveelheden neerslag.

## 4 Actieve kool filters

### 4.1 Beschrijving systeem

#### 4.1.1 Principe

Actieve kool filtratie is een techniek die gebruikt kan worden om (synthetische) organische stoffen (zoals pesticiden) uit water te verwijderen. Het actieve kool zit in een kolom waar het water doorheen geleid wordt. Stoffen in het water adsorberen aan het actieve kool vanwege het zeer grote oppervlak van de kool (ca. 200 m<sup>2</sup>/g). Actieve kool filters zijn er in verschillende groottes. Meestal betreft het een aantal in serie geschakelde kolommen die een paar m<sup>2</sup> in beslag nemen.

#### 4.1.2 Praktijk

Actieve kool filtratie wordt in de drinkwaterproductie gebruikt om synthetische organische stoffen te verwijderen uit het water. Experimenten met actieve kool filtratie zijn uitgevoerd om pesticiden te verwijderen uit water (bv. Coucnaud *et al.* (2005) – 5 tot 21.4 mg/L, en Jiang & Adams (2006) – 3 µg/L atrazin, 24 uur contact tijd). De techniek wordt vaak in combinatie met andere technieken toegepast. (bv. Carbo-Flo (Maaskant *et al.*, 1992))

### 4.2 Procesbeschrijving

#### 4.2.1 Zuiveringsproces

Zuivering van het water geschiedt door sorptie. Om verzadiging te voorkomen moeten actieve kool filters periodiek gereinigd of vervangen worden.

#### 4.2.2 Samenstelling effluent / afvalstromen

De concentraties in het effluent zijn afhankelijk van het type actieve kool – actieve koolvezels hebben een hoger rendement dan actieve koolkorrels (Coucnaud *et al.*, 2005) –, de hydrologische belasting / verblijftijd en de concentratie in het proceswater. Een andere afvalstroom komt voort uit het reinigen of vervangen van de filters. Zuivering van de filters gebeurt met behulp van een zoutoplossing. Hierbij komen de gesorbeerde stoffen weer vrij.

#### 4.2.3 Efficiëntie van het proces

Behalve het type actieve kool dat gebruikt wordt is ook de samenstelling van het proceswater van belang voor het zuiveringsrendement. Coucnaud *et al.* (2005) toonden aan dat water dat naast pesticiden ook organische vervuiling bevat minder goed gezuiverd wordt. Dit komt waarschijnlijk door competitie tussen de pesticiden en andere organische stoffen om de sorptieplekken op het actieve kool.

De efficiëntie van de zuivering van atrazin is onduidelijk. Jiang en Adams (2006) tonen aan dat bij lage (3 µg/L) concentraties influent een zuivering van 68 - 100% mogelijk is. Deze proeven zijn uitgevoerd met zowel gedestilleerd water en water uit de Missouri rivier, bij de laatste nam de zuiveringssnelheid af ten gevolge van organisch materiaal in

het water. Bij dit onderzoek is onduidelijk wat de verblijftijd was, de zuivering is bekeken afhankelijk van de hoeveelheid actieve kool per liter water.

#### 4.2.4 Kosten

Eenmalige kosten zijn de aanleg van het systeem. Daarbij komen periodieke kosten voor vervanging of reiniging van het actieve kool. Het systeem neemt relatief weinig ruimte in beslag.

### 4.3 Voor- en nadelen proces

#### 4.3.1 Voordelen:

- Klein ruimtebeslag. Er zijn verschillende leveranciers van actieve kool filterinstallaties en de afmetingen variëren afhankelijk van de zuiveringseisen. De filters zijn vaak modulair en afmetingen liggen ongeveer rond de kwart tot een halve m<sup>2</sup> per module.
- Goed controleerbare in- en effluentstromen (eenvoudig te monitoren).
- Beproefde techniek.
- Niet seizoensafhankelijk.

#### 4.3.2 Nadelen:

- Noodzaak tot periodiek reinigen/vervangen actieve kool.
- Chemisch afval na reiniging actieve kool.
- Noodzaak tot voorbehandeling om zwevend stof, vetten ed. te verwijderen.
- Technisch systeem, vereist specialistische kennis om te installeren, bedienen en onderhouden.

### 4.4 Conclusie

Actieve kool filters kunnen gebruikt worden om proceswater in de land- en tuinbouw te zuiveren. Nadelen zijn de complexiteit van het systeem en de noodzaak tot voorbehandeling. Combinatie met andere zuiveringstechnieken (bijvoorbeeld een biobed of flocculatie (Carbo-Flo)) komt voor en beperkt de hoeveelheid benodigd actieve kool.



## 5 Actieve kool filtratie en flocculatie

### 5.1 Beschrijving systeem

#### 5.1.1 Principe

Actieve kool filtratie en flocculatie (ook wel genoemd Carbo-Flo) is een zuiveringssysteem waarbij actieve kool filtratie wordt gecombineerd met flocculatie. Eerst wordt in een reactievat door toevoeging van chemicaliën een neerslagreactie bewerkstelligd. Het voorgezuiverde water wordt dan door een actieve koolfilter geleid. Afhankelijk van het systeem zijn debieten tot 25 m<sup>3</sup>/dag te zuiveren (Maaskant *et al.*, 1992a).

#### 5.1.2 Praktijk

Er is in de periode 1989 – 1991 onderzoek uitgevoerd door het Staring Centrum naar deze methode in Nederland (Maaskant *et al.*, 1992a).

### 5.2 Procesbeschrijving

#### 5.2.1 Zuiveringsproces

Het proces werkt door een twee-stappen zuivering waarbij eerst een deel van de vervuiling wordt neergeslagen door flocculatie. Het water dat overblijft wordt door een grindfilter geleid om de restanten zwevend stof er (deels) uit te filteren. Daarna wordt het water door twee opeenvolgende actieve kool filters geleid.

Het onderzoek van Maaskant *et al.* (1992a en 1992b) heeft aangetoond dat de methode goed werkt onder wisselende omstandigheden (grote en kleine vuillasten, hoge en lage hydrologische belasting etc.). Het systeem is getest in de sectoren akkerbouw, glastuinbouw, fruitteelt, champignonteelt, vollegrondsgroenteteelt, boomteelt, loonwerk en bloembollenteelt. Alleen bij loonwerk en de bloembollenteelt was er onvolledige zuivering (<99,5%). De redenen hiervan waren resp. olie- en vetresten die het actieve koolfilter vervuilden en te hoge concentraties bestrijdingsmiddelen in combinatie met hoge gehalten organisch stof afkomstig van de dompelbaden.

#### 5.2.2 Samenstelling effluent / afvalstromen

Het effluent bevat reststoffen van de chemische toediening en heeft een pH > 10. Effluent kan dus niet geloosd worden op oppervlaktewater en moet nabehandeld worden.

Naast effluent ontstaat er slib bij het proces als gevolg van de flocculatie.

Een andere afvalstroom komt voort uit het reinigen of vervangen van de filters. Zuivering van de filters gebeurt met behulp van een zoutoplossing. Hierbij komen de gesorbeerde stoffen weer vrij.

### 5.2.3 Efficiëntie van het proces

Uit de Nederlandse proeven blijkt dan een zuiveringsrendement van meer dan 99,5% haalbaar is. Alleen bij dompelbaden en loonwerk ontstonden problemen. Te hoge concentraties in combinatie met hoge organisch stof gehalten leiden tot problemen. Ook mogen er geen oliën en vetten in het water zitten.

Het zuiveringsrendement voor atrazin is onduidelijk en komt niet uit de literatuur naar voren. Atrazin zat in de mengsels die gebruikt zijn voor simulatie van Akkerbouw en Loonwerksector lozingen, maar Maaskant *et al.* (1992a) geven geen resultaten voor specifieke bestrijdingsmiddelen in het effluent (wel voor pH, EC,  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , TOC en AOX).

### 5.2.4 Kosten

Er zijn kosten voor aanschaf van het systeem, draaiende houden van het systeem (flocculatie middelen ed.) en voor het afvoeren van de afvalproducten (slib, effluent).

## 5.3 Voor- en nadelen actieve kool filtratie en flocculatie

### 5.3.1 Voordelen:

- Goed controleerbare in- en effluentstromen (te monitoren).
- Hoog zuiveringsrendement.
- Hoge debieten mogelijk.
- Relatief klein ruimtebeslag (enkele  $\text{m}^2$ ).
- Niet seizoensafhankelijk.

### 5.3.2 Nadelen:

- Complexe technologie, vereist specialistische kennis voor installatie, bedienen en onderhoud.
- Restafval (slib en vervuild actieve kool).
- Chemicaliën nodig voor flocculatieproces.

## 5.4 Conclusie

Actieve kool filtratie en flocculatie is een systeem dat specifiek ontwikkeld en getest is voor de land- en tuinbouw. Door de combinatie van flocculatie en actieve kool filtratie is een zeer hoog zuiveringsrendement te behalen met een hoge mate van controle over de kwaliteit van het effluent.

## 6 Oxidatie en fotochemische omzetting

### 6.1 Beschrijving proces

#### 6.1.1 Principe

Oxidatie en fotochemische omzetting is een verzamelnaam voor een proces waarbij één of meerdere chemicaliën worden gebruikt, in combinatie met een vorm van activeringsstraling, om vervuiling af te breken. Door de hoeveelheid beschikbare oxidatoren en stralingsbronnen zijn de mogelijkheden van deze techniek zeer breed –een systeem kan aangepast worden aan de specifieke omstandigheden–, maar is het moeilijk één concrete samenvatting te geven van de techniek.

Het proces werkt door het laten ontstaan van vrije radicalen die vervolgens bestrijdingsmiddelen op moleculair niveau afbreken tot CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub> en HX.

#### 6.1.2 Praktijk

Oxidatieve en fotochemische omzettingmethoden worden in Europa toegepast, zowel als op zichzelf staande methode als in combinatie met andere methoden (zoals actieve kool filtratie) (Chiron *et al.*, 1999).

### 6.2 Procesbeschrijving

#### 6.2.1 Zuiveringsproces

Oxidatie en fotochemische omzetting (of Advanced Oxidation Processes (AOP)) zuiveren water door in een vat oxidanten (b.v. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of O<sub>3</sub>) toe te voegen waardoor stoffen worden afgebroken tot CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub> en HX. Het is ook mogelijk om de techniek te gebruiken om pesticide moleculen deels af te breken om vervolgens de reststoffen d.m.v. sorptie te verwijderen. Vaak wordt ook gebruik gemaakt van technieken om pesticide moleculen eerst (deels) af te breken door bv. bestraling met UV licht. Voor een overzicht en vergelijking van methoden zie ook Chiron *et al.* (1999). De verblijftijden zijn in het algemeen 0,5 – 4 uur.

#### 6.2.2 Samenstelling effluent / afvalstromen

Effluent van een AOP installatie is in principe gezuiverd van pesticiden en andere vervuilingen. Wanneer oxidanten worden gebruikt die metalen (bv. Fe<sup>3+</sup>) bevatten kan dit echter een bron van vervuiling zijn.

#### 6.2.3 Efficiëntie van het proces

In principe is een rendement van tegen de 100% mogelijk. Ionen die reageren met de vrije radicalen (OH<sup>•</sup>) kunnen de efficiëntie van het proces omlaag brengen doordat ze radicalen ‘wegvangen’ voordat deze kunnen reageren met de pesticiden (Farré *et al.*, 2005). Verder kan onderlinge concurrentie tussen de pesticiden voor de vrije radicalen er voor zorgen dat de moeilijkst afbreekbare stoffen langzamer afbreken dan andere stoffen. Chiron *et al.* (1999) geven aan dat het waarschijnlijk is dat makkelijk afbreekbare stoffen eerst voor 100% worden afgebroken voordat moeilijk afbreekbare stoffen worden afgebroken. Dit kan de zuiveringsduur voor moeilijk afbreekbare pesticiden verlengen.

Chiron *et al.* (1999) geeft in een samenvatting weer dat atrazin voor 100% afgebroken kan worden in 9.1 min door TiO<sub>2</sub>/UV behandeling (uit: Pelizzetti *et al.* 1990), in minder dan 0.5 min door FR (=Fenton Reagent) of FR/UV behandeling (uit: Arnold *et al.* 1995) en in 9.2 min door O<sub>3</sub> behandeling (uit: Adams en Ranke, 1992). Het is uit Chiron *et al.* (1999) niet duidelijk wat de beginconcentraties van atrazin waren.

#### 6.2.4 Kosten

De initiële kosten zijn de aanleg van het systeem. Variabele kosten zijn de aanschaf van oxidanten, onderhoud, ed.

### 6.3 Voor- en nadelen oxidatie en fotochemische omzetting

#### 6.3.1 Voordelen:

- Hoog zuiveringsrendement mogelijk.
- Goed controleerbare in- en effluentstromen (te monitoren).
- Veel mogelijkheden om een combinatie te gebruiken die geschikt is voor de specifieke pesticiden.
- Niet seizoensafhankelijk.
- Relatief klein ruimtebeslag – enkele m<sup>2</sup>.

#### 6.3.2 Nadelen:

- Complexe technologie, vereist specialistische kennis voor installatie, bedienen en onderhoud.
- Effluent mogelijk vervuild door toe te voegen chemicaliën.
- Vereist toevoeging chemicaliën.
- Bij onvolledige omzetting kunnen metabolieten ontstaan die mogelijk ook toxisch zijn. Dit moet per bestrijdingsmiddel onderzocht worden.

### 6.4 Conclusie

Het grootste nadeel van oxidatie en fotochemische omzetting is het hoogtechnologische karakter van de techniek (met bijbehorende installatie-, gebruiks-, en onderhoudskosten). Ook vereist het gebruik continu beheer in de vorm van toediening van oxidanten. Het voordeel van het systeem is dat de combinatie van fotochemische omzetting en oxidanten specifiek gekozen kan worden voor het betreffende pesticide waardoor een zeer hoog (~100%) zuiveringsrendement mogelijk is.

## 7 Membraanfiltratie

### 7.1 Beschrijving systeem

#### 7.1.1 Principe

Membraanfiltratie is een vorm van zuiveren waarbij het water onder druk door een membraan met (zeer) kleine poriën geperst wordt. De poriëngrootte bepaald in hoge mate de benodigde druk voor zuivering. Bij zeer fijne membranen (ultrafiltratie en verder) treed naast zuivering op basis van mechanische principes ook zuivering plaats door adsorptie en afstoten van stoffen aan de membranen.

#### 7.1.2 Praktijk

Er zijn enkele studies gedaan naar membraanfiltratie voor het verwijderen van pesticiden (bv. Boussahel *et al.*, 2000). In Groot-Brittannië is er ten minste één zuiveringsinstallatie die met deze technologie werkt (Turner, 2005).

### 7.2 Procesbeschrijving

#### 7.2.1 Samenstelling effluent / afvalstromen

Bij membraanfiltratie zijn er twee effluent stromen. De eerste betreft het gezuiverde water. De tweede betreft spoelwater waarmee de filters periodiek gespoeld worden. Dit spoelwater bevat hoge concentraties vervuiling.

#### 7.2.2 Efficiëntie van het proces

Bij membraanfiltratie treden een aantal problemen op bij pesticide verwijdering. Over het algemeen is een rendement van 70% - 100% haalbaar (Boussahel *et al.*, 2002).

Agbekodo *et al.*, (1996) toont aan de hand van een proefopstelling aan dat het zuiveringsrendement van atrazin met behulp van membraanfiltratie tussen 40 - 100% en 90 - 100% ligt, afhankelijk van de hoeveelheid organisch koolstof in het influent (NF 70 polyamide polysulfone membranen).

#### 7.2.3 Kosten

Membraanfiltratie is een kostbare techniek. Kostenposten zijn de aanschaf, chemicaliën voor periodieke reiniging, en energiekosten voor opbouwen van de benodigde druk.

### 7.3 Voor- en nadelen membraanfiltratie

#### 7.3.1 Voordelen:

- Hoge zuiveringsgraad.
- Bediening automatisch.
- Klein ruimtebeslag, tot van enkele m<sup>2</sup>.
- Niet seizoensafhankelijk.
- Bij goede opstelling mogelijk deel van het bestrijdingsmiddel te hergebruiken.

### 7.3.2 Nadelen:

- Hoog technologisch, complex, vereist specialistische kennis voor installatie.
- Restafval in de vorm van spoelwater met (zéér) hoge concentraties bestrijdingsmiddelen.
- Membraanfiltratie is een dure methode.

## 7.4 Conclusie

Membraanfiltratie is een hoogtechnologische zuiveringsmethode met een hoge efficiëntie. Het grootste nadeel zijn de kosten. Een voordeel kan zijn dat, afhankelijk van de samenstelling van het influent in sommige gevallen de pesticiden in het effluent opnieuw te gebruiken zijn (andere vervuiling zoals organisch en zwevend stof zullen dan verwijderd moeten worden).

## 8 Vergelijking van de methoden

In tabel 1 worden de verschillende zuiveringsmethoden vergeleken op ruimtebeslag, technische complexiteit, debietgevoeligheid, seizoensgebondenheid en het zuiveringsrendement voor atrazin.

Tabel 1: Vergelijking van de zuiveringsmethoden

	Biobedden	Helofytenfilters	Actieve kool filtratie	Oxidatie en fotochemische omzetting	Actieve kool filtratie & flocculatie	Membraan filtratie
Ruimtebeslag	midden (10-20 m <sup>2</sup> )	groot (10 m <sup>2</sup> - enkele ha)	klein (1-5 m <sup>2</sup> )	klein (1-5 m <sup>2</sup> )	klein (1-10 m <sup>2</sup> )	klein (1-5 m <sup>2</sup> )
Technische complexiteit	laag	laag	hoog	zeer hoog	hoog	hoog
Gevoelig voor hoog debiet	midden	hoog	midden	laag	laag	n.v.t.
Seizoensinvloed	ja	ja	nee	nee	nee	nee
Zuivering van atrazin	36,2 - 48,9%	14 - ~90%	68 - 100%	100%	niet bekend	40 - 100%

In de bespreking van de methoden in Hoofdstuk 2 t/m 7 is gekeken naar de zuivering van atrazin als maat voor het zuiveringsrendement van de methode. Atrazin is wat betreft milieu eigenschappen een 'worst case' stof, het is persistent en mobiel. De besproken onderzoeken verschillen sterk wat betreft de concentratie en de belasting van atrazin. Hierdoor is geen eenduidige vergelijking te maken tussen het zuiveringsrendement van de verschillende methoden.

Alleen het biobed systeem en de actieve kool filtratie en flocculatie zuivering (Carbo-Flo) zijn speciaal ontwikkeld voor het zuiveren van reststromen water met bestrijdingsmiddelen.

Biologische zuiveringsmethoden (biobedden en helofytenfilters) zijn minder geschikt voor mobiele bestrijdingsmiddelen (zoals de meeste herbiciden) omdat deze sneller uitspoelen. Biologische zuiveringsmethoden hebben echter als voordeel dat ze veelal weinig onderhoud vergen en eenvoudig aan te leggen zijn.

De technische zuiveringsmethoden (actiefkool, oxidatie en membraamfiltratie) zijn niet seizoensafhankelijk en kunnen een constante kwaliteit effluent produceren die goed te controleren is, maar vereisen wel specialistische kennis en onderhoud.

Voor specifieke situaties kunnen verschillende combinaties van technieken worden toegepast. In dit rapport is alleen de combinatie van flocculatie en actieve kool filtratie besproken (Carbo-Flo), maar combinaties van biofilters en actieve kool filtratie (Pussemier *et al.*, 1998) zijn ook bekend. Daarnaast kan gedacht worden aan zandfiltratie als voorbewerking om zwevend stof te verwijderen en zo de levensduur van actieve kool filters of membranen te verlengen.

De besproken zuiveringsmethoden hebben uiteenlopende mogelijkheden en beperkingen. Hierdoor is er niet één optimale zuiveringsmethode aan te wijzen. In tabel 2 wordt een aanzet gegeven tot een (mogelijke) keuze van zuiveringsmethode uitgaande van verschillende debieten (laag – hoog), concentraties bestrijdingsmiddel (laag – hoog) en additionele vervuiling (zoals organisch materiaal of zwevend stof) (laag – hoog).

Tabel 2: Vergelijking van geschiktheid van zuiveringsmethoden voor lage en hoge debieten, lage en hoge concentraties bestrijdingsmiddel en lage en hoge additionele vervuiling. Wanneer een cel gevuld is, is de methode geschikt, gearceerd betekend mogelijk geschikt en leeg ongeschikt

		Biobedden	Helofytenfilters	Actieve kool filtratie	Oxidatie en fotochemische omzetting	Actieve kool filtratie & flocculatie	Membraan filtratie
Debiet	Laag						
	Hoog						
Concentratie bestrijdingsmiddel	Laag						
	Hoog						
Additionele vervuiling	Laag						
	Hoog						

Voor lage debieten, lage concentraties bestrijdingsmiddel en lage concentraties additionele vervuiling is elk van de besproken zuiveringsmethoden geschikt.

#### Debiet

Als indicatie voor het verschil tussen lage en hoge debieten wordt het onderscheid van De Wilde *et al.* (2007) gebruikt (3.000 L/jaar). Bij een hoog debiet zijn helofytenfilters ongeschikt. Bij biobedden kan bij een hoog debiet uitspoeling optreden, maar door hercirculatie van water, een goede verdeling van water over het hele biobed of het gebruik van meerdere in serie geschakelde biofilters kan dit probleem ondervangen worden. Bij actieve koolfiltratie kan een hoog debiet ook ondervangen worden door



meerdere cellen in serie te schakelen. Actieve kool filtratie en flocculatie kan hoge debieten *wel* aan, afhankelijk van het type gebruikte installatie.

#### *Concentratie bestrijdingsmiddel*

Bij hoge concentraties bestrijdingsmiddelen zijn helofytenfilters alleen geschikt bij lage debieten. De combinatie van een hoog debiet *en* hoge concentraties zal leiden tot uitspoeling. Voor hele hoge concentraties (zoals optreden bij bijvoorbeeld dompelbaden voor bloembollen) zijn helofytenfilters ongeschikt. Bij biobedden kunnen hoge concentraties bestrijdingsmiddelen een negatief effect hebben op de zuiverende werking van het systeem doordat de microbiële processen in eerste instantie verstoord worden.

#### *Additionele vervuiling*

Proceswater kan additionele vervuiling naast bestrijdingsmiddelen bevatten. Dit zal voornamelijk organisch materiaal en zwevend stof zijn, maar oliën zijn ook mogelijk (in het bijzonder bij het spoelen van materieel). Bij actieve kool filtratie en actieve kool filtratie en flocculatie is een hoge concentratie organisch materiaal een probleem omdat dit concurreert met het bestrijdingsmiddel voor sorptie-locaties op de actieve kool. In principe is toepassing nog mogelijk, maar zal de actieve kool sneller vervangen moeten worden en het zuiveringsrendement dalen. Oliën verminderen de werking van actieve kool filters sterk omdat deze de actieve kool afsluiten voor water. Bij membraanfiltratie kan, bij fijne membranen (bijvoorbeeld ultrafiltratie) beschadiging van de membranen optreden door zwevend stof. Dit is eventueel op te lossen door voorfiltratie om zwevend stof (deels) te verwijderen.

## 9 Literatuur

### 9.1 Biobedden

(Zie Leistra 2004 voor een uitgebreidere literatuurlijst betreffende biobedden.)

Bending, G.D., M. Friloux, A. Walker (2002), *Degradation of contrasting pesticides by white rot fungi and its relationship with ligninolytic potential*, FEMS Microbiology Letters 212, p. 59 – 63

Debaer, C., P. Jaeken (2006), *Modified bio filters to clean leftovers from spray loading and cleaning; experience from pilot installations*, Aspects of Applied Biology 77, p. 247 – 252

De Wilde, T., P. Spanoghe, C. Debear, J. Ryckeboer, D. Springael en P. Jaeken (2007), *Overview of on-farm bioremediation systems to reduce the occurrence of point source contamination*, Pest. Manag. Sci. 63, p. 111 - 128

Fogg, P., A.B.A. Boxall, A. Walker en A.A. Jukes (2003), *Pesticide degradation in 'biobed' composting substrate*. Pest. Manag. Sci. 59, p. 527 - 654

Fogg, P. (2004), *Fate and behaviour of pesticides in biobeds*, Cranfield Centre for EcoChemistry, Silsoe, Cranfield University, PhD: 166.

Hendriksen, V.V., A. Helweg, N.H. Spiid & G. Felding (2003), *Capacity of model biobeds to retain and degrade mecoprop and isoproturon*. Pest Manag. Sci. 59: p. 1076-1082.

Leistra, M. (2004), *Gebruik van biobedden voor de behandeling van bedrijfswater dat bestrijdingsmiddelen bevat*, Alterra Speciale Uitgave (ontwerp).

Morris, R.C., D.P. Morrison, S.C. Rose & W.D. Rasford (2004), *Agricultural pesticide handling and washdown areas*, Proc. Crop Protection in Northern Britain. 6 pages.

Pussemier, L.S.G., Y van Alsen & Q. Mariage (1998), *Biofilters for on-farm clean-up of pesticide wastes*, Meded. Fac. Landbouwwet, University of Gent 63: p. 243 - 250.

Singh, B.K., A. Walker & D.J. Wright (2001), *Degradation of pesticides in combination and their effect on soil microbial activity*, BCPC Symposium Series 78: Pesticide behaviour in soils and water. P. 145-150. A. Walker (ed.). British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, UK.

Torrensson, L. & M. del Pilar Castillo (1997), *Use of biobeds in Sweden to minimize environmental spillages from spraying equipment*. Pesticide Outlook, June 1997: 24-27.

## 9.2 Helofyten filters

### 9.2.1 Vakbladen

Bouter, H. (2006), *Belgische sloten weer helder door rietfilters; riet als alternatief voor de septic tankt*, Boomblad #2, p. 13-15

Tromp, K., J. Verhoeven, E. Kuppens, (2006), *Helofytenfiltratiesloot geschikt voor zuivering wegwater*, H<sub>2</sub>O # 7-2006, p. 30-33

### 9.2.2 Wetenschappelijk

Moore, M.T., J.H. Rodgers Jr., C.M. Cooper & S. Smith Jr. (2000), *Constructed wetlands for mitigation of atrazin-associated agricultural runoff*, Environ. Poll., vol 11, p. 393-399

Runes, H.B., J.J. Jenkins, J.A. Moore, P.J. Bottomley, B.D. Wilson (2003), *Treatment of atrazin in nursery irrigation runoff by a constructed wetland*, Water Research, vol 37, p. 539-550

Schulz, R., S.K.C. Peall (2001), *Effectiveness of a Constructed Wetland for Retention of Nonpoint-Source Pesticide Pollution in the Lourens River Catchment, South Africa*, Environ. Sci. Technol., vol. 35, p 422 - 426

Sherrard, R.M., J.S. Berr, C.L. Murray-Gulde, J.H. Rodgers Jr., Y.T. Shah (2004), *Feasibility of constructed wetlands for removing chlorothalonil and chlorpyrifos from aqueous mixtures*, Environ. Poll., vol 127, p. 385-394

Stearman, G. K., d.B. George, K. Carlson & S. Lansford (2003), *Pesticide Removal from Container Nursery Runoff in Constructed Wetland Cells*, J. Environ. Qual., vol. 32, p. 1548-1556

## 9.3 Actieve kool filters

Cougnaud, A., C. Faur & P. Le Cloirec (2005), *Removal of pesticides from aqueous solution: quantitative relationship between activated carbon characteristics and adsorption properties*, Environ. Tech., vol 26, p. 857-866

Jiang, H. & C. Adams (2006), *Treatability of chloro-s-triazines by conventional drinking water treatment technologies*, Water Research, vol 40, p. 1657-1667

Maaskant M., E. van Dulleman, R. Ronday, A.J. Zweers, H. Perebolte, P.E. Rijtema & G. Scheffer (1992), *Zuivering van met landbouwbestrijdingsmiddelen belast proceswater met het Carbo-Flo-proces*, Wageningen, DLO-Staring Centrum, Rapport 187

## 9.4 Carbo-Flo

Maaskant M., E. van Dulleman, R. Ronday, A.J. Zweers, H. Perebolte, P.E. Rijtema & G. Scheffer (1992a), *Zuivering van met landbouwbestrijdingsmiddelen belast proceswater met het Carbo-Flo-proces*, Wageningen, DLO-Staring Centrum, Rapport 187

Maaskant, M. (1992b), *Aanvullende resultaten van het Carbo-Flo-proces in de Glastuinbouw*. Wageningen, DLO-Staring Centrum, rapport 217

## 9.5 Oxidatie en fotochemische omzetting

\*) Adams, C.D. en S.J. Randke (1992), *Environ. Sci. and Tech.*, vol. 26, p 2218 – 2227

\*) Arnold, S.M., W.J. Hickey en R.F. Harris (1995), *Environ. Sci. and Tech.*, vol. 29, p. 2083 - 2089

Chiron, S., A. Fernandez-Alba, A. Rodriguez & E. Garcia-Calvo (1999), *Pesticide chemical oxidation: State-of-the-art*, *Water Research*, vol. 34, No. 2, p. 366-377

Farré, M.J., M.I. Franch, S. Malato, J.A. Ayllón, J. Peral & X. Doménech (2005), *Degradation of some biorecalcitrant pesticides by homogeneous and heterogeneous ozonation*, *Chemosphere*, vol 58, p. 1127-1133

\*) Pelizzetti, E., V. Maurino, C. Minero, V. Carlin, E. Pramauro, O. Zerbinati en M.L. Tosato (1990), *Environ. Sci. and Tech.*, vol. 24, p. 891 - 910

Reynolds, G., N. Graham, R. Perry & R.G. Rice (1989), *Aqueous Ozonation Of Pesticides: A Review*, *Ozone Sci. & Eng.*, vol. 11, p. 339-382

(\*) Artikelen niet gevonden, wel wenselijk. Deze artikelen worden geciteerd in Chiron *et al.* (1999).

## 9.6 Membraanfiltratie

### 9.6.1 Vakbladen

Turner, A.G. (2005), *Operational experience of a nanofiltration plant for pesticide removal*, *Membrane Technology*, No. 104, January 2005, p.7-9

### 9.6.2 Wetenschappelijk

Agbekodo, K.M., B. Legube en S. Dard (1996), *Atrazin and simazine removal mechanisms by nanofiltration: influence of natural organic matter concentration*, *Water Resources*, vol. 30, no. 11, p. 2535 - 2542

Boussahel, R., S. Bouland, K.M. Moussaoui, A. Montiel (2000), *Removal of pesticide residues in water using the nanofiltration process*, Desalination 132, p. 205-209

Boussahel, R., A. Montiel, M. Baudu (2002), *Effects of organic and inorganic matter on pesticide rejection by nanofiltration*, Desalination 145, p. 109-114