



Evaluatie zuiveringstechniek voor verwijdering gewasbeschermingsmiddelen II

Robuustheid bij hogere concentraties middelen en nieuwe technieken
en behandelmethoden

Jim van Ruijven, Ellen Beerling, Erik van Os en Marieke van der Staaij

Rapport GTB-1334

Referaat

Waterschappen treffen gewasbeschermingsmiddelen (GBM) aan in het oppervlaktewater in glastuinbouwgebieden in concentraties die hoger zijn dan de waterkwaliteitsnorm. Het beleidsvoornemen van de overheid is om deze normoverschrijdingen terug te dringen door het verplicht stellen van zuiveringstechnieken. In dit rapport worden de resultaten beschreven van tests met nieuwe technieken en behandelmethoden en ook van eerder onderzochte technieken die nu getest zijn bij hogere concentraties GBM. H₂O₂ (inline en batch) gaf wisselende resultaten (20-90% gemiddeld over de twaalf GBM) en lijkt daarmee nog niet praktisch. Combinatie van H₂O₂, ozon en UV (inline) haalde 98% zuivering, evenals batchgewijze behandeling met ozon en UV. Meervoudige behandeling van water met H₂O₂ en LDUV gaf na drie passages langs de UV-lamp een effectiviteit van 87%, na achtmaal was dit opgelopen tot 98%. Bij een tienvoudige concentratie middelen in Standaard Water werd de effectiviteit van inline behandelen met H₂O₂ en LDUV 85%, voor H₂O₂ en MDUV 82% en voor kortdurende proeven voor ozon met actief koolfilter nagenoeg 100%. Bij een honderdvoudige concentratie werd de effectiviteit voor LDUV 78%, voor MDUV 65% en voor ozon en actief kool 99%. De systemen lijken dus behoorlijk robuust tegen wisselende concentraties middelen.

Abstract

Plant protection products (PPPs) are measured in concentrations exceeding the water quality norms in surface waters of greenhouse areas. Governmental intention is to decrease these exceedings by obligation of the application of purification technology. In this report, the results of experiments with new technologies and treatment configurations are described, as well as tests with known technologies at higher PPP concentrations. Application of H₂O₂ (inline and batch) showed fluctuating results (20-90%, averaged over the twelve PPPs of Standardised Water) and therefore does not seem ready for use in practice. A combination of H₂O₂, ozone and UV (inline) showed a removal efficacy of 98%, as well as batchwise treatment with ozone and UV. Multiple treatment of water with H₂O₂ and LDUV showed an efficacy of 87% after three UV treatments and 98% after eight. Robustness tests with an increased concentration of PPPs showed an efficacy of 85% (factor 10) and 78% (factor 100) for inline treatment with H₂O₂ with low pressure UV, 82% and 65% for inline treatment of H₂O₂ and middle pressure UV, and 99% and 99% for short term inline treatment with ozone and activated carbon. The systems seem to be quite robust to changes in PPP-concentration.

Rapportgegevens

Rapport GTB-1334

Projectnummer: 3242123113

PT nummer: 14997.01/02

Disclaimer

© 2014 Wageningen UR Glastuinbouw (instituut binnen de rechtspersoon Stichting Dienst Landbouwkundig Onderzoek), Postbus 20, 2665 MV Bleiswijk, Violierenweg 1, 2665 MV Bleiswijk, T 0317 48 56 06, F 010 522 51 93, E glastuinbouw@wur.nl, www.wageningenUR.nl/glastuinbouw. Wageningen UR Glastuinbouw.

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

Adresgegevens

Wageningen UR Glastuinbouw

Postbus 20, 2665 ZG Bleiswijk

Violierenweg 1, 2665 MV Bleiswijk

T +31 (0)317 48 56 06

F +31 (0)10 522 51 93

Inhoud

	Voorwoord	5
	Gebruikte afkortingen	7
	Samenvatting	9
	Summary	13
1	Introductie	17
	1.1 Aanleiding	17
	1.2 Zuiveringsonderzoek tot nu toe	18
	1.3 Uitgangspunten vervolgonderzoek	18
	1.4 Doel	18
	1.5 Begeleidingscommissie (BCO)	19
2	Materiaal en methoden	21
	2.1 Procedure en fasering onderzoek	21
	2.2 Geselecteerde technieken	22
	2.3 Standaard Water	23
	2.4 Monstername, analyse en statistische verwerking	24
	2.5 Proefopzet	25
	2.6 Economische analyse	28
	2.7 Toepasbaarheid in de glastuinbouw	29
3	Resultaten en discussie	31
	3.1 Resultaten en discussie basistests	31
	3.2 Resultaten en discussie concentratierreeksen	33
	3.3 Resultaten en discussie tijdreeksen H ₂ O ₂	34
	3.4 Resultaten en discussie herhaald behandelen	38
	3.5 Kostenberekeningen	40
	3.6 Toepasbaarheid technieken/methoden in de glastuinbouw	40
	3.6.1 Veiligheid	41
	3.6.2 Vorming van schadelijke restproducten	41
	3.6.3 Ontstaan ecotoxische stoffen	41
	3.6.4 Gebruiksgemak	42
	3.6.5 Ruimtegebruik	42
	3.6.6 Storingsgevoeligheid	42
	3.6.7 Hoeveelheid benodigde chemicaliën	42
	3.6.8 Onderhoud	42
4	Algemene discussie	43
5	Conclusies	45
	5.1 Basistests	45
	5.2 Concentratierreeksen	46

Referenties	47
Bijlage I A. Standaard Water	49
Bijlage I B. Samenstelling getest water	51
Bijlage II Werkingsprincipes zuiveringstechnieken	53
Bijlage III Protocol beoordeling toepasbaarheid glastuinbouw	57

Voorwoord

Voor u ligt een rapport over zuiveringstechnieken voor verwijdering gewasbeschermingsmiddelen uit lozingswater van de glastuinbouw. Dit is een vervolg is op het rapport Evaluatie Zuiveringstechniek van 2013 (GTB-1222).

Het onderzoek naar zuiveringstechnieken maakt deel uit van het project Duurzaam Water en valt onder het programma Glastuinbouw Waterproof, een publiek private samenwerking die van 2013 tot met 2016 door Wageningen UR Glastuinbouw in samenwerking met LTO Glaskracht en diverse andere partijen wordt uitgevoerd. Dit onderzoek kon plaatsvinden dankzij financiering door Economische Zaken en Productschap Tuinbouw, en bijdragen van de betrokken bedrijven: Priva, HortiMaX, Van Antwerpen Milieutechnologie, Agrozone, Sign en Dunea.

Het onderzoek is uitgevoerd in nauwe afstemming met de begeleidingscommissie (BCO) bestaande uit Guus Meis (LTO Glaskracht Nederland; voorzitter BCO), Hans Koolhaas (LKP Plants), Maarten Nederlof (CEW), en Ton Knol (Dunea). Wij zijn de leden van de BCO zeer erkentelijk voor de waardevolle discussies en begeleiding van het onderzoek.

Ellen Beerling

Projectleider project Duurzaam Water

Programmaleider PPS Glastuinbouw Waterproof

Gebruikte afkortingen

GBM:	gewasbeschermingsmiddelen
OAK A:	ozon + UV
OAK B:	ozon + UV + actief koolfilter
MDUV:	H ₂ O ₂ + midden druk UV
LDUV:	H ₂ O ₂ + lage druk UV
O3UV:	ozon + UV, inline of batch
BCO:	begeleidingscommissie onderzoek
AOP:	geavanceerd oxidatieproces
SW26:	Standaard Water, concentratie GBM 26µg/L totaal
SW260:	Standaard Water, concentratie GBM 260µg/L totaal
SW2600:	Standaard Water, concentratie GBM 2600µg/L totaal
AWZI:	afvalwater zuiveringsinstallatie
Influent:	water voor zuivering
Effluent:	water na zuivering

Samenvatting

Achtergrond

Waterschappen treffen gewasbeschermingsmiddelen (GBM) aan in het oppervlaktewater in glastuinbouwgebieden in concentraties die hoger zijn dan de waterkwaliteitsnorm (www.bestrijdingsmiddelenatlas.nl). Modelberekeningen van het RIVM en Wageningen UR Glastuinbouw (Vermeulen *et al.* 2010) laten zien dat de hoeveelheid GBM dat via het lozingswater de kas verlaat aanzienlijk hoger kan zijn dan waar het toelatingsbeleid voor die middelen tot nu toe van uitgaat (0,1% van de toegediende hoeveelheid). Om aan de kwaliteitsnormen voor oppervlaktewater te kunnen voldoen, is het beleidsvoornemen dat het aantal normoverschrijdingen van GBM in het oppervlaktewater in 2018 met 50% moet zijn afgenomen ten opzichte van 2013. In 2023 is dit 90%. Als dit volledig moet worden opgelost door het toepassen van zuiveringstechnieken, zal een zuiveringseffectiviteit van respectievelijk 75% en 99.7% noodzakelijk zijn (Buurma *et al.* 2013).

Eerder onderzoek

Onderzoek uitgevoerd in 2012 (Van Ruijven *et al.* 2013) met Standaard Water heeft uitgewezen dat H₂O₂ in combinatie met lage of midden druk UV en ozon in staat zijn om 80% van de GBM (26 µg/L; SW26) uit het lozingswater te verwijderen. Toevoeging van een actief koolfilter na ozonbehandeling heeft in *kortdurende* proeven met *vers* actief kool geresulteerd in een zuiveringseffectiviteit van *nagenoeg* 100%.

Doelstelling

Het overall doel van het zuiveringsonderzoek is het testen van enkele (op korte termijn) beschikbare technieken voor de verwijdering van GBM uit glastuinbouw lozingswater (spui), op basis waarvan uitspraken gedaan kunnen worden over de zuiveringseffectiviteit en de toepasbaarheid van de technieken in de glastuinbouw.

Er zijn verschillende doelstellingen binnen het onderzoek:

- Waar binnen het eerdere onderzoek een doelstelling van 80% verwijdering van GBM was, wordt nu onder invloed van het beleid ook gekeken hoe er hogere zuiveringspercentages gehaald kunnen worden;
- Het vinden van nieuwe technieken die een betere werking hebben dan eerder onderzochte technieken, of potentieel tegen lagere kosten dezelfde zuivering kunnen halen;
- Testen van de robuustheid van de technieken om bij wisselende omstandigheden een goede zuivering te halen.

Onderzoeksopzet

In het voorliggende rapport is in een basistest oriënterend onderzoek uitgevoerd naar enkele veelbelovende nieuwe technieken of toepassingsvormen van bekende technieken, die ofwel potentieel tegen lagere kosten kunnen worden toegepast, of een betere werking hebben. Daarnaast is de zuiveringseffectiviteit van eerder onderzochte technieken nu ook bepaald bij hogere concentraties GBM (260 en 2600 µg/L; SW260 en SW2600; een concentratiereeks). Dit moet aantonen hoe robuust de technieken zijn bij wisselende omstandigheden in een praktijksituatie. De technieken zijn in samenwerking met de techniekleveranciers onderzocht, waarbij de techniekleveranciers de instellingen en de modus operandi van hun techniek hebben bepaald. Er is geen optimalisatieonderzoek voor de technieken uitgevoerd. In het onderzoek wordt met Standaard Water gewerkt volgens vaste protocollen.

Nieuwe technieken: basistest (SW26)

Inline en batchgewijze behandeling met alleen H₂O₂

Toedienen van H₂O₂ lijkt een interessante techniek te zijn om GBM uit lozingswater af te breken, vanwege de potentieel lage kosten. Echter, deze behandelingen lieten geen eenduidige resultaten zien. Zuiveringseffectiviteiten van 15% en van 98% (bij *langdurige* behandeling) werden beiden waargenomen. Het is niet duidelijk waar deze grote verschillen door zijn ontstaan. Een enzym is toegevoegd bij een aantal batchgewijze behandelingen, waarbij een lichte verbetering optrad van 15% naar 30% zuivering.

Inline behandeling met H₂O₂, O₃ en LDUV (Dunea)

Deze combinatie van technieken wordt in de drinkwaterwereld toegepast. H₂O₂ wordt in overmaat aan het water toegevoegd, waarna op verschillende punten lage doseringen ozon worden toegevoegd. Deze combinatie van technieken is trapsgewijs onderzocht, bij drie verschillende doseringen. Alleen H₂O₂ liet bij de hoogste dosering (40mg/L) al een effectiviteit van 92% zien. Dit resultaat van een inline behandeling met H₂O₂ is in andere proeven met H₂O₂ niet benaderd. Toevoegen van 10mg/L ozon zorgt voor geavanceerde oxidatie (vorming van hydroxylradicalen) en verbeterde het rendement tot 98%. Extra behandeling van dit water met UV, goed voor de vorming van extra radicalen, liet nauwelijks extra effect zien.

Batchgewijze behandeling met ozon en UV (Agrozone)

Batchgewijze behandeling van het water met ozon is een andere wijze van toepassing van een eerder onderzochte techniek. Gedurende de behandeltijd wordt ozon aan het water toegevoegd, waarbij na de behandeltijd UV wordt toegepast om de laatste resten ozon te laten reageren in een geavanceerd oxidatieproces. Een effectiviteit van >98% werd in deze test gehaald.

Meervoudige behandeling met H₂O₂ en LDUV (HortiMaX)

Aan SW2600 is eenmalig 50mg/L H₂O₂ toegevoegd, waarna het water acht maal behandeld is met LDUV (500mJ/cm²). Bij geavanceerde oxidatie met H₂O₂ + UV wordt ca. 5-10% van de H₂O₂ omgezet in hydroxylradicalen die de GBM afbreken, waardoor niet steeds nieuwe H₂O₂ hoeft worden toegevoegd. Bij eenmalige behandeling van het water wordt een effectiviteit van 50% gehaald. Na driemaal behandelen van het water wordt een effectiviteit van 87% gehaald, bij achtmaal behandelen loopt dit op tot 98.7%. Een optimalisatie is hier mogelijk met de concentratie H₂O₂ en het aantal behandelingen. Het meermaals behandelen zorgt er wel voor dat een grotere capaciteit installatie nodig is om dezelfde hoeveelheid water te kunnen behandelen.

Concentratierreeks bekende technieken: robuustheidstest

Om de robuustheid van de eerder onderzochte technieken te kunnen vaststellen, zijn proeven uitgevoerd bij wisselende concentraties GBM: 10x (SW260, 260 µg/L GBM) en 100x (SW2600, 2600 µg/L GBM) hoger dan in SW26 (26 µg/L GBM).

Ozon met actief koolfilter (Van Antwerpen Milieutechniek)

Bij *kortdurende belasting* van een schoon actief koolfilter haalde deze combinatie van technieken een zuiveringseffectiviteit van nagenoeg 100% bij alle concentraties GBM. De techniek lijkt bij kortdurende belasting van het filter schommelingen in concentraties GBM goed op te kunnen vangen. Duurproeven moeten aantonen of dit ook na langere standtijd van het filter nog het geval is.

H₂O₂ met LDUV (HortiMaX)

Dit geavanceerde oxidatieproces gaf een lichte afname van de zuiveringseffectiviteit bij een toenemende concentratie GBM, van 90% bij SW26 naar 85% bij SW260 en 78% bij SW2600. De techniek lijkt dus behoorlijk robuust tegen schommelingen in concentraties GBM.

H₂O₂ met MDUV (Priva)

Het geavanceerde oxidatieproces met H₂O₂ met MDUV gaf een iets grotere afname van de effectiviteit, van 85% bij SW26 naar 82% bij SW260 en 64% bij SW2600. De techniek lijkt dus behoorlijk robuust tegen schommelingen in concentraties GBM.

Kosten

Kostenberekeningen zijn in dit rapport slechts kort behandeld, er wordt op dit moment in samenwerking met het Landbouw Economisch Instituut (LEI) een uitgebreider onderzoek uitgevoerd. De kosten voor het toepassen van H₂O₂ met LDUV, H₂O₂ met MDUV en ozon met UV zijn vergelijkbaar. Dit is niet op basis van gelijke zuiveringseffectiviteit, ozon haalt een hogere zuivering bij deze kosten. Kosten voor het toepassen van een extra actief koolfilter achter de oxidatieve stap zijn een stuk hoger. In het algemeen kan gezegd worden dat de kosten voor het toepassen van zuiveringstechnieken omlaag kunnen door de hoeveelheid spui vóór aanschaf van de installatie zoveel mogelijk omlaag te brengen. Hierdoor kan de capaciteit van de installatie omlaag (en de benodigde afmeting van de buffer), waardoor de aanschafkosten omlaag kunnen. Als de installatie er eenmaal staat brengt het verminderen van de hoeveelheid lozingswater de totaalkosten voor zuivering ook omlaag (maar in mindere mate), door een verlaging van de operationele kosten (energie, chemicaliën).

Het meerdere keren behandelen van water met H_2O_2 met LDUV zorgt ervoor dat een grotere capaciteit installatie nodig is om dezelfde hoeveelheid water te behandelen. Dit zorgt voor een verhoging van de kosten. Bij driemaal behandelen van het water liggen de kosten tussen enkelvoudige behandeling en behandeling met actief kool in, bij achtmaal behandelen worden de kosten aanzienlijk hoger.

Toepasbaarheid

Alle onderzochte technieken lijken goed toepasbaar in een glastuinbouwbedrijf. Doordat oxiderende stoffen gebruikt worden, moet de veiligheid in alle gevallen goed in de gaten gehouden worden. Dit geldt voor zowel de toepassing van H_2O_2 als voor ozon.

Conclusies

Het reduceren van het aantal overschrijdingen van de normen voor het oppervlaktewater met 50% in 2018 (zuiveringseffectiviteit van 75% noodzakelijk) zijn door toepassing van de meeste onderzochte technieken haalbaar. Toepassing van alleen H_2O_2 geeft nog niet voldoende zekerheid voor het halen van deze eis, omdat de parameters die van belang zijn voor de reactie nog niet onder controle zijn. Van de technieken die ook bij hogere concentraties getest zijn, is de onzekerheid voor het halen van de eis bij hoge concentraties GBM het hoogst bij toepassing van H_2O_2 + MDUV. Voor de eisen aan de zuivering in 2023 moet voor de meeste technieken nog een stap gezet worden, door langere behandel tijden, hogere doses of andere behandelingsprincipes toe te passen. Verbetering in waterlogistiek of toedieningstechnieken van GBM kunnen hier nog een bijdrage aan leveren.

Summary

Background

Water boards are finding plant protection products (PPPs) in surface water in horticultural areas in concentrations higher than allowed according to water quality standards (www.bestrijdingsmiddelenatlas.nl). It was shown in model calculations from the National Institute for Public Health and the Environment and Wageningen UR Greenhouse Horticulture (Vermeulen *et al.* 2010) that the amounts of PPPs leaving the greenhouse with the discharge water are considerably higher than what is currently assumed in the allowance of the products (0.1% of the applied amount of PPPs). To comply to the standards for surface water quality, it is the intention of policy to reduce the amount of exceedings of the PPP standards in surface water with 50% in 2018 and 90% in 2023, compared to 2013. If this should be achieved only with purification technologies, an effectivity of 75% and 99.7% is necessary (Buurma *et al.* 2013).

Previous research

Research in 2012 (Van Ruijven *et al.* 2013) with Standardised Water has shown an 80% reduction in PPPs (26µg/L; SW26) from discharge water by H₂O₂ combined with either low pressure UV (LDUV) or middle pressure UV (MDUV) and ozone. Addition of an activated carbon filter after treatment with ozone increased the effectivity in *short* experiments with *fresh* carbon of *practically* 100%.

Goals

The overall goal of the purification research is to test some technologies for the removal of PPPs from horticultural discharge water, that are available on the market on short term. Based on these tests a statement can be made on the effectivity and applicability of the technologies in horticulture.

The project has a couple of goals:

- Goal in earlier research was 80% removal of PPPs, under the influence of policy it is now also investigated how a higher effectivity can be achieved;
- Exploring new technologies that either work better than earlier investigated technologies or have potential to achieve a comparable removal effectivity at lower costs;
- Investigate the robustness of the technologies at varying concentrations of PPPs.

Research plan

A basic test with SW26 is performed for new technologies and new ways of application of known technologies with a potential to be either more effective in PPP removal or cheaper with the same effectivity. Next to that, the robustness of the technologies from previous research is tested by higher concentrations of PPPs in Standardised Water (SW260 and SW2600). The technologies are all investigated in close collaboration with the suppliers, where they decided on settings and configuration. No optimisation of the technologies is done.

New technologies: basic test (SW26)

Inline and batch wise treatment with H₂O₂

Application of H₂O₂ seems to be an interesting technology for the removal of PPPs from discharge water, as it is potentially cheap. However, tests did not show unambiguous results. Effectivities of both 15% and 98% (with *long term* treatment) were found, without a clue about the reason for the difference. Application of an enzyme additional to H₂O₂ in a batch wise treatment showed little improvement, from 15% to 30%.

Inline treatment with H₂O₂, O₃ and LDUV (Dunea)

This combination of technologies is applied in the production of potable water. H₂O₂ is applied in surplus to the water, after which low dosages of ozone are applied along the reactor. This combination of technologies is investigated stepwise, at three different dosages. Application of only H₂O₂ at the highest dosage (40mg/L) showed an effectivity of 92%. This effectivity is not approached in other experiments. Addition of 10mg/L ozone creates an advanced oxidation process (formation of hydroxyl radicals) and improved the effectivity to 98%. Additional treatment with LDUV hardly showed any effect.

Batch wise treatment with ozone and UV

Batch wise treatment of the water with ozone is another way of application of a technology in previous research. During the process, ozone is applied to the batch of water continuously, after which the water is treated with UV to remove the remainders of ozone in an advanced oxidation process. An effectivity of 98% in the removal of PPPs was achieved using this technology.

Multiple treatments with H₂O₂ and LDUV (HortiMaX)

50mg/L of H₂O₂ is applied to a tank with SW2600, after which this water is treated eight times with LDUV (500mJ/cm²). Advanced oxidation with H₂O₂ and UV consumes only 5-10% of the total amount of H₂O₂ in the production of hydroxyl radicals every time the UV-light is passed, so in this process H₂O₂ only needs to be applied once. In this test after the first treatment of the water, 50% of PPPs is removed. Three treatments removed 87% of PPPs, whereas eight treatments had an effectivity of 98.7%. Optimising is possible with the dosage of H₂O₂ and UV, and for the number of treatments. In practice, multiple treatment increases the required capacity of the installation.

Concentration series of known technologies: test on robustness

To test the robustness of the technologies in previous research, experiments are conducted with a variety of concentrations of PPPs: 10x (SW260; 260µg/L PPPs) and 100x (SW2600, 2600 µg/L PPPs) higher concentrations than in SW26 (26 µg/L PPPs).

Ozone with activated carbon filtration (Van Antwerpen Milieutechniek)

This combination of technologies achieved a purification effectivity of *almost* 100% during *short term* usage of the filter with *fresh* activated carbon at all concentrations of PPPs. The technology seems to be able to absorb varying concentrations of PPPs at short term usage. An endurance test is required to check if this also holds for long term usage of the filter.

H₂O₂ with LDUV (HortiMaX)

This advanced oxidation process showed a slightly decreasing effectivity at increasing concentrations of PPPs. It was 90% at SW26, 85% at SW260 and 78% at SW2600. The technology seems to be quite robust to varying concentrations of PPPs.

H₂O₂ with MDUV (Priva)

The advanced oxidation process with H₂O₂ and MDUV showed a somewhat higher decrease in effectivity at increasing PPP concentrations than for LDUV. It was 85% at SW26, 82% at SW260 and 64% at SW2600. The technology seems to be reasonably robust to varying concentrations of PPPs.

Costs

Cost calculations are only briefly elaborated on in this report. A more elaborate research is performed in cooperation with the Agricultural Economic Institute (LEI), for which an additional report will be produced.

Costs for application of ozone with UV and H₂O₂ with either LDUV or MDUV are comparable at company size up to 5 hectares. This is not based on equal purification effectivities, as ozone with UV has a higher effectivity at these costs. Application of an activated carbon filter increases costs considerably. The costs of purification technologies can generally be decreased by reduction of the amount of discharge water to be treated. Installation and buffering capacity can be lowered, which decreases investment costs. If the installation is already in place, a reduction in the amount of discharge water only has the effect of lowering the running costs (energy and chemicals).

Multiple treatment of the water with H₂O₂ and LDUV requires an increased capacity of the installation to treat the same volume of water. This increases costs, at three treatments this is between the costs for singular treatment and application of activated carbon, at eight treatments the costs are increased considerably more.

Applicability

All investigated technologies seem to be applicable well in a greenhouse company. As oxidative chemicals are used in the process, safety is an important point of notice. This is true for either the application of H₂O₂ and ozone.

Conclusions

A reduction in the amount of exceedings of the environmental standards for surface water with 50% in 2018 (purification effectivity of 75% is required) is possible by application of most of the tested technologies. Application of only H_2O_2 does not yet ensure this effectivity, because the parameters in the reaction are not yet sufficiently under control. The uncertainty of realising the required effectivity of 75% also with higher concentrations of PPPs is highest for application of H_2O_2 + MDUV, of the technologies that are tested with higher concentrations of PPPs. To achieve the requirements for 2023, most technologies still need improvements, for example by elongation of the reaction time, increasing the dosage or application of different operational principles. Improvement of the water logistics at company scale or in the application of PPPs to the crop can help in achieving the required reduction.

1 Introductie

1.1 Aanleiding

In de glastuinbouw wordt bij de substraatteelten het drainwater hergebruikt. Er zijn echter redenen waarom dit niet altijd volledig gebeurt: vanwege ophoping van natrium, voorkomen van of angst voor groeiremmende stoffen en ziekteverwekkers in het drainwater, onbalans in nutriëntensamenstelling en storingen of andere calamiteiten. Het overtollige drainwater wordt dan geloosd op de riolering, tenzij in het gebied geen riolering aanwezig is, dan wordt op het oppervlaktewater geloosd. Volgens de huidige emissienormen voor stikstof (Activiteitenbesluit Landbouw, per 1 januari 2013) mag er jaarlijks een vastgestelde maximale hoeveelheid per hectare geloosd worden (riool en oppervlaktewater). Voor elk gewas gelden andere normen. Deze emissienorm wordt elke drie jaar aangescherpt en zal uiteindelijk in 2027 nagenoeg nul zijn.

Naast stikstof (en fosfaat) bevat het lozingswater echter ook gewasbeschermingsmiddelen (GBM). Waterschappen treffen GBM aan in glastuinbouwgebieden in concentraties die hoger zijn dan de waterkwaliteitsnorm (www.bestrijdingsmiddelenatlas.nl). Modelberekeningen van het RIVM en Wageningen UR Glastuinbouw (Vermeulen *et al.* 2010) laten zien dat het percentage van de toegediende GBM dat via het water de kas verlaat aanzienlijk hoger kan zijn dan waar het toelatingsbeleid voor die middelen tot nu toe van uitgaat (0,1% van de toegediende hoeveelheid). Het is daarom noodzakelijk om aan het terugdringen van de emissie van GBM apart aandacht te geven. Recent heeft de toelatingsautoriteit Ctgb bij de herbeoordeling van imidacloprid besloten dat bij gebruik van Admire en Kohinor zuiveringstechniek (zijnde H₂O₂+MDUV/LDUV+actief koolfilter, O₃+actief koolstoffilter of een andere door het bevoegd gezag gelijkwaardig bevonden zuiveringstechniek) toegepast moet worden als het drainwater, drainagewater of filterspoelwater wordt geloosd (Bayer CropScience, 2014). Dit gaat in per 1 mei 2014.

Er wordt door de sector ondertussen flink geïnvesteerd in het terugdringen van de emissie van nutriënten en GBM. Dit wordt onder andere gedaan door het ontwikkelen van alternatieven voor chemische GBM (geïntegreerde en biologische gewasbescherming) en spui-beperkende teeltstrategieën voor substraat- en grondteelten (onder andere in de Glastuinbouw Waterproof projecten). De verwachting is dat op termijn met deze aanpak de emissies aanzienlijk kunnen worden gereduceerd, maar dat dit gezien de urgentie op dit moment onvoldoende is. Voor de korte termijn zal daarom een zuivering van het lozingswater (oftewel spui) noodzakelijk zijn om de gewenste, aanzienlijke reductie van de emissie van GBM te bereiken. Of deze zuivering op bedrijfs-, cluster- of regioniveau zal moeten plaatsvinden zal voor een belangrijk deel afhangen van lokale/regionale mogelijkheden en kosten.

Het beleidsvoornemen is dat het aantal normoverschrijdingen van gewasbeschermingsmiddelen in het oppervlaktewater in 2018 met 50% is afgenomen ten opzichte van 2013. Als dit volledig moet worden opgelost door het toepassen van zuiveringstechnieken, zal een zuiveringseffectiviteit van 75% noodzakelijk zijn. Het voornemen voor 2023 is een afname van het aantal normoverschrijdingen met 90%, wat neerkomt op een benodigde zuiveringseffectiviteit van 99,7% als dit volledig moet worden opgelost door het toepassen van zuiveringstechnieken (Buurma *et al.* 2013).

1.2 Zuiveringsonderzoek tot nu toe

Bovengenoemde beleidsontwikkelingen hebben geleid tot het onderzoek naar zuiveringstechnieken die geschikt zijn om GBM uit glastuinbouw lozingswater te verwijderen. Onderzoek uitgevoerd in 2012 (Van Ruijven *et al.* 2013) heeft uitgewezen dat drie van de vier onderzochte technieken onder de gekozen instellingen in staat zijn om GBM voor ongeveer 80% uit het Standaard Water (zie paragraaf 2.3 en Bijlage IA) te verwijderen: 1) H₂O₂ in combinatie met lage druk UV, 2) H₂O₂ in combinatie met middendruk UV, en 3) ozon. Toevoeging van een actief koolfilter achter de ozonreactor heeft in kortdurende proeven geresulteerd in het verlagen van de concentraties van de middelen uit Standaard Water tot in de meeste gevallen onder de detectiegrens van het onderzoekslaboratorium (dus *nagenoeg* 100% zuiveringseffectiviteit bij *kortdurende belasting*). In dit onderzoek zijn ter indicatie ook kostenberekeningen uitgevoerd ten behoeve van vergelijkingen tussen technieken.

1.3 Uitgangspunten vervolgonderzoek

In het voorliggende rapport worden de resultaten gepresenteerd van een vervolgonderzoek naar deze eerder onderzochte technieken en een aantal nieuwe technieken. De zuiveringseffectiviteit van de eerder onderzochte technieken is nu ook bepaald bij hogere concentraties GBM (260 en 2600µg/L). In samenwerking met techniekleveranciers zijn nieuwe technieken onderzocht met de potentie om een hogere zuiveringseffectiviteit te halen bij gelijkwaardige kosten of een gelijkwaardige zuiveringseffectiviteit bij lagere kosten.

Daarnaast is een duurproef met een actief koolfilter gestart, om de werking op de lange termijn, bij hogere belasting van het filter, te onderzoeken. Dit wordt in een apart verslag gerapporteerd.

Op basis van de lijst met beschikbare technieken die eerder door Van Ruijven *et al.* (2013) gepubliceerd is, is gezocht naar leveranciers die technieken van deze lijst kunnen leveren en installeren. Daarnaast zijn oriënterende tests uitgevoerd met enkele veelbelovende nieuwe technologieën, ook als deze nog niet verkrijgbaar waren of geen leverancier hadden. De BCO heeft de keuze bepaald van de technieken die uiteindelijk zijn onderzocht. Een belangrijk uitgangspunt bij het onderzoek en de selectie van de technieken is dat de te testen technieken verkrijgbaar zijn en op korte termijn toegepast kunnen worden, of zodanig veelbelovend qua effectiviteit of kostenbeperking dat een oriënterende proef zinvol was.

De technieken zijn wederom in samenwerking met de techniekleveranciers onderzocht, waarbij de techniekleveranciers de instellingen en de modus operandi van hun techniek hebben bepaald. Binnen dit onderzoek is geen optimalisatie van de techniek uitgevoerd. Er is verondersteld dat techniekleveranciers voldoende inzicht hebben in de werking van de apparatuur en daarom een redelijke afweging tussen effectiviteit van zuivering en kosten kunnen maken. Met deze technieken is een standaard testprocedure (zie H2.4) uitgevoerd om de zuiveringseffectiviteit te bepalen, in omstandigheden gelijkwaardig aan de glastuinbouw praktijk.

1.4 Doel

Het overall doel van het zuiveringsonderzoek is het testen van enkele (op korte termijn) beschikbare technieken voor de verwijdering van GBM uit glastuinbouw lozingswater (spui), op basis waarvan uitspraken gedaan kunnen worden over de zuiveringseffectiviteit en de toepasbaarheid van de technieken in de glastuinbouw.

De doelen van dit vervolgonderzoek zijn:

- Waar binnen het eerdere onderzoek een doelstelling van 80% verwijdering van GBM was, wordt nu onder invloed van het beleid ook gekeken hoe er hogere zuiveringspercentages gehaald kunnen worden;
- het testen van eerder onderzochte technieken onder verschillende omstandigheden (andere concentraties GBM). Hiermee kan een betere inschatting gemaakt worden van de vertaalbaarheid van de resultaten naar praktijksituaties met wisselende concentraties GBM (robuustheidstest). Door de apparatuur fysiek te testen bij deze verschillende concentraties wordt inzicht verkregen of de gekozen instellingen ook bij hogere concentraties voldoende effectief zijn. Indien de technieken ook bij hoge concentraties GBM effectief zijn, zijn de wisselende omstandigheden van concentraties in het spuiwater in de praktijk waarschijnlijk geen probleem.
- het testen van nieuwe technieken, en het testen van nieuwe toepassingswijzen van technieken, om te komen tot effectieve en efficiënte (en dus zo goedkoop mogelijke) toepassing van zuiveringstechnieken in de praktijk.

1.5 Begeleidingscommissie (BCO)

G. Meis	LTO Glaskracht Nederland (voorzitter BCO)
H. Koolhaas	LKP Plants, potplantenteler
M. Nederlof	Centre of Expertise Water Technology
T. Knol	Dunea

Het onderzoek is gefinancierd door Productschap Tuinbouw en het Ministerie van Economische Zaken. Daarnaast hebben de betrokken bedrijven bijdragen geleverd in het mogelijk maken van het onderzoek: Priva, HortiMaX, Van Antwerpen Milieutechnologie, Agrozone, Sign en Dunea.

2 Materiaal en methoden

2.1 Procedure en fasering onderzoek

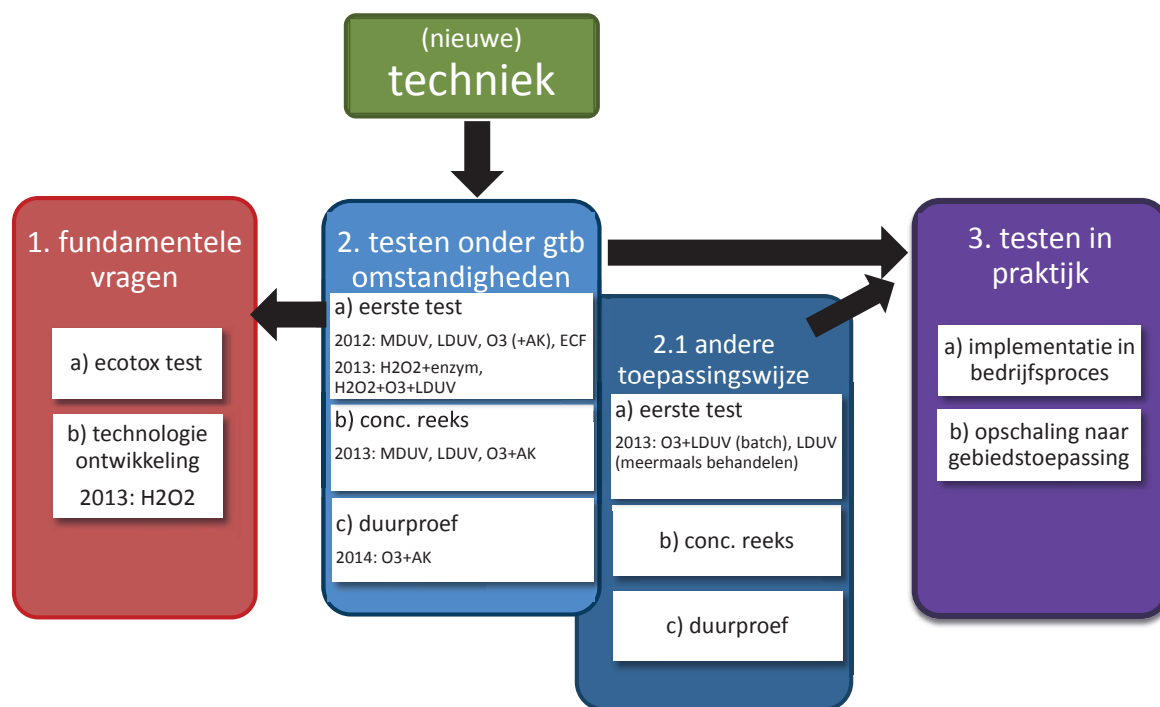
In het onderzoek naar waterzuiveringstechnieken kunnen er verschillende fasen onderscheiden worden (zie Figuur 1, fase 1-2-3). Centraal in het onderzoek dat hier wordt beschreven staat het testen onder glastuinbouw omstandigheden (fase 2). Om verschillende redenen kunnen technieken echter vervolgens in een andere box terecht komen: omdat ze een verdieping nodig hebben vanwege fundamentele vragen (fase 1), of omdat ze rijp zijn voor testen in de praktijk (fase 3).

Vertrekpunt is dat toeleveranciers technieken aangedragen of door ons worden benaderd om deel te nemen aan het onderzoek met een bepaalde techniek. De begeleidingscommissie onderzoek (BCO) beoordeelt in deze fase of de techniek potentie heeft om (bij voorkeur op korte termijn) effectief toegepast te worden in het verwijderen van GBM uit glastuinbouw lozingswater. Bij een positief oordeel wordt onder glastuinbouwomstandigheden getest (fase 2).

Als na een eerste test (fase 2a) blijkt dat de techniek niet voldoende effectief of praktijkrijp is, kan een stap terug gezet worden naar fase 1, waarbij door derden (bv toeleverancier) gewerkt kan worden aan technologieontwikkeling. Dit valt niet binnen de kaders van het onderzoek dat hier wordt beschreven. De BCO heeft een uitzondering gemaakt voor de toepassing van H_2O_2 , die wel potentie heeft, maar waarbij geen toeleverancier betrokken is.

Bij positieve resultaten in fase 2a, wordt de robuustheid van de techniek onderzocht, door het uitvoeren van een concentratiereeks (2b). In deze concentratiereeks wordt bij drie verschillende concentraties de zuiveringseffectiviteit van de techniek onderzocht (zie verder Sectie 2.4). Indien van toepassing op de techniek zal ook nog een duurproef uitgevoerd worden (2c). In principe wordt een technologie maar eenmalig onderzocht, tenzij een wezenlijk andere toepassing van de technologie wordt beoogd. Dan wordt overgegaan naar fase 2.1.

Als na fase 2 de technologie nog steeds perspectiefvol is, kan de stap gezet worden naar onderzoek op praktijkschaal (fase 3).



Figuur 1 Overzicht van de verschillende fasen in het project en de fasen waarin de onderzochte technieken zich op dit moment in bevinden.

2.2 Geselecteerde technieken

Dit rapport beschrijft de resultaten van de onderzoeken naar waterzuiveringstechnieken die in 2013 zijn uitgevoerd. Tevens wordt een vergelijking gemaakt met het onderzoek zoals uitgevoerd in 2012. Tabel 1 geeft een overzicht van de onderzochte technieken, de toeleveranciers, de toepassingsvorm en de instellingen.

Tabel 1

Onderzochte technieken, toeleveranciers, toepassingsvorm en instellingen.

Techniek (afkorting)	Leverancier	Principe	Vorm	Instelling 1	Instelling 2	Instelling 3
<i>Basistest (fase 2a)</i>						
H ₂ O ₂ + O ₃ + LDUV	n.v.t.	AOP	Inline	6mg/L H ₂ O ₂ , 1.5mg/L O ₃ , 350mJ/cm ² UV	20mg/L H ₂ O ₂ , 5mg/L O ₃ , 440mJ/ cm ² UV	40mg/L H ₂ O ₂ , 10mg/L O ₃ , 1000mJ/ cm ² UV
H ₂ O ₂ + O ₃	n.v.t.	AOP	Inline	6mg/L H ₂ O ₂ , 1.5mg/L O ₃	20mg/L H ₂ O ₂ , 5mg/L O ₃	40mg/L H ₂ O ₂ , 10mg/L O ₃
H ₂ O ₂	n.v.t.	Fenton	Inline	6mg/L H ₂ O ₂	20mg/L H ₂ O ₂	40mg/L H ₂ O ₂
H ₂ O ₂ + enzym (OR)	SIGN	Oxidatie	Batch	25mg/L H ₂ O ₂ +100ml enzym	340mg/L H ₂ O ₂ +100ml enzym	
<i>Concentratierreeks (fase 2b)</i>						
H ₂ O ₂ + LDUV (LDUV)	HortiMaX	AOP	Inline	50mg/L H ₂ O ₂ , 500mJ/cm ² LDUV		
H ₂ O ₂ + MDUV (MDUV)	Priva	AOP	Inline	50mg/L H ₂ O ₂ , 500mJ/cm ² MDUV		
Ozon (+LDUV) (OAK A)+ actief koolfilter (OAK B)	Van Antwerpen Milieu-techniek	AOP + adsorptie	Inline	5mg/L O ₃ , dosis LDUV onbekend, granulair actief kool, 30 min. contacttijd		
<i>Andere toepassingswijze (fase 2.1a)</i>						
H ₂ O ₂ + LDUV (LDUV)	HortiMaX	AOP	Meermaals behandelen	1x 50mg/L H ₂ O ₂ , tot 8x 500mJ/ cm ² LDUV,		
O ₃ + LDUV (O3UV)	Agrozone	AOP	Batch	2mg/L O ₃ , 12 min.		
H ₂ O ₂ (H ₂ O ₂ B)	n.v.t.	Fenton	Batch	50mg/L H ₂ O ₂ (tijdreeks)	25mg/L H ₂ O ₂ (tijdreeks)	

Toepassingsvorm:

- Bij *inline behandeling* van het lozingswater komt het water eenmalig door de reactiekamer, waarna het water geloosd wordt.
- Bij *batchgewijze behandeling* wordt het lozingswater gedurende een vastgestelde tijd of tot een bepaalde instelling is bereikt, behandeld, waarna het water geloosd wordt.
- Bij *herhaald behandelen* wordt het lozingswater meerdere malen met dezelfde techniek behandeld. De werkingsprincipes van de onderzochte technieken zijn te vinden in Bijlage II.

De verschillende testmethoden zijn in Hoofdstuk 2.4 beschreven.

2.3 Standaard Water

In het project 'Puntlozingen Glastuinbouw', gefinancierd door het ministerie van Economische Zaken, is in 2011 een Standaard Water (SW, Bijlage IA) ontwikkeld (Jansen *et al.* 2013). Standaard Water heeft een vaste samenstelling aan nutriënten, organische vervuilingen en GBM. Dit Standaard Water is een goede weergave van een zogenoemde *realistic worst case* lozingsstroom voor nutriënten en organische vervuilingen uit de substraatteelt glastuinbouw. De gekozen concentraties van GBM zijn realistisch, maar (veel) lager en (veel) hoger komen ook voor. De samenstelling van de GBM is weergegeven in Tabel 2.

Tabel 2

Gewasbeschermingsmiddelen in Standaard Water.

Middel	Werkzame stof	Concentratie (µg/L) 26 µg/L
Ortiva	azoxystrobine	2
Collis	boscalid	4
	kresoxym-methyl	2
Topsin M	carbendazim (uit thiofanaat-methyl)	2
Mesurool	methiocarb	2
Admire	imidacloprid	2
Rovral Aquaflo	iprodion	2
Runner	methoxyfenozide	2
Pirimor	pirimicarb	2
Plenum 50 WG	pymetrozine	2
Calypso	thiacloprid	2
Rizolex	tolclofos-methyl	2

Het basiswater voor het Standaard Water is een mix van regenwater en water uit een omgekeerde osmose-installatie, tenzij anders beschreven. Vóór het klaarmaken van het Standaard Water wordt dit water gefilterd op 130µm en ontsmet met een lage druk UV-lamp. De streefconcentraties van nutriënten en sporenelementen zijn bereikt via het doseren van meststoffen in het voedingswater met een standaard mestbakkensysteem. In deze mestbakken wordt de samenstelling van de meststoffen in honderdvoudige concentratie klaargemaakt, waardoor een A en een B bak nodig is om te zorgen dat er geen neerslag van zouten ontstaat. De streefconcentraties organische vervuilingen en GBM zijn in het laboratorium klaargemaakt en toegevoegd aan het water. Een goede menging van de ingrediënten wordt verkregen door de organische en minerale vervuilingen en de GBM tijdens het vullen van de silo toe te voegen aan het water, waarna er nog 24 uur een deelstroom rondgepompt wordt over de silo alvorens met de proef te beginnen. De totale concentratie GBM in het Standaard Water is 26µg/L.

Doel van dit Standaard Water is om technieken met altijd dezelfde samenstelling water te testen, zodat de zuiveringseffectiviteit van de technieken met elkaar vergeleken kunnen worden, ook als de proeven niet gelijktijdig zijn uitgevoerd. Eerder onderzoek (Van Ruijven *et al.* 2013) liet zien dat in vergelijkend onderzoek gelijkwaardige resultaten werden gehaald met Standaard Water en lozingswater van een praktijkbedrijf waar rozen geteeld worden. Hierin zaten ongeveer dezelfde meststoffen als in het Standaard Water, met gelijkwaardige pH en EC en met dezelfde GBM daaraan toegevoegd. Het effect van de toegevoegde organische vervuiling in Standaard Water lijkt daarom representatief voor organische vervuiling in glastuinbouw lozingswater.

Voor de concentratiereeksen is de concentratie GBM in het Standaard Water verhoogd met een factor 10 en een factor 100 (totaal 260 en 2600µg/L). In het vervolg van het rapport wordt dit water afgekort met de term SW260 en SW2600.

2.4 Monstername, analyse en statistische verwerking

Monstername

Watermonsters van het klaargemaakte Standaard Water en van het behandelde water zijn genomen en bewaard in donkere, glazen monsterflessen. De influentmonsters (= Standaard Water) zijn mengmonsters bestaande uit drie monsters met tussenposen van een paar minuten genomen. Van het effluent (behandeld water) zijn vier monsters genomen, die niet werden gemengd. De zuiveringseffectiviteiten zijn na een statistische analyse berekend aan de hand van deze vier monsters.

Verwerking monsters

Van de meeste technieken die zijn getest, is het werkingsprincipe gebaseerd op het toevoegen van een oxidator aan het water (zie Tabel 1), waarbij er vanuit gegaan kan worden dat de oxidator niet altijd volledig uitgereageerd is bij monstername na behandeling (in effluent). Na monstername is direct Na_2SO_3 toegevoegd aan de monsterflessen, om te voorkomen dat de reactie in de monsterfles doorgaat en het resultaat beïnvloedt. Na_2SO_3 is een zeer makkelijk te oxideren stof, zodat alle overgebleven oxidator binnen zeer korte tijd weg is. Metingen met indicatorstrookjes voor H_2O_2 toonden aan dat toevoegen van 5g Na_2SO_3 (een flinke overmaat) de concentratie H_2O_2 binnen 30 seconden terug bracht van 50mg/L naar ongeveer 0mg/L. Deze nabehandeling van de monsters is voor alle monsters uitgevoerd, om geen verschillen in de behandeling te creëren. Uitzondering hierop vormen de proeven die zijn uitgevoerd met $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3 + \text{LDUV}$, $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3$ en H_2O_2 (inline). Bij de eerste herhaling van de concentratiereeks met LDUV en MDUV zijn stoichiometrische hoeveelheden Na_2SO_3 toegevoegd, waardoor wellicht iets meer tijd nodig was om de oxidatoren te neutraliseren. De reactie is hierdoor iets langer doorgedaan, zodat de zuiveringseffectiviteit iets hoger geweest kan zijn. Ook aan influentmonsters is Na_2SO_3 toegevoegd.

Na toevoegen van Na_2SO_3 zijn de monsters bij 7°C in het donker opgeslagen, tot het moment dat ze door het geaccrediteerde laboratorium (Laboratorium Zeeuws Vlaanderen) werden opgehaald voor verdere verwerking.

Analyse gewasbeschermingsmiddelen

In het laboratorium worden de concentraties gewasbeschermingsmiddelen geanalyseerd met behulp van gas- en vloeistofchromatografie. Alle stoffen kennen een zekere rapportagegrens waaronder wel gemeten wordt, maar waar de onzekerheid over de resultaten toeneemt (zie Tabel 3). Indien een waarde onder de rapportagegrens viel, werd de gedetecteerde waarde door het laboratorium wel aangeleverd, en is deze waarde gebruikt. Als er niets werd gedetecteerd, kan door het laboratorium niet met 100% zekerheid gezegd worden dat er niets meer in het water aanwezig is. Daarom is in overleg met het laboratorium een waarde van $1/5^e$ van de rapportagegrens aangehouden voor stoffen die niet meer werden aangetoond in het water. Hierdoor kan een techniek dus nooit tot een zuiveringseffectiviteit van 100% komen, omdat de analysewaarde nooit nul is.

Tabel 3

Rapportagegrens van Laboratorium Zeeuws Vlaanderen voor de GBM uit het Standaard Water en de meetonzekerheden die daarbij horen.

Middel	Actief ingrediënt	rapportagegrens (µg/L)	Meetonzekerheid (%)
Ortiva	azoxystrobine	0.02	25
Collis	boscalid	0.02	26
	kresoxym-methyl	0.01	28
Topsin M	carbendazim (uit thiofanaat-methyl)	0.02	50
Mesurool	methiocarb	0.01	30
Admire	imidacloprid	0.01	50
Rovral Aquaflor	iprodion	0.01	35
Runner	methoxyfenozide	0.01	31
Pirimor	pirimicarb	0.01	26
Plenum 50 WG	pymetrozine	0.5	26
Calypso	thiacloprid	0.01	44
Rizolex	tolclofos-methyl	0.01	32

Na analyse is de zuiveringseffectiviteit per stof bepaald door de volgende formule:

$$\text{Zuiveringseffectiviteit} = \frac{(C_i(\text{Gem}) - C_e)}{C_i} \times 100\%$$

C_i (gem) = statistisch gemiddelde concentratie in influent (zie sectie Statistische analyse)

C_e = statistisch gemiddelde concentratie in effluent over de vier geanalyseerde monsters

Met deze zuiveringseffectiviteiten per stof werd een gemiddelde zuiveringseffectiviteit berekend over alle stoffen uit het Standaard Water. Hierdoor is het mogelijk om de testresultaten te vergelijken met de proeven die in 2012 zijn uitgevoerd (Van Ruijven *et al.* 2013).

Statistische analyse

De gemeten concentraties in het laboratorium zijn log getransformeerd en geanalyseerd met een lineair gemengd model (LMM). Voor elke stof is per concentratie een statistisch model aangepast met als fixed effect de techniek en als random model de datum waarop de proef is uitgevoerd. De datum is als blokeffect in de analyse opgenomen, waardoor voor datumeffecten wordt gecorrigeerd. De uitgevoerde proeven waren statistisch gezien ongebalanceerd, d.w.z. dat niet alle behandelingen op alle data waren uitgevoerd (incomplete block design). Het gekozen gemengde model met als random term behandelingstijdstip heeft als voordeel dat behandelingen die niet op dezelfde datum hebben plaatsgevonden, toch met elkaar kunnen worden vergeleken, en dat de precisie van de schattingen van behandelingseffecten wordt verhoogd door de tussen-blok vergelijkingen (*recovery of interblock information*). Alle statistische conclusies hebben betrekking op de gemeten gehalten na logtransformatie. Als nabewerking zijn de log getransformeerde waarden terug getransformeerd en uitgedrukt als zuiveringseffectiviteit. Ook is getoetst op interactie tussen concentratie in het influent en de toegepaste zuiveringstechniek.

2.5 Proefopzet

Technieken zijn (tenzij anders vermeld) op (semi-) praktijschaal getest in het IDC Water van Wageningen UR Glastuinbouw in Bleiswijk, op een gecontroleerde, gestandaardiseerde manier. De technieken zijn door de techniekleveranciers aangesloten op de infrastructuur van het IDC Water en klaargemaakt voor gebruik. De techniekleveranciers zijn verantwoordelijk voor de juiste werking en instellingen.

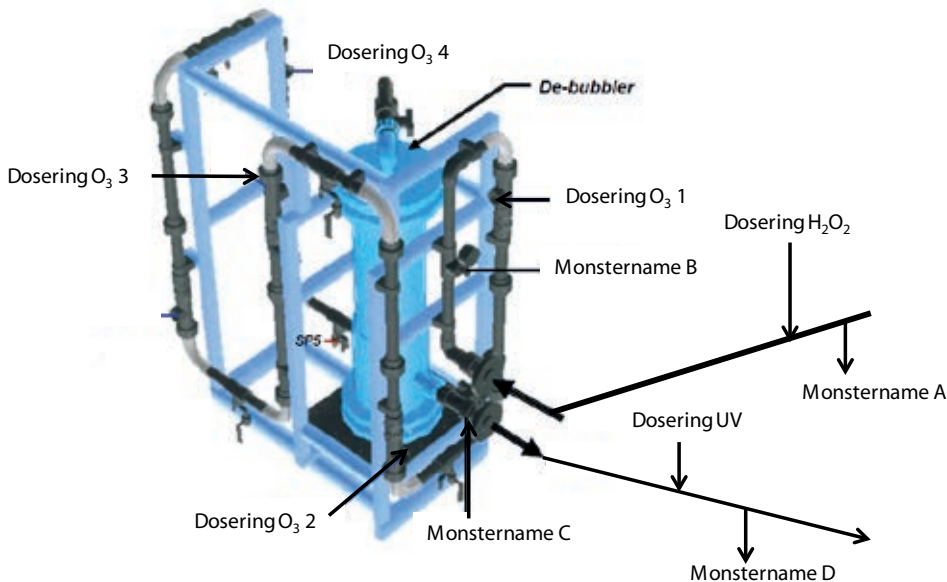
Basistest

H_2O_2 (inline en batch), $H_2O_2 + \text{enzym}$ (batch), $H_2O_2 + O_3 + \text{LDUV}$ (inline) en $O_3 + \text{UV}$ (batch) zijn onderworpen aan een test met Standaard Water (concentratie GBM: $2\mu\text{g/L}$ per middel, totaal $26\mu\text{g/L}$; SW26).

$H_2O_2 + O_3 + \text{LDUV}$, $H_2O_2 + O_3$ en H_2O_2

De verschillende stappen in de proef met $H_2O_2 + O_3 + \text{LDUV}$ is met Standaard Water uitgevoerd op een pilot-installatie van Xylem Wedeco op de drinkwater productielocatie van Dunea in Bergambacht. In tegenstelling tot het Standaard Water dat op de proeflocatie in Bleiswijk wordt klaargemaakt met regenwater, is het water voor deze proeven klaargemaakt met oppervlaktewater uit de Afdamde Maas wat door een snel zandfilter is heengegaan. Er is 10m^3 Standaard Water klaargemaakt, door handmatig meststoffen, organische vervuiling en GBM toe te voegen.

De influentmonsters zijn genomen in de aanvoerleiding naar de installatie toe, monsternamen A in Figuur 2. Daarna zijn monsters genomen na toedienen van H_2O_2 (monsternamen B), $H_2O_2 + O_3$ (monsternamen C) en LDUV (monsternamen D). Door beperkte beschikbaarheid van het water is op alle punten na stabilisatie van de installatie iedere 6 minuten een monster genomen. Dit is voor drie instellingen van de techniek uitgevoerd, zie Tabel 1. Aan deze monsters is geen Na_2SO_3 toegevoegd, omdat verwacht werd dat alle oxidatoren zouden zijn afgebroken door behandeling met UV. Dit kan een verhoogde afbraak hebben gegeven, door de langere reactietijd. Na het uitvoeren van de proef zijn de monsters met de auto naar Bleiswijk vervoerd, waar de monsters in het donker in de koeling zijn geplaatst. De proef is een maand later herhaald.



Figuur 2 Waterzuiveringsinstallatie $H_2O_2 + O_3 + \text{UV}$ zoals getest op de drinkwater productielocatie van Dunea in Bergambacht (proefinstallatie van Xylem Wedeco).

$O_3 + \text{UV}$ (batch)

De installatie heeft een open behandelvat waarin een batch Standaard Water van ongeveer 50L wordt opgeslagen. Een deelstroom van dit water wordt met een bypass rondgepompt, waar ozon aan het water wordt toegevoegd. De toegediende ozon wordt zoveel mogelijk opgelost in het water, waarna de niet opgeloste ozon wordt afgescheiden van het water en wordt afgevoerd door een actief koolfilter naar buiten. De reactietijd met ozon is door de toeleverancier (Agrozone) na zelf uitgevoerde testjes met Standaard Water vastgesteld op 12 minuten, gebaseerd op de redoxpotentiaal van het water. Na deze 12 minuten wordt een LDUV lamp aangezet in de bypass, zodat de overgebleven ozon wordt afgebroken en er ook geavanceerde oxidatie optreedt. Monsternamen worden gedaan na behandeling met UV, na iedere batch in enkelvoud. Dit proces is acht keer herhaald. Aan alle monsters is $5\text{g Na}_2\text{SO}_3$ toegevoegd.

H₂O₂ (batch)

De resultaten van de hierboven beschreven proef met inline H₂O₂ uitgevoerd bij Dunea gaven aanleiding verder onderzoek te doen naar de werking van H₂O₂ op de afbraak van GBM. Hiervoor is een proef op laboratoriumschaal uitgevoerd, waarbij verschillende behandel tijden (instantaan effect, 1 uur, 4 uur, 8 uur, 24 uur, 48 uur en 72 uur) en twee concentraties H₂O₂ (25mg/L en 50mg/L) aangehouden zijn. Eerst zijn alle monsterflessen gevuld met Standaard Water. Daarna is handmatig H₂O₂ aan de flessen toegevoegd. Na toevoegen van H₂O₂ zijn de flessen in het donker op kamertemperatuur weggezet door ze te bedekken met een donkere folie, om de situatie in de praktijk na te bootsen (toedienen H₂O₂ aan een opslagtank). Alle monsters zijn in drievoud uitgevoerd.

Na de verschillende behandel tijden is Na₂SO₃ aan de flessen toegediend om de reacties stop te zetten. Daarna zijn de monsters bij 7 graden in het donker weggezet.

H₂O₂ + enzym (batch)

Een samenwerkingsverband van SIGN (Stichting Innovatie in de Glastuinbouw Nederland) en Lans (tomatenteler Westland en Rilland) produceert een enzymoplossing uit tomatenbladeren. Dit enzym zou de reactie van H₂O₂ moeten verbeteren en zodoende de reactietijd verkorten. Monsterflessen zijn gevuld met 900mL Standaard Water, waarna bij de helft van de flessen 100mL enzymoplossing is toegevoegd en aan de andere helft 100mL osmosewater. Er is handmatig aan elke fles GBM toegevoegd. Daarna is H₂O₂ aan de flessen toegevoegd in twee verschillende concentraties: 25mg/L en 340mg/L. Na toedienen van H₂O₂ zijn de flessen goed geschud en in het donker op kamertemperatuur weggezet. Na 0, 1, 2 en 19 uur is de reactie stopgezet door het toedienen van 5g Na₂SO₃. De reactietijd bij een behandelduur van 0 uur is ongeveer een minuut. De flessen zijn na het quenchen in het donker bij 7°C weggezet. Alle monsters zijn in drievoud uitgevoerd.

Concentratierreeksen

De technieken die in de basistest in 2012 bewezen hebben voldoende goed te werken, zijn onderworpen aan robuustheidstests. Dit werd gedaan door Standaard Water te maken, ook met verhoogde concentraties GBM: 26, 260 en 2600µg/L. Dit zijn realistische en in het geval van 2600µg/L extreme waarden die aangetroffen kunnen worden in glastuinbouw lozingswater.

LDUV, MDUV en OAK

De bovengenoemde drie technieken zijn getest in vier uur durende proeven, waarbij na 0, 1, 2 en 4 uur monsters van het effluent zijn genomen. Influent monsters zijn in drievoud uitgevoerd. Aan de monsters is na monsternamen 5g Na₂SO₃ toegevoegd om de reactie stop te zetten en in het donker bij 7°C weggezet. De proeven in de concentratierreeks zijn in tweevoud uitgevoerd. De LDUV installatie heeft een zandfilter voorgeschakeld.

Effect ijzerchelaat

De verwachting is dat het afbreken van GBM uit spuiwater door H₂O₂ zonder ozon of UV in aanwezigheid van ijzer werkt via een Fenton-reactie (Barbusinski & Filipek, 2001). Deze proeven zijn op labschaal uitgevoerd, waarbij in de kasruimte van het IDC Water tweemaal in een kleine tank 2m³ Standaard Water is klaargemaakt met als basis osmosewater. Aan dit water zijn handmatig de nutriënten en organische en minerale vervuilingen toegevoegd, waarbij één batch zonder ijzerchelaat en de tweede batch met ijzerchelaat. Ook de GBM zijn handmatig toegevoegd. In de tank is het water gemengd met een pomp. Het water is behandeld met H₂O₂ en MDUV, waarbij monsters zijn genomen na alleen behandeling met H₂O₂ en na behandeling met H₂O₂ en UV. Na 5 min., 2 uur en 20 uur behandeling is 5g Na₂SO₃ toegediend om de reactie stop te zetten. De toediening van de H₂O₂ is in dit geval uitgevoerd met de installatie van Priva, in tegenstelling tot de eerder beschreven proeven met H₂O₂ (batch), waar het handmatig is toegediend.

Meermaals behandelen

Bij geavanceerde oxidatie wordt na elke behandeling met UV 5-10% (Watts, 2012) van de aanwezige H_2O_2 omgezet in de zeer reactieve hydroxylradicalen (zie Bijlage II). Dit opent mogelijkheden voor het meermaals behandelen van het water met UV-licht, zodat zonder opnieuw toedienen van H_2O_2 nog steeds geavanceerde oxidatie kan worden toegepast. Opnieuw toedienen van H_2O_2 kan zelfs contraproductief werken, doordat een oplopende concentratie H_2O_2 sneller radicalen wegvangt (radical scavenging), die daardoor niet met de GBM kunnen reageren. Het effect werd in eerste instantie geconstateerd bij het zuiveren van een vat waarin spuitrestanten werden opgeslagen (800L). Dit water werd 4 uur lang met een snelheid van $1.6m^3/$ uur behandeld met H_2O_2 + LDUV, waarbij bij elke rondgang nieuwe H_2O_2 werd toegediend. Deze proef is herhaald met Standaard Water, waarvan de resultaten in dit rapport worden getoond. Een opslagvat werd gevuld met $1.5m^3$ Standaard Water, waarna handmatig eenmaal een hoeveelheid H_2O_2 aan het water werd toegevoegd. Voor dit onderzoek is de LDUV-installatie (HortiMaX) gebruikt om $1.5m^3/$ uur water uit het opslagvat langs de (lage druk) UV lampen te leiden ($500mJ/cm^2$), waarna het water weer is teruggepompt naar het opslagvat. Hierdoor is na elk uur 1 tankvolume volledig behandeld. In het opslagvat treedt vermenging op van water dat al behandeld is en water dat nog niet behandeld is. In totaal heeft een behandeling van 8 uur plaatsgevonden, waardoor het volume van het vat in totaal 8 keer is behandeld met UV.

2.6 Economische analyse

In het rapport van Van Ruijven *et al.* (2013) zijn kostenberekeningen uitgevoerd ter aanvulling van het technische onderzoek naar de werking van de technieken op verwijdering van GBM uit glastuinbouw lozingswater. Deze berekeningen zijn gebaseerd op vier bedrijfssituaties, waarvoor de bij het onderzoek betrokken toeleveranciers gegevens over investerings- en variabele kosten voor hun apparatuur hebben aangeleverd. In deze berekeningen zijn geen kosten voor extra leidingwerk en buffertanks opgenomen, omdat er alleen een grove inschatting van de kosten gemaakt zou worden.

Na publicatie van het rapport is echter gebleken dat de discussie over de resultaten van het onderzoek zich niet richtte op de technische prestaties van de apparatuur, maar voornamelijk over de economische haalbaarheid van het toepassen van de apparatuur op het tuinbouwbedrijf. Om te voorkomen dat er zware conclusies aan een oppervlakkige kostenberekening worden opgehangen, is er in overleg met de BCO voor gekozen in dit rapport de economische analyse slechts kwalitatief te beschrijven. Er zullen dus geen grafieken met kostenvergelijkingen worden gepresenteerd. Hiervoor wordt een uitgebreider economische analyse opgezet in samenwerking met het LEI, waarover apart gerapporteerd wordt.

De kostenberekeningen in dit rapport zijn op dezelfde manier uitgevoerd als in het onderzoek zoals beschreven in Van Ruijven *et al.* (2013). Op verzoek van de sector zijn de case studies uitgebreid met kleinere bedrijven (1ha). De cases zijn beschreven in Tabel 4. Zoals hierboven beschreven zal alleen kwalitatief op de resultaten van de berekeningen ingegaan worden.

Tabel 4

Kengetallen voor de 4 cases, gebaseerd op een fictief glastuinbouwbedrijf.

		Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5	Case 6
Oppervlakte van bedrijf	ha	1	1	5	5	30	30
Lozingswater per ha	$m^3/ha/$ jaar	500	1250	500	1250	500	1250
Lozingswater per bedrijf totaal	$m^3/$ jaar	500	1250	2500	6250	15000	37500

Voor de apparatuur is aan de hand van deze cases berekend wat de zuiveringskosten per kuub spuiwater en per m^2 kasoppervlak zijn. Aannames die gedaan zijn, zijn terug te vinden in Tabel 5.

Tabel 5

De uitgangspunten voor de kostenberekening van de technieken.

Kostenpost	Kosten
Rente	2% van investering
Onderhoudskosten (inschatting door toeleverancier)	
H ₂ O ₂ + midden druk UV	
H ₂ O ₂ + lage druk UV	3% van investering
Ozon + actief koolstof	2-5% van investering
Ozon + UV	8% van investering
	3% van investering
Afschrijving	10% van investering
Energie	€0,07/kWh
Waterstofperoxide (H ₂ O ₂)	€1,35/kg
Salpeterzuur (zuurspoeling MDUV lamp)	€0,59/kg
Afvoeren en regenereren actief kool	€3,00/kg

Voor het afvoeren en regenereren van actief koolstof is gerekend met een vervangingsnelheid van elke 20.000 behandelde bedvolumina. Een duurproef moet aantonen of deze aanname redelijk is en daarmee of de kosten die ingeschat worden redelijk zijn. Waarschijnlijk is na 20.000 behandelde bedvolumina het effect ook geen 100% meer. Hierover zal in een aparte rapportage worden gepubliceerd.

2.7 Toepasbaarheid in de glastuinbouw

In samenwerking met de BCO is een beoordelingsprotocol opgesteld om de toepasbaarheid van de technieken in de glastuinbouw te evalueren. De technieken zijn beoordeeld op:

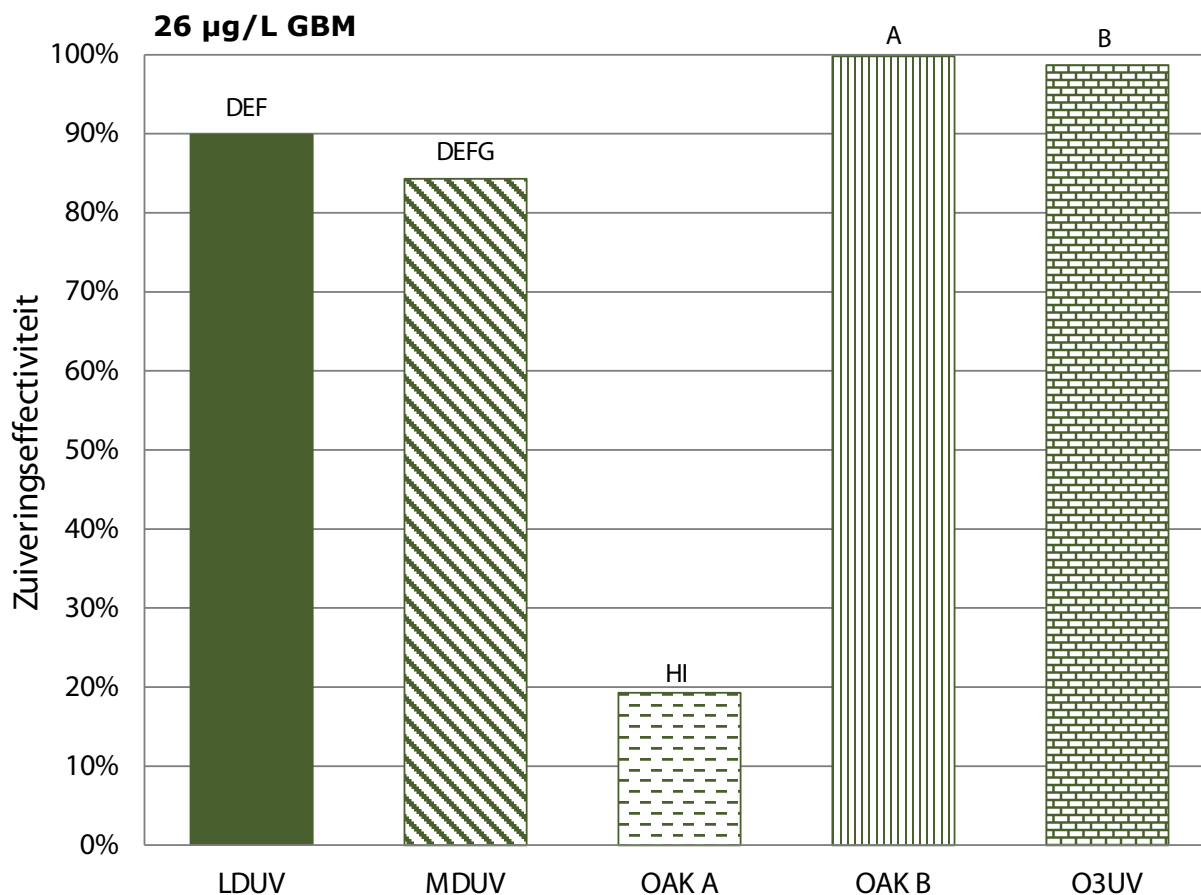
- Veiligheid;
- Ontstaan van reststromen en afbraakproducten;
- Gebruiksgemak voor de teler;
- Ruimtegebruik op het teeltbedrijf;
- Storingsgevoeligheid;
- Gebruik van chemicaliën;
- Hoeveelheid onderhoud.

voor elke categorie is een scoringsverdeling opgesteld. De technieken kregen in elke categorie een absolute score van 1 t/m 4 (zie Bijlage III voor het protocol). Alle leden van de BCO hebben de beoordeling individueel gedaan, waarna er een samenvatting van is gemaakt die door alle leden is geaccordeerd. Voor het onderdeel 'ontstaan van afbraakproducten' wordt aanvullend ecotoxicologisch onderzoek uitgevoerd. Hierover wordt een apart rapport opgeleverd.

3 Resultaten en discussie

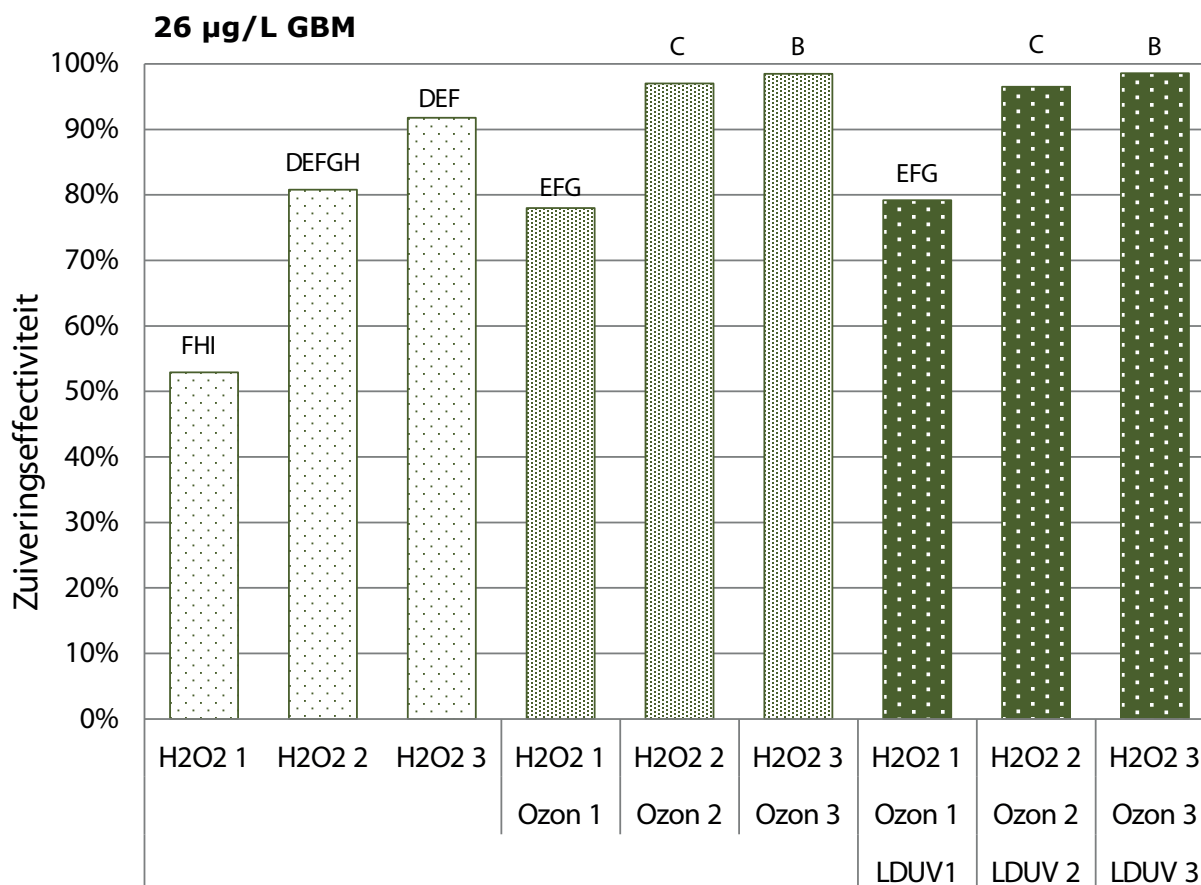
3.1 Resultaten en discussie basistests

De gemiddelde zuiveringseffectiviteit over de twaalf GBM van de onderzochte technieken bij 2µg/L per GBM zijn weergegeven in Figuur 3.



Figuur 3 Gemiddelde zuiveringseffectiviteit van Standaard Water voor LDUV (50mg/L H₂O₂ + 500mJ/cm² lage druk UV), MDUV (50mg/L H₂O₂ + 500mJ/cm² midden druk UV), OAK A (5mg/L ozon en lage dosis UV), OAK B (5mg/L ozon, lage dosis UV en actief koolfilter, kortdurend belast), en O3UV (batchgewijze behandeling met 2mg/L O₃ en LDUV). Als alle letters boven de balken verschillend zijn, dan is het verschil in zuiveringseffectiviteit significant (vergelijking over Figuur 3 en Figuur 4). GBM belasting in Standaard Water is 26µg/L GBM totaal (2 µg/L per GBM).

De zuiveringseffectiviteit van MDUV (Priva) en LDUV (HortiMaX) zijn vergelijkbaar met de resultaten uit het rapport van 2013 (Van Ruijven *et al.* 2013), 80-90% verwijdering van GBM en ook nu laat de statistische toets geen significant verschil tussen beide technieken zien. OAK A (ozon zonder het actief koolfilter; VAM BV) is in dit onderzoek met een lagere ozonconcentratie (5mg/L) getest dan in het rapport van 2013 (concentratie onbekend), en laat nu een veel lagere effectiviteit zien. Naschakelen van een actief koolfilter met granulaire koolstof met een contacttijd van 30 minuten (OAK B; VAM BV) laat net als eerder een zuiveringseffectiviteit zien van tegen de 100%, onder nadrukkelijke vermelding dat dit om een kortdurende belasting van een schoon koolstoffilter gaat. Niet eerder getest was de batchgewijze behandeling met ozon en UV (O3UV; Agrozone). Deze techniek laat een effectiviteit van 98% zien. Dit is statistisch gezien significant beter dan alleen ozon (OAK A) en significant iets minder effectief dan OAK B met een kortdurend belast koolstoffilter. Voor deze techniek wordt een vervolg gepland bij hogere concentraties GBM.



Figuur 4 Gemiddelde zuiveringseffectiviteit H_2O_2 , al dan niet in combinatie met O_3 en UV (H_2O_2 : 1= 6mg/L H_2O_2 , 2= 20mg/L H_2O_2 , 3= 40mg/L H_2O_2 ; HOZ: 1= H_2O_2 1 + 1,5mg/L O_3 , 2= H_2O_2 2 + 5mg/L O_3 , 3= H_2O_2 3 + 10mg/L O_3 ; HOU: 1=HOZ 1 + 350mJ/cm² LDUV, 2= HOZ 2 + 440mJ/cm² LDUV, 3= HOZ 3 + 1000mJ/cm² LDUV). Bij verschillende letters boven de balken is het verschil in zuiveringseffectiviteit significant (vergelijking ook met Figuur 3). GBM belasting in het Standaard Water is 26µg/L GBM totaal (2 µg/L per GBM).

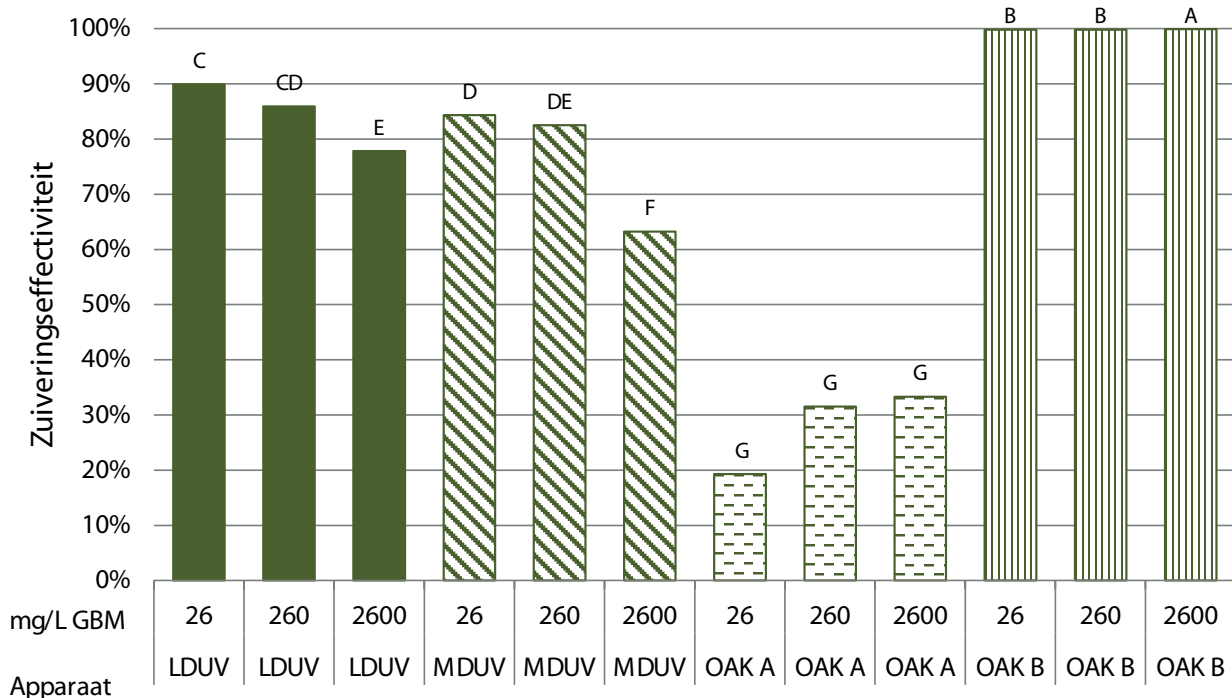
Proeven uitgevoerd met H_2O_2 + O_3 + LDUV (bij Dunea) laten de effecten zien van het toevoegen van extra stappen in de waterzuiveringsproces (zie uitleg in Bijlage II). Behandeling van het Standaard Water met alleen H_2O_2 zorgt in deze proeven voor een vermindering van de concentratie GBM in het lozingswater van 53% tot 92% (verschillen echter statistisch niet significant), bij oplopende concentraties H_2O_2 . In deze proef lijkt een hoge dosis H_2O_2 in staat om tot een vergelijkbare afname van GBM te komen als de combinatie met midden druk of lage druk UV (Figuur 3). Om dit effect van alleen H_2O_2 beter te kunnen onderzoeken is een serie proeven op labschaal uitgevoerd, waarin is gevarieerd met de behandelduur (zie paragraaf 3.3). Echter, bij deze proeven is na monsternamen geen Na_2SO_3 toegediend, waardoor de reactie mogelijk is doorgegaan in de monsterfles.

Bij de tweede stap in het zuiveringsproces wordt het Standaard Water met toegevoegde H_2O_2 behandeld met ozon. De combinatie van H_2O_2 en O_3 zorgt voor een geavanceerd oxidatieproces, waarbij hydroxylradicalen worden gevormd. Deze reactie is sneller dan directe ozonisatie, minder selectief en zorgt ervoor dat de vorming van voor mensen giftige bromaten wordt beperkt. De resultaten (Figuur 4) laten zien dat er een significante toename van de afbraak van GBM optreedt bij toevoeging van ozon in het proces (behalve bij de lage H_2O_2 en ozon concentraties). Naschakelen van lage druk UV na behandeling met H_2O_2 en O_3 heeft geen significant toegevoegd effect op de afbraak van GBM.

Met ozon + UV (Agrozone) en H_2O_2 + ozon (Dunea) blijken hoge zuiveringseffectiviteiten te behalen, vergelijkbaar met de kortlopende proeven met ozon+ AK (VAMBV; proef 2012 (Van Ruijven *et al.* 2013) en hierboven). Een realistischer vergelijk kan pas gemaakt worden als de informatie over effectiviteit van een langdurig belast AK-filter beschikbaar komt. In ieder geval zijn ozon + UV en H_2O_2 + ozon alternatieven voor geavanceerde oxidatie met H_2O_2 + UV.

3.2 Resultaten en discussie concentratiereeksen

Het is belangrijk om een beeld te krijgen van de werking van de technieken bij verschillende concentraties GBM, omdat in de praktijk lozingswater zeer verschillend met GBM belast is. Hiervoor zijn er tests uitgevoerd waarbij de hoeveelheid GBM ook 10x (SW260, 260 µg/L GBM) en 100x (SW2600, 2600 µg/L GBM) hoger is dan in SW26 (26 µg/L GBM), het water dat gebruikt wordt in de basistests.



Figuur 5 Gemiddelde zuiveringseffektiviteit voor SW26, SW260 en SW2600 van LDUV (50mg/L H₂O₂ + 500mJ/cm² LDUV), MDUV (50mg/L H₂O₂ + 500mJ/cm² MDUV), OAK A (5mg/L O₃) en OAK B (5mg/L O₃; actief kool kortdurend belast). Bij verschillende letters boven de balken is het verschil in zuiveringseffektiviteit significant.

De statistische test toont een correlatie aan tussen zuiveringsproces en GBM-concentratie. Dat betekent dat voor sommige technieken het effect van een hogere GBM belasting anders uitpakt dan voor andere technieken. In Figuur 5 is dit ook af te lezen: de effektiviteit van LDUV en MDUV neemt af bij de hoogste GBM belasting, terwijl deze bij OAK nagenoeg gelijk blijft.

De effektiviteit van OAK A (O₃ zonder actief koolfilter) lijkt bij SW26 het laagst, maar na statistische analyse blijkt het verschil met 260 en 2600µg/L GBM niet significant. Met OAK B (O₃ met actief koolfilter) wordt bij alle concentraties GBM een zuiveringseffektiviteit van ruim 99% behaald (tijdens deze kortdurende proeven met vers actief koolstof; maximaal 30 behandelde bedvolumina). Bij de hoogste belasting GBM is de verbetering van het proces statistisch significant, maar het verschil in effektiviteit is klein. De techniek is in korte proeven robuust, maar duurproeven moeten aantonen hoe lang de techniek deze effektiviteit behoudt. Deze duurproeven zullen op korte termijn worden uitgevoerd en er zal apart over worden gerapporteerd.

Bij hogere concentraties GBM blijken zowel MDUV als LDUV minder effectief te zijn bij gelijkblijvende instellingen. Bij MDUV wordt een groot deel van de toegediende UV uit het deel van 200-240nm opgenomen door de organische stof in het Standaard Water. Daarom wordt dit niet meegenomen in de berekening van de stralingsdosis aan het water. De T10 waarde van het water wordt aan het begin van elke run berekend voor MDUV, waardoor de dosis goed moet zijn als de T10 waarde van het water constant is. Voor SW26 en SW260 worden nog voldoende hydroxylradicalen gevormd om 80-90% zuiveringseffektiviteit te halen. Bij SW2600 lijkt dit niet meer het geval te zijn voor MDUV, gezien de dalende effektiviteit. Verder daalt de T10 waarde van het water ook door toevoeging van meer GBM, waardoor de effektiviteit ook bij LDUV daalt. Wellicht zorgt het zandfilter dat voor de LDUV-installatie staat voor dit verschil, dit is echter niet onderzocht.

Metingen wijzen uit dat ook na de reactie nog veel H_2O_2 in het water aanwezig is. Als het water nogmaals door een UV-reactor gehaald wordt (en dus een verhoging in UV-dosis gehaald wordt), zal de afbraak van de middelen verder kunnen gaan, zonder dat daarvoor opnieuw H_2O_2 hoeft worden toegevoegd. Deze proeven zijn ook uitgevoerd en worden verderop in het rapport beschreven.

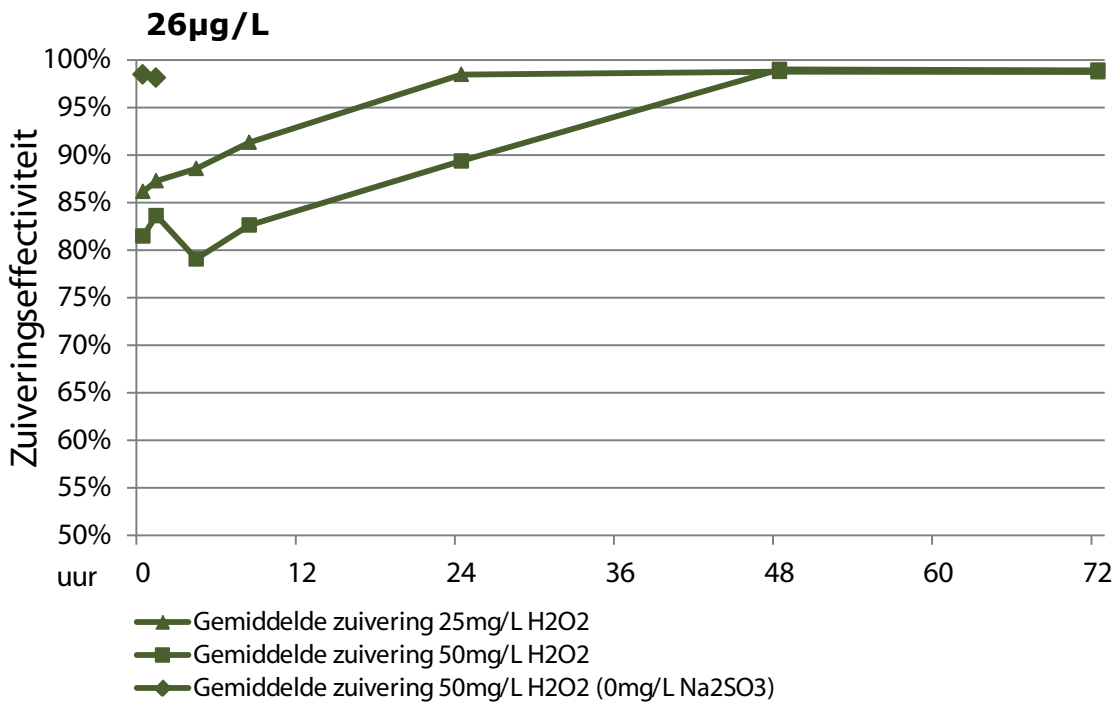
Bij LDUV is de afname van zuiveringseffectiviteit bij hoge GBM concentraties minder. De golflengte waarbij een LDUV lamp werkt (254 nm), wordt minder geabsorbeerd door organisch materiaal dan de golflengterange van MDUV. Hierdoor wordt meer H_2O_2 omgezet in radicalen, zodat ook bij hogere concentraties GBM nog rond de 80% van de stoffen wordt afgebroken. Hieruit kan geconcludeerd worden dat de LDUV techniek robuust is bij verschillende concentraties GBM. De effectiviteit daalt iets, omdat door de hogere concentratie GBM de T10 waarde van het water lager wordt. Als dit werkelijk de oorzaak is, dan moet een hogere UV-dosis de oplossing voor de afname in effectiviteit zijn. Bij de installatie van Priva wordt gestuurd op UV-dosis door de stroomsnelheid in de reactor te variëren bij gelijkblijvende lampintensiteit. De stroomsnelheid kon niet ver genoeg terug om de dosis UV-licht die benodigd was te halen. De installatie van HortiMaX regelt niet op T10 waarde van het water, waardoor de dosis UV-licht die is toegediend aan het water bij hogere concentraties GBM lager is geworden.

Waar in Figuur 3 bij SW26 het verschil tussen LDUV en MDUV niet significant was, is dit verschil in Figuur 5 wel significant. Dit komt doordat er voor de basistest en voor de concentratiereeksen verschillende statistische analyses zijn uitgevoerd. Het aantal technieken dat is onderworpen aan een basistest is groter dan het aantal technieken in de concentratiereeksen, maar hierin zijn wel de drie concentraties meegenomen. Dit resulteert in een nauwkeuriger test bij de concentratiereeksen, waardoor kleinere verschillen in zuiveringseffectiviteit wel significant kunnen worden.

3.3 Resultaten en discussie tijdreeksen H_2O_2

Uit de proeven met H_2O_2 , O_3 en UV (paragraaf 3.1, Figuur 4), bleek dat alleen het doseren van H_2O_2 ook een aanzienlijke zuiveringseffectiviteit haalde in SW26. Ten tijde van deze proeven werd de reactie nog niet stopgezet met Na_2SO_3 , waardoor in de monsterfles nog H_2O_2 aanwezig was dat kon verdergaan met de reactie. Het is daarom goed mogelijk dat het effect wat in Figuur 4 te zien is van H_2O_2 niet een instantaan effect is, maar een effect dat na een paar uur optreedt (tijdsduur tot plaatsing in koeling bij 7°C). Daarom zijn er kleinschalige proeven (laboratorium) uitgevoerd met alleen H_2O_2 om de effectiviteit beter te kunnen onderzoeken en het effect van behandelduur te kunnen bepalen.

Afbraak van GBM met H_2O_2 in afwezigheid van ozon en UV verloopt via een zogenaamde Fenton-reactie, waarbij ijzer (Fe(II)) als katalysator gebruikt wordt om uit H_2O_2 $\text{OH}\cdot$ radicalen te vormen die vervolgens instantaan organisch materiaal (waaronder de GBM) afbreken. Figuur 6 laat de resultaten zien van een proef met H_2O_2 in twee verschillende concentraties en bij verschillende behandeltijden.



Figuur 6 Gemiddelde zuiveringseffectiviteit van Standaard Water, bij verschillende behandelzeiten met 25 en 50 mg/L H_2O_2 , Laboratoriumexperiment. Belasting van het water met 26µg/L GBM totaal (2 µg/L per GBM). Er is een stoichiometrische hoeveelheid of geen Na_2SO_3 toegediend.

Met SW26 is *et al.* een flink zuiveringseffect direct na toediening te zien: circa 80-85% van de GBM worden binnen de eerste minuut afgebroken. Deze zuiveringseffectiviteit neemt verder toe bij een langere reactietijd tot een maximum van nagenoeg 100%. Een hogere concentratie peroxide, 50mg/L H_2O_2 , heeft een lagere zuiveringseffectiviteit en de maximale afbraak wordt pas na 48u bereikt, terwijl de lagere concentratie (25 mg/L) dit maximale effect al na 24 u heeft bereikt. Dit in tegenstelling tot wat blijkt uit Figuur 4, waar een hogere concentratie H_2O_2 zorgt voor een betere afbraak. Er zijn meerdere oorzaken mogelijk voor de lagere initiële afbraak en de langere tijd tot maximale afbraak bij een hogere H_2O_2 -concentratie.

De verhouding H_2O_2 – katalysator (FeII; ijzer) is belangrijk bij een Fenton reactie. Een eerste verklaring is dat bij de hogere concentratie peroxide de verhouding FeII in het Standaard water en toegediende H_2O_2 waarschijnlijk scheef is. In de literatuur (US Peroxide, 2014) worden als optimale verhoudingen voor ijzer en H_2O_2 vermeld $FeII:H_2O_2 = 1:5-10$. De verhoudingen in onze proeven zijn $FeII:H_2O_2 = 1:12.5$ (bij 25 mg/L H_2O_2) en $1:25$ (bij 50 mg/L H_2O_2). Waarschijnlijk duurt het hierdoor langer voordat eenzelfde effect wordt behaald als bij een lagere concentratie H_2O_2 .

Een tweede effect dat mogelijk optreedt als gevolg van deze overmaat aan H_2O_2 is "radical scavenging", waardoor er minder radicalen beschikbaar zijn voor de reactie met de GBM. De gevormde $OH\cdot$ Radicalen reageren dan met H_2O_2 in plaats van met de organische vervuilingen (pers. comm. T. Knol, 2014). Dit effect treedt sterker op naarmate de concentratie H_2O_2 hoger is.

Uit het bovenstaande kan worden afgeleid dat voor de behandeling van Standaard Water met H_2O_2 een lagere concentratie H_2O_2 moet worden gedoseerd (liever 25 dan 50 mg/L, mogelijk zelfs lager). Alternatief is dat er extra ijzer moet worden toegediend. Vervolgproeven moeten uitwijzen welke strategie het meest effectief is.

Het effect van het toedienen van Na_2SO_3 is ook onderzocht. Als er geen Na_2SO_3 aan het water wordt toegevoegd, gaat de reactie in de monsterfles gewoon verder, totdat er geen H_2O_2 of organisch materiaal meer is om te reageren. Bij toediening van Na_2SO_3 komt de reactie stil te staan, doordat H_2O_2 wordt omgezet in water en sulfiet in sulfaat. De vraag rijst hier of de toegediende hoeveelheid Na_2SO_3 voldoende hoog is geweest om de reactie snel genoeg stop te zetten. In Figuur 7 is te zien dat de initiële reactie van H_2O_2 erg gering is. In deze proeven is een grote overmaat aan Na_2SO_3 toegediend (5g/L). Hierdoor krijgt de H_2O_2 niet de tijd om rustig verder te reageren met de doelstoffen, zodat de zuiveringseffectiviteit laag is. De resultaten met H_2O_2 zijn dus niet consistent en nog niet goed verklaarbaar.

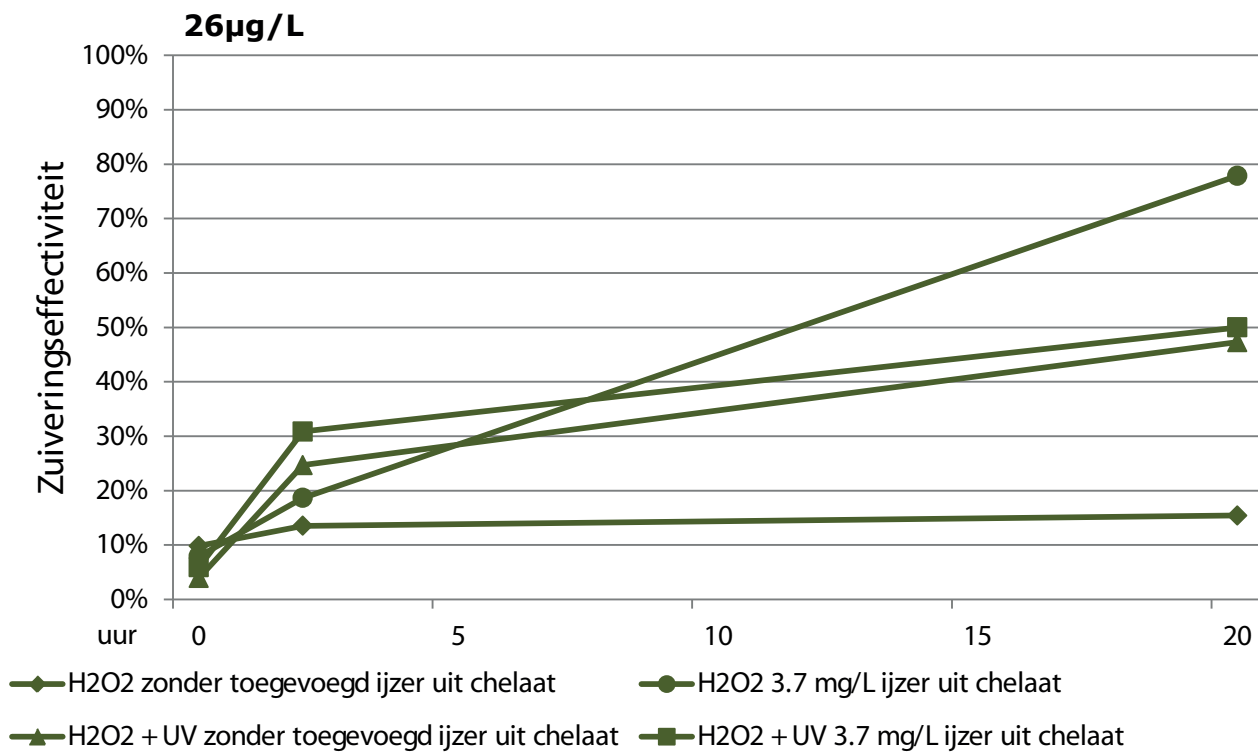
Met en zonder ijzerchelaat

Er zijn proeven uitgevoerd met Standaard Water zonder ijzerchelaat (Fe(II)-EDDHA; 3.7 mg Fe/L), om uit te zoeken of er inderdaad sprake is van een Fenton-reactie. In Standaard Water waaraan geen ijzerchelaat was toegevoegd werd een zeer lage ijzerconcentratie van $22\mu\text{g Fe/L}$ gemeten; dit is aanzienlijk lager dan de concentratie die minimaal nodig is om de Fenton reactie binnen redelijke tijd te laten verlopen (3mg/L; US Peroxide, 2014).

Figuur 7 laat zien dat de aanwezigheid van ijzerchelaat in het Standaard Water voldoende is om een Fenton-reactie op gang te krijgen. De initiële reactie is nu echter 70% lager dan bij de vorige proef met H_2O_2 (Figuur 6). Ook na 20 uur is er nog steeds sprake van een aanzienlijk verschil met de vorige proef (Figuur 6).

Als het Standaard Water met H_2O_2 + MDUV wordt behandeld, is het effect van het al dan niet toevoegen van ijzerchelaat klein. De effectiviteit van H_2O_2 +MDUV in deze proef is ook aanzienlijk lager dan in eerdere proeven met deze techniek (Figuur 3 en Figuur 5), ook lager dan verwacht mag worden op basis van het verschil in dosis (25mg/L H_2O_2 en 250mJ/cm² UV vs. 50mg/L H_2O_2 en 500mJ/cm² UV). Dus ergens is er een factor anders dan in eerdere proeven die ervoor zorgt dat deze techniek niet voldoende werkt. In vergelijking tot alleen H_2O_2 lijkt de combinatie met UV bij korte behandelingsduur effectiever en bij lange behandelingsduur minder effectief te zijn dan met alleen H_2O_2 .

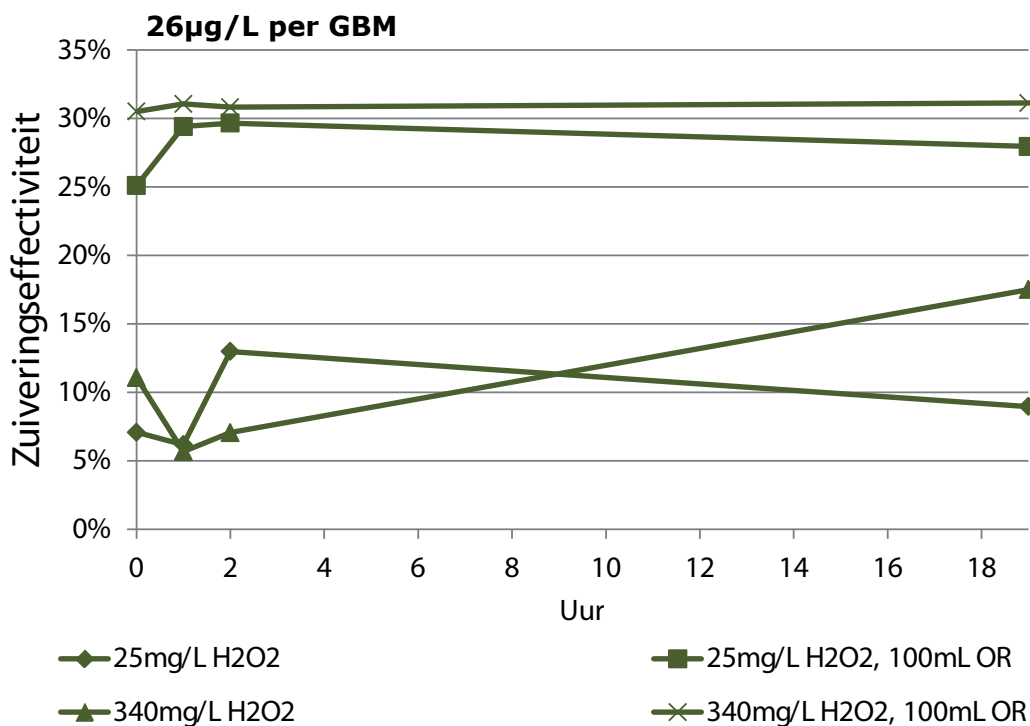
Figuur 8 laat ook zien dat er in monsterflessen met alleen H_2O_2 nauwelijks afbraak van GBM optreedt, bij lange behandelingsduur zelfs nog minder sterk dan bij de resultaten uit Figuur 7. De initiële afbraak is ook hier voor alle behandelingen aanzienlijk lager dan bij de eerste proef (Figuur 6). Er zijn vele factoren van invloed op een Fentonreactie, waaronder de pH, temperatuur, aanwezigheid van sporenelementen wordt de effectiviteit mede bepaald door de pH. Er is echter geen verschil in pH-waarde van het water waargenomen tussen de proeven. De watertemperatuur is in de reeks uit Figuur 6 12°C en in Figuur 7 16°C, waardoor de verwachting is dat de reactie in het laatste geval zelfs beter zou moeten gaan. Het is dus nog niet helemaal duidelijk welke parameter dit verschil in effectiviteit veroorzaakt.



Figuur 7 Gemiddelde zuiveringseffectiviteit van Standaard Water met en zonder ijzerchelaat, door H_2O_2 (25mg/L) of H_2O_2 (25mg/L) + UV (250mJ/cm² UV). Proeven uitgevoerd met MDUV installatie. Proef uitgevoerd met SW26.

Met toevoeging enzym

De effectiviteit van H_2O_2 als oxidant van organisch materiaal kan worden versterkt door enzymen zoals oxidoreductase, een enzym dat de overdracht van elektronen van het ene naar het andere molecuul katalyseert. In Figuur 8 is het effect van het toevoegen van oxidoreductase (OR) te zien. De werking van H_2O_2 is 3-5 keer verbeterd door oxidoreductase. Er zou onderzocht moeten worden of het versterkende effect ook optreedt als de H_2O_2 zelf al 80% van de GBM verwijdert. Voordat hier verder naar gekeken kan worden, moeten de resultaten van de proeven met alleen H_2O_2 beter reproduceerbaar zijn.



Figuur 8 Gemiddelde zuiveringseffectiviteit van Standaard Water, door H₂O₂ (25mg/L of 340 mg/L), waaraan al dan geen oxidoreductase (OR; 100mL) is toegevoegd. Laboratoriumexperiment. Belasting van het water met 26µg/L GBM totaal (2 µg/L per GBM).

3.4 Resultaten en discussie herhaald behandelen

De verwachting is dat de zuiveringseffectiviteit van de combinatie H₂O₂-UV kan worden verhoogd als het water meermaals wordt behandeld. Er zijn daarvoor twee proeven uitgevoerd. In de eerste proef is een vat met restanten van spuitvloeistoffen (waarin hoge concentraties GBM zijn gemeten, met daarbij ook veel stoffen die niet in het Standaard Water voorkomen) meermaals behandeld met dezelfde techniek (H₂O₂-LDUV), waarbij bij elke rondgang opnieuw 50mg/L peroxide is gedoseerd (totale hoeveelheid gedoseerd H₂O₂ is 400mg/L). Naar aanleiding van deze resultaten is een tweede proef uitgevoerd met Standaard Water, waarbij eenmalig handmatig H₂O₂ is toegediend. De resultaten van hierboven beschreven proeven zijn weergegeven in Figuur 9.

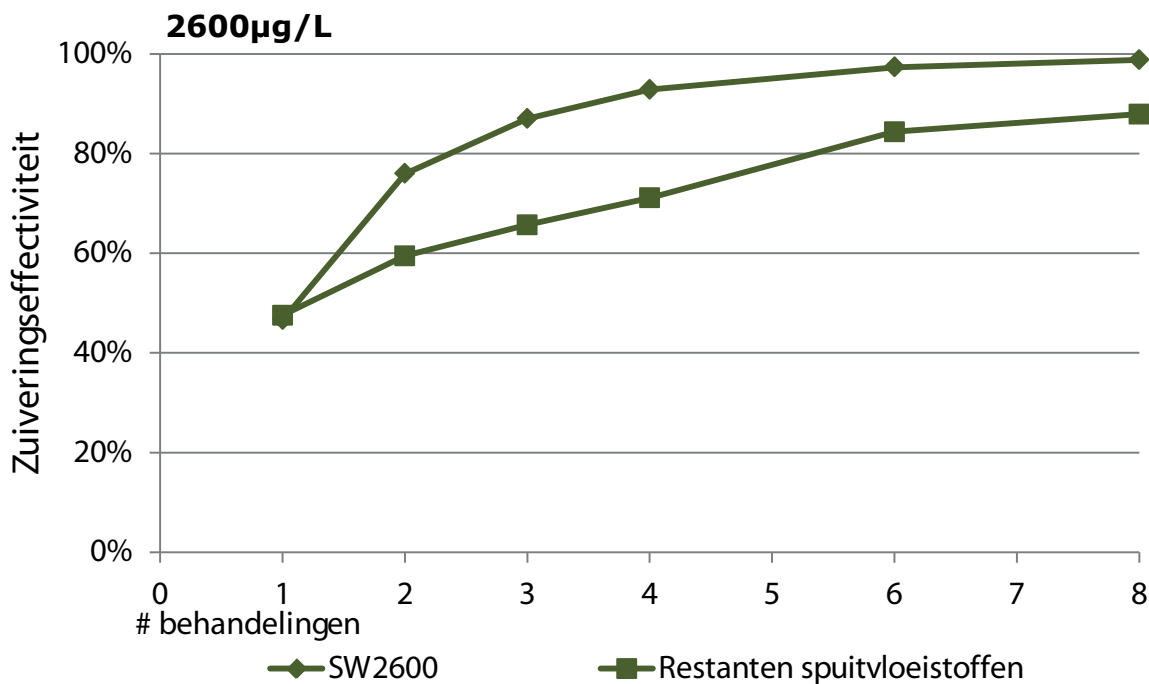
Voor de restanten spuitvloeistoffen is een gemiddelde zuivering berekend voor de stoffen uit het Standaard Water, de overige stoffen zijn hierin niet meegenomen. De totale concentratie GBM in de restanten spuitvloeistoffen is veel hoger dan de hoogste concentratie GBM in het Standaard Water. Er zijn geen monsters genomen direct na behandeling van het eerste water. Het effect dat na één behandeling van het totale volume water optreedt is anders dan wanneer het water eenmalig inline wordt behandeld. Dit komt doordat het water dat als eerste wordt behandeld weer wordt teruggestort in de opslagtank, waar het de concentratie van de middelen en organische stoffen in het water verlaagt. Daarnaast kan de in de tank aanwezige H₂O₂ ook al reageren met de GBM. Figuur 9 laat zien dat het meermaals behandelen van het water met H₂O₂ met LDUV een positief effect heeft op de verwijdering van GBM. Een maximale zuivering van 98% is gehaald bij het achtmaal behandelen van het water. De steeds hogere concentratie H₂O₂ in het water zorgt voor een vertraging van de reactie door het optreden van het eerder beschreven scavenger effect, waarbij H₂O₂ zelf moleculen hydroxylradicalen wegvangen.

De verwachting was daarom dat zonder toediening van nieuwe H₂O₂ een vergelijkbaar of zelfs een beter effect gehaald kon worden. Daarom is een vervolgprouf uitgevoerd met SW2600, waarbij eenmalig handmatig 50mg/L H₂O₂ aan het water is toegediend. In Figuur 9 is te zien dat de afbraak van GBM ook hierbij een positieve trend laat zien. Hoe vaker het water met UV-licht wordt behandeld, hoe verder de middelen worden afgebroken. Het toegevoegde effect wordt naarmate het aantal behandelingen toeneemt wel minder groot.

Er zijn een aantal redenen te noemen voor het verschil in uiteindelijk effect en snelheid van afbraak van GBM tussen de twee proeven:

- Het verschil in de totale concentratie GBM. Bij de proef met de restanten spuitvloeistof is de concentratie een factor 15 hoger dan in de proef met SW2600.
- In de proef met restanten spuitvloeistof is veel meer H_2O_2 toegediend (factor 8 verschil). Na elke passage langs de UV-lamp wordt maar 5-10% van de aanwezige hoeveelheid H_2O_2 omgezet in de zeer reactieve hydroxylradicalen (pers. com. T. Knol, 2014). Hierdoor loopt de concentratie H_2O_2 in het water snel op. H_2O_2 is zelf ook een stof die hydroxylradicalen afvangt, waardoor bij hogere concentraties H_2O_2 de kans groter is dat een hydroxylradicaal reageert met een H_2O_2 molecuul dan met een GBM. Bij eenmalig toedienen van H_2O_2 aan het Standaard Water treedt dit effect veel minder sterk op, waardoor de GBM effectiever kunnen worden afgebroken. Dit zou ook een verklaring kunnen zijn voor de gelijke afbraak na één behandeling, omdat op dat moment dezelfde hoeveelheid H_2O_2 aan beide proeven is toegevoegd.
- De proef met de restanten spuitvloeistof is in de helft van de tijd uitgevoerd (half uur per behandeling) ten opzichte van de proef met Standaard Water (1 uur per behandeling). Het watermengsel met daarin GBM en H_2O_2 heeft hierdoor in de proef met spuitrestanten maar de helft van de tijd gekregen om te reageren.

Al met al is het zinvol om het behandelde water terug te voeren naar de opslagtank en later nogmaals te laten behandelen in de UV-reactor. Hierdoor kan met minder H_2O_2 mogelijk zelfs een groter effect bereikt worden. In vervolgonderzoek wordt het effect bestudeerd van een lagere dosis UV bij gelijke dosering H_2O_2 .



Figuur 9 Meermaals behandelen van water met H_2O_2 + LDUV beladen met GBM. Restanten spuitvloeistoffen: bij elke behandeling 50mg/L H_2O_2 toevoegen, 500mJ/cm² LDUV. SW2600: toevoegen van 50mg/L H_2O_2 aan 1,5m³ water, waarna het Standaard Water met 1,5m³/uur behandeld is met 500mJ/cm² lage druk UV. Het behandelde water is teruggevoerd naar de opslagtank, waardoor vermenging is opgetreden tussen het al behandelde water en het onbehandelde water.

Als we de verschillende proeven met alleen H_2O_2 met elkaar vergelijken, is een wisselende zuiverings-effectiviteit te zien (zie laatste kolom in Tabel 6). Uit de tabel is duidelijk op te maken dat als er geen Na_2SO_3 aan het water wordt toegediend na het behandelen, dat de reactie gewoon doorloopt in de monsterfles (zie tijdreeks).

Tabel 6

Samenvatting zuiveringseffectiviteit H_2O_2

Proef	Conc. H_2O_2	Conc. Na_2SO_3	Initieel effect	Uiteindelijk effect
Dunea (Figuur 4)	6mg/L	-	n.v.t.	53%
Dunea (Figuur 4)	20mg/L	-	n.v.t.	78%
Dunea (Figuur 4)	40mg/L	-	n.v.t.	92%
Tijdreeks (Figuur 6)	25mg/L	187mg/L	86%	99% (na 24 uur)
Tijdreeks (Figuur 6)	50mg/L	375mg/L	81%	99% (na 48 uur)
Tijdreeks (Figuur 6)	50mg/L	-	98%	n.v.t.
Met ijzerchelaat (Figuur 7)	25mg/L	5g/L	8%	78% (na 20 uur)
Zonder ijzerchelaat (Figuur 7)	25mg/L	5g/L	10%	15% (na 20 uur)
Met oxidoreductase (Figuur 8)	25mg/L	5g/L	25%	28% (na 19 uur)
Zonder oxidoreductase (Figuur 8)	25mg/L	5g/L	7%	9% (na 19 uur)
Met oxidoreductase (Figuur 8)	340mg/L	5g/L	31%	31% (na 19 uur)
Zonder oxidoreductase (Figuur 8)	340mg/L	5g/L	11%	18% (na 19 uur)

3.5 Kostenberekeningen

Zoals in sectie 2.6 is uitgelegd, worden de kostenberekeningen in dit rapport slechts kort behandeld. Een uitgebreider onderzoek wordt op dit moment uitgevoerd door het LEI. De kosten voor het toepassen van MDUV, LDUV en O3UV zijn vergelijkbaar in de vier kleinste cases (1 en 5 ha bedrijven, zie tabel 4). Hierbij moet opgemerkt worden dat O3UV nagenoeg 100% zuivering van het water bewerkstelligd, terwijl LDUV en MDUV ongeveer 80% verwijderen. De kosten voor het toepassen van ozon met een actief koolfilter zijn hoger met op korte termijn een vergelijkbaar resultaat als O3UV. Momenteel wordt onderzocht wat de kosten zijn aan het einde van de levensduur van het koolfilter.

Het meermaals behandelen van het water met dezelfde installatie zorgt ervoor dat de capaciteit van die installatie groter moet zijn, waardoor de investeringskosten hoger worden. Ook lopen de variabele kosten op, omdat er bijvoorbeeld meer energie gebruikt wordt voor een UV-lamp. Bij drie keer behandelen van het water met de geteste LDUV installatie (met een effectiviteit van 87%), komen de kosten tussen enkelvoudige behandeling en OAK te liggen. Bij 8x behandelen van het water (effectiviteit richting 99%) worden de kosten aanzienlijk hoger.

3.6 Toepasbaarheid technieken/methoden in de glastuinbouw

De begeleidingscommissie heeft de beoordeling van de technieken op toepasbaarheid in de glastuinbouw uitgevoerd. Het resultaat is te zien in Tabel 8. Voor uitleg over het protocol en de scores, zie Bijlage III.

Tabel 8

Beoordeling toepasbaarheid in de glastuinbouw. Een hogere score is een betere toepasbaarheid in de glastuinbouw.

Techniek Criterium	H2O2		H2O2 + O3 + LDUV		O3 + UV (Batch)	
Veiligheid	3	H ₂ O ₂	3	H ₂ O ₂ + O ₃	3	O ₃
Restproducten	3	Lege jerrycans H ₂ O ₂	3	Lege jerrycans H ₂ O ₂ ; kwiklamp	3	kwiklamp
Ontstaan ecotoxische stoffen	2/3	Afbraakproducten GBM onduidelijk, H ₂ O ₂ moet volledig afbreken	2/3	Afbraakproducten GBM onduidelijk, H ₂ O ₂ moet volledig afbreken	3/4	Afbraakproducten GBM onduidelijk
Gebruiksgemak	?	Geen installatie getest	4		?	Pilotinstallatie getest
Ruimtegebruik	4		2		1	Buffers nodig
Storingsgevoeligheid	3	IJzergehalte en pH in water	4		4	
Benodigdheid chemicaliën	1		1		4	
Onderhoud	3	Vervangen H ₂ O ₂ , effect H ₂ O ₂ op silo's?	3	Vervangen lampen en H ₂ O ₂	3	Vervangen lamp

3.6.1 Veiligheid

1 = onveilig, 2 = matig onveilig, 3 = veilig, 4 = heel veilig

In de drie beoordeelde installaties wordt met (voor O₃ in situ geproduceerde) chemicaliën gewerkt, die bij verkeerd gebruik schadelijk kunnen zijn. In de meeste gevallen wordt voor H₂O₂ gewerkt met een geconcentreerde oplossing van 35% H₂O₂. Er moet voorkomen worden dat er bijvoorbeeld ijzervijzel in deze oplossing terecht komt, omdat dit een heftige reactie veroorzaakt. Voor toepassing van O₃ moet opgelet worden dat er geen O₃ vrij kan komen in de ruimte waar de installatie staat. Hiervoor moeten bijvoorbeeld O₃ bestendige leidingen gebruikt worden. Daarnaast moeten altijd veiligheidsmaatregelen getroffen worden, als goede ventilatie en een snuffelaar met alarm.

3.6.2 Vorming van schadelijke restproducten

1 = veel schadelijke restproducten, 2 = matige schadelijke restproducten, 3 = weinig schadelijke restproducten, 4 = geen schadelijke restproducten

Lege jerrycans H₂O₂ moeten goed worden opgeslagen en worden afgevoerd. Na een bepaald aantal branduren moeten de kwiklampen van de UV-installaties vervangen worden. Er moet met zorg worden omgesprongen met dit restproduct, omdat dit schade aan het milieu kan geven bij verkeerde verwerking.

3.6.3 Ontstaan ecotoxische stoffen

1 = restwater zeer ecotoxisch, 2 = restwater redelijk ecotoxisch, 3 = restwater nauwelijks ecotoxisch, 4 = restwater niet ecotoxisch

Bij niet volledige afbraak van GBM ontstaan restproducten die mogelijk een ecotoxisch effect hebben. H₂O₂ is redelijk stabiel en zal in de technieken zoals in dit onderzoek getest niet volledig afgebroken zijn na de reactietijd. Bij drinkwater productiebedrijven wordt dit ondervangen door een actief koolfilter na te schakelen, wat H₂O₂ omzet in water en CO₂. O₃ valt binnen twintig minuten na vorming spontaan terug tot zuurstof.

3.6.4 Gebruiksgemak

1 = gebruiksonvriendelijk, 2 = redelijk gebruiksvriendelijk, 3 = gebruiksvriendelijk, 4 = zeer gebruiksvriendelijk
In praktijksituatie zullen de technieken geautomatiseerd toegepast worden. Jerrycans H_2O_2 zullen op tijd vervangen moeten worden.

3.6.5 Ruimtegebruik

1 = meer dan $8m^2$, 2 = $4-8m^2$, 3 = $2-4m^2$, 4 = $0-2m^2$

Voor toepassing van H_2O_2 kunnen bestaande opslagtanks gebruikt worden, naast relatief kleine installaties voor toedienen van H_2O_2 . $H_2O_2 + O_3 + UV$ heeft verschillende installaties nodig, waardoor de opstelling wat meer ruimte nodig heeft. Batchgewijze behandeling met O3UV heeft het grootste ruimteverbruik, vooral door de extra buffering die nodig is om het water in batches te kunnen behandelen.

3.6.6 Storingsgevoeligheid

1 = zwaar storingsgevoelig, 2 = redelijk storingsgevoelig, 3 = licht storingsgevoelig, 4 = niet storingsgevoelig

De werking van H_2O_2 is sterk afhankelijk van de samenstelling van het water, met name van de concentratie ijzer en de pH. Deze factoren kunnen voor storing zorgen wanneer ze niet gestuurd worden.

3.6.7 Hoeveelheid benodigde chemicaliën

1 = veel chemicaliën nodig, 2 = matig chemicaliën nodig, 3 = weinig chemicaliën nodig, 4 = geen chemicaliën nodig

Er is relatief veel H_2O_2 nodig om het gewenste effect van zuivering te halen. In toepassing van UV moeten er daarnaast nog chemicaliën gebruikt worden om de lamp schoon te houden. O_3 kan in situ geproduceerd worden uit lucht, maar kan ook gemaakt worden uit zuivere zuurstof. Indien dit laatste het geval is, dan wordt het cijfer een 3.

3.6.8 Onderhoud

1 = veel onderhoud, 2 = redelijk veel onderhoud, 3 = weinig onderhoud, 4 = geen onderhoud

Onbekend is wat het effect van H_2O_2 op silo's is. De jerrycans H_2O_2 moeten op tijd vervangen worden, evenals de lampen.

4 Algemene discussie

De proeven met $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3 + \text{UV}$ zijn uitgevoerd op de drinkwater productielocatie van Dunea in Bergambacht. Het Standaard Water (met $26\mu\text{g/L}$, SW26) is op die locatie klaargemaakt met oppervlaktewater dat door een snel zandfilter is gegaan, in tegenstelling tot het gebruikelijke mengsel van regenwater/osmosewater dat op de proeflocatie in Bleiswijk wordt gebruikt. Uit de analyses komt naar voren dat het grootste verschil zit in de pH van het water: 7.3 vs. 5-6. Het was op locatie niet mogelijk om een pH correctie uit te voeren. Mogelijk heeft deze hogere pH een effect op de resultaten van het onderzoek gehad, maar dit valt niet meer te controleren. Als we de zuivering met alleen H_2O_2 in deze proeven vergelijken met eerder uitgevoerde proeven (Van Os *et al.* 2010; Van der Maas *et al.* 2010), dan zijn de resultaten voor de meeste middelen vergelijkbaar. Voor bijvoorbeeld imidacloprid wordt in deze onderzoeken een verwijdering van 80-90% gehaald bij toediening van $5\text{-}25\text{mg/L}$ H_2O_2 . De tijdsduur van de behandeling is hierbij onbekend, er is na monsternamen geen Na_2SO_3 toegediend om de reactie stop te zetten.

Het stopzetten van de reactie door toevoegen van Na_2SO_3 is nodig voor een vergelijk van de technieken. Door het toevoegen wordt een effect van het verschil in de tijd tussen het behandelen van het water en het analyseren van de hoeveelheden GBM voor de verschillende technieken en het effect van transportomstandigheden weggenomen. In de praktijk zal de reactie niet worden stopgezet, waardoor de reactie nog verder zal gaan in bijvoorbeeld de rioolbuffertank, totdat al het oxidatieve materiaal heeft gereageerd. Echter, op het moment van lozing op het riool zal het water in contact komen met veel organisch materiaal, waardoor alle oxidatieve middelen zullen verdwijnen en een extra effect op afbraak GBM niet meer te verwachten is.

De technieken die in eerdere onderzoeken goede resultaten hebben opgeleverd, zijn in dit onderzoek onderworpen aan proeven bij hogere concentraties GBM. De concentraties GBM in SW26 zijn waarden die voorkomen in het drainwater, voor druppelmiddelen en spuitmiddelen. In SW260 zijn de concentraties GBM zo gekozen dat het voor spuitmiddelen extreme waarden zijn en voor druppelmiddelen hoge waarden. SW2600 bevat de middelen in concentraties die ook voor de druppelmiddelen extreem zijn, maar direct na toediening aan de mat wel in het drainwater kunnen voorkomen. Ook kan dit voor spuitmiddelen voorkomen als er een sproeier direct op de mat of in de goot staat te spuiten in plaats van op het gewas. In de concentratiereeks zijn de waarden dus extreem, maar ze kunnen wel voorkomen. Belangrijkste doel van het testen bij deze extreme waarden was te onderzoeken hoe de technieken reageren bij (sterk) afwijkende concentraties van de gewasbeschermingsmiddelen. De drie technieken die hier onderzocht zijn, lijken de wisselingen in concentraties GBM voldoende op te kunnen vangen, met 60% voor MDUV als ondergrens bij SW2600.

De combinatie ozon en actief kool (OAK B) laat in de concentratiereeksen zien dezelfde zuivering te halen bij alle concentraties GBM. De techniek is dus goed in staat om kortdurende pieken in de concentraties in de spuiwaterstroom af te vangen. Het voorkomen van deze pieken in de lozing zal wel een gevolg voor de levensduur van het koolstoffilter hebben. Door deze pieken raakt het filter sneller verzadigd, waardoor sneller doorslag van middelen zal plaatsvinden. Dit is echter nog niet aangetoond in proeven. Een duurproef met een actief koolfilter moet hier duidelijkheid in geven. Deze proef staat in de planning voor vervolgonderzoek.

Toepassing van alleen H_2O_2 in het onderzoek laat tot nu toe nog geen consistente resultaten zien. Vervolgonderzoek is nodig om hier de oorzaak van te vinden en een robuuste behandelmethode met H_2O_2 te kunnen ontwikkelen.

Biologische zuiveringstechnieken zijn tot nu toe nog niet aan bod gekomen tijdens het onderzoek naar zuiveringstechnieken. In het verleden zijn systemen ontwikkeld (o.a. De Werd *et al.* 2013) die in staat zijn om GBM effectief uit een waterstroom te verwijderen. Nadeel van deze technieken is dat over het algemeen een groot oppervlak noodzakelijk is om een relatief grote waterstroom te kunnen behandelen en dat de systemen een continue belasting nodig hebben. Deze technieken worden bijvoorbeeld in de landbouw wel al ingezet om spuitrestanten en spoelwater mee te behandelen. In vervolgonderzoek zal ook gekeken worden naar compacte biologische systemen, die op een klein oppervlak een groot volume aan water kunnen behandelen, en GBM uit het water adsorberen op dragermateriaal voor kolonies van micro-organismen.

In het algemeen kan gezegd worden dat de kosten voor het toepassen van zuiveringstechnieken omlaag kunnen door de hoeveelheid spui vóór aanschaf van de installatie zoveel mogelijk omlaag te brengen. Hierdoor kan de capaciteit van de installatie omlaag (en de benodigde afmeting van de buffer), waardoor de aanschafkosten omlaag kunnen. Als de installatie er eenmaal staat brengt het verminderen van de hoeveelheid lozingswater de totaalkosten voor zuivering ook omlaag (maar in mindere mate), door een verlaging van de operationele kosten (energie, chemicaliën).

Bij het toepassen van oxidatieve middelen voor het afbreken van GBM, moet de dosering goed in het oog gehouden worden. In de eerste plaats is dit nodig om de benodigde zuiveringseffectiviteit te halen, maar daarnaast moet dit er ook voor zorgen dat de oxidatoren niet in het milieu terecht komen. Er is gebleken (en dat is ook uit de waterzuiveringswereld bekend) dat bijvoorbeeld bij geavanceerde oxidatie met H_2O_2 en UV, na de behandelingsduur niet alle H_2O_2 heeft gereageerd. Het in het milieu brengen van deze stoffen kan schadelijke gevolgen hebben. Voor ozon is deze kans kleiner, omdat ozon uit zichzelf binnen twintig minuten terugvalt tot zuurstof en snel reagerende hydroxylradicalen. Nabehandeling van het water met een UV-lamp zorgt ervoor dat er nog snellere afbraak van ozon plaatsvindt. Over het algemeen kan gezegd worden dat de oxidatoren voor lozing op het oppervlaktewater volledig moeten zijn uitgereageerd.

5 Conclusies

Het in dit rapport beschreven onderzoek is een vervolg op het onderzoeksproject 'Evaluatie zuiveringstechniek voor verwijdering gewasbeschermingsmiddelen uit lozingswater glastuinbouw'. Met dit vervolg zijn nieuwe (combinaties van) technieken onderzocht op effectiviteit van verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen (GBM) uit water representatief voor glastuinbouw lozingswater: Standaard Water met een totale concentratie GBM van 26µg/L (SW26). Het betreft de technieken H₂O₂ + O₃ + UV (Dunea), O₃ + UV (Agrozone) en H₂O₂, al dan niet in combinatie met een enzym (SIGN). Ook is gekeken naar de toepasbaarheid van deze technieken in een glastuinbouw omgeving en is een (kwalitatieve) economische analyse uitgevoerd. Daarnaast zijn drie van de vier eerder onderzochte technieken getest bij hogere concentraties GBM (factor 10 en een factor 100 hoger); dit betreft H₂O₂ + lage druk UV (LDUV, HortiMaX), H₂O₂ + midden druk UV (MDUV, Priva) en O₃ + actief koolfilter (OAK, Van Antwerpen Milieutechniek).

5.1 Basistests

Er is gezocht naar technieken die potentieel een hogere effectiviteit hebben dan de eerdere technieken bij gelijkblijvende kosten, of een gelijkblijvende effectiviteit hebben bij lagere kosten. Analyses naar drie nieuwe (combinaties van) technieken leverden de volgende conclusies op:

- Batchgewijze behandeling van SW26 door O₃ + lage druk UV zorgde voor een effectiviteit van 99% bij kosten vergelijkbaar met de eerder geteste technieken. Om de robuustheid van deze techniek te onderzoeken, zijn vervolgprouwen gepland waarbij verschillende concentraties GBM worden getest. Voor toepassing in de tuinbouw moeten technieken die werken met ozon zo robuust gemaakt worden dat er niets fout kan gaan, de systemen moeten foolproof zijn. De kosten van deze techniek zijn vergelijkbaar met de kosten voor behandeling met H₂O₂ + UV (LDUV en MDUV).
- Proeven bij Dunea (H₂O₂ + O₃ + UV) hebben aangetoond dat het toepassen van alleen H₂O₂ in een concentratie van 40mg/L al een effectiviteit van 92% kan hebben. Toevoegen van 10mg/L ozon aan het water met H₂O₂ verbeterde het rendement tot 98%. Toedienen van UV had geen additioneel effect, maar dit kan bij hogere transmissie van het te behandelen water anders liggen. Als voor deze techniek de veiligheid voor het werken met H₂O₂ en O₃ goed in acht wordt genomen, dan is deze techniek goed toepasbaar in de glastuinbouw.
- Toedienen van H₂O₂ lijkt een interessante techniek te zijn om GBM uit lozingswater af te breken, vanwege de potentieel lage kosten. Echter de omstandigheden waaronder de reactie plaatsvindt moeten goed in de hand gehouden kunnen worden, getuige de wisselende resultaten van zuivering in dit onderzoek. Zuiveringseffectiviteiten van 15% en van 98% worden beiden waargenomen. Diepgaander onderzoek moet licht werpen op de factoren die het oxidatieproces met H₂O₂ (Fenton) kunnen beïnvloeden, zodat ook bij wisselende omstandigheden de zuivering gegarandeerd is. Ook voor deze toepassing geldt dat het in acht nemen van veiligheidsmaatregelen voor het werken met H₂O₂ een must is voor goede toepasbaarheid in de glastuinbouw.
- Bij geavanceerde oxidatie met H₂O₂ + UV wordt ca. 5-10% van de H₂O₂ omgezet in hydroxylradicalen die de GBM afbreken. Omdat een groot deel van de H₂O₂ niet wordt omgezet biedt het mogelijkheden voor het meermaals behandelen van het water met UV, zodat de toegediende hoeveelheid H₂O₂ beter wordt benut. Het effect hiervan op de zuiveringseffectiviteit en de kosten is onderzocht met de LDUV installatie, waarbij eenmalig 50mg/L H₂O₂ is toegediend aan SW2600, en het water tot acht maal is behandeld met 500mJ/cm² LDUV. Na driemaal behandelen van het water wordt een effectiviteit van 87% gehaald, bij achtmaal behandelen loopt dit op tot 98.7%. Een optimalisatie is hier mogelijk met de concentratie H₂O₂ en het aantal behandelingen. Het meermaals behandelen zorgt er wel voor dat een grotere capaciteit installatie nodig is om dezelfde hoeveelheid water te kunnen behandelen. De kosten voor het 3x behandelen liggen tussen enkelvoudige behandeling en behandeling met de combinatie ozon met actief koolstof in, de kosten voor 8x behandelen liggen aanzienlijk hoger.

5.2 Concentratierreeksen

De volgende conclusies kunnen worden getrokken uit het onderzoek naar verwijdering van GBM uit de concentratiereeks met SW26, SW260 en SW2600:

- Met SW26 werden door H_2O_2 met LDUV (HortiMaX) en MDUV (Priva) en de combinatie ozon met actief koolstof (Van Antwerpen Milieutechniek) dezelfde zuiveringseffectiviteiten gehaald als in 2012, behalve bij behandeling met alleen ozon. Hier is door de techniekleverancier (Van Antwerpen Milieutechniek) gekozen voor een lagere concentratie ozon, waardoor een lagere effectiviteit gehaald werd.
- Bij hogere concentraties GBM in het Standaard Water (SW260 en SW2600) daalt de effectiviteit van LDUV en MDUV iets. De technieken zijn behoorlijk robuust tegen grote schommelingen in concentratie GBM, MDUV haalt bij SW2600 nog ruim 60% zuiveringseffectiviteit (bij SW26 80%), waar LDUV nog bijna 80% (bij SW26 90%) haalt.
- Een actief koolfilter nageschakeld achter een ozon-installatie levert ook bij SW260 en SW2600 een zuiveringseffectiviteit van 99%, bij kortdurende proeven met vers actief koolstof. Duurproeven moeten uitwijzen hoe lang deze effectiviteit gehaald wordt.

Het reduceren van het aantal overschrijdingen van de normen voor het oppervlaktewater met 50% in 2018 (zuiveringseffectiviteit van 75% noodzakelijk) zijn door toepassing van de meeste onderzochte technieken haalbaar. Toepassing van alleen H_2O_2 geeft nog niet voldoende zekerheid voor het halen van deze eis, omdat de parameters die van belang zijn voor de reactie nog niet onder controle zijn. Van de technieken die ook bij hogere concentraties getest zijn, is de onzekerheid voor het halen van de eis bij hoge concentraties GBM het hoogst bij toepassing van H_2O_2 + MDUV. Voor de eisen aan de zuivering in 2023 moet voor de meeste technieken nog een stap gezet worden, door langere behandeltijden, hogere doses of andere behandelingsprincipes toe te passen. Verbetering in waterlogistiek of toedieningstechnieken van GBM kunnen hier nog een bijdrage aan leveren.

Referenties

Activiteitenbesluit Landbouw,

via www.infomil.nl/onderwerpen/landbouw-tuinbouw/activiteitenbesluit/sectoren/glastuinbouw/telen-kas/lozingsvoorschriften/ (laatst bekeken 24-04-2014)

Barbusinski, K., Filipek, K. (2001).

Use of Fenton's reagent for removal of pesticides from industrial wastewater. Polish journal of environmental studies 10 (4): 207-212.

Bayer CropScience 2014,

via www.bayercropscience.nl/BAYER/CropScience/BCS_NL.nsf/id/AdmireHorti_NL?open&ccm=200025 (laatst bekeken 24-04-2014)

Bestrijdingsmiddelenatlas (Centrum voor Milieuwetenschappen Leiden en Royal Haskoning DHV),

via www.bestrijdingsmiddelenatlas.nl (laatst bekeken 24-04-2014)

Buurma, J., Leendertse, P., Visser, A. (2013)

Waterkwaliteit binnen de normen; haalbaarheid en betaalbaarheid van ambities in 2^e nota duurzame gewasbescherming. LEI/CLM. (LEI-rapport: 2013-044; CLM-rapport: 826-2013).

De Werd, H.E.A., M. Wenneker, H. Huiting, 2013.

Biofilter & Fytobac systems in the Netherlands – testing, demonstration & implementation. Proceedings of the 4th European Biobed workshop, Wageningen, The Netherlands, 20-21 March 2013; p. 33.

Jansen, R.M.C.; J.P.M. van Ruijven, E.A. van Os, M. van der Staaij, C. Blok, A.A. van der Maas, E.A.M. Beerling (2013).

Verkenning naar zuiveringstechnieken voor verwijderen van GBM uit glastuinbouw spuiwater. Bleiswijk : Wageningen UR Glastuinbouw, (Rapport GTB 1231)

US Peroxide, 2014.

<http://www.h2o2.com/industrial/fentons-reagent.aspx?pid=143&name=General-Chemistry-of-Fenton-s-Reagent> (laatst bekeken 04-12-2014)

Van der Maas, B., E. van Os, C. Blok, R. Meijer, N. Enthoven.

Zuivering recirculatiewater in de rozenteelt. Wageningen UR Glastuinbouw, rapport GTB-1010, 2010.

Van Os, E.A., A.A. van der Maas, R.J.M. Meijer, M.R. Khodabaks, C. Blok, N.L.M. Enthoven.

Advanced Oxidation to Eliminate Growth Inhibition and to Degrade Plant Protection Products in a Recirculating Nutrient Solution in Rose Cultivation. Proceedings XXVIIIth IHC – IS on Greenhouse 2010 and Soilless Cultivation, pp. 941-948

Van Ruijven, J., Van Os, E., Van der Staaij, M., Beerling, E. (2013).

Evaluatie zuiveringstechniek voor verwijdering gewasbeschermingsmiddelen uit lozingswater glastuinbouw. Wageningen UR Glastuinbouw Rapport GTB-1222.

Vermeulen, T., Linden, A.M.A. van der, Os, E.A. van (2010).

Emissions of plant protection products from glasshouses to surface water in The Netherlands. *Bleiswijk : Wageningen UR Greenhouse Horticulture, (Rapport / Wageningen UR Greenhouse Horticulture/RIVM rapport GTB-1002/607407001)*

Watts, M.J.; R. Hofmann, E.J. Rosenfeldt (2012).

Low-pressure UV/Cl₂ for advanced oxidation of taste and odor. Journal of American Water Works Association

Bijlage I A. Standaard Water

Jim van Ruijven, Erik van Os, Chris Blok & Ellen Beerling
april 2013

Inleiding

Om zuiveringstechnieken te kunnen beoordelen op geschiktheid voor de glastuinbouw is het noodzakelijk deze te toetsen met water dat representatief is voor de glastuinbouw. Het gaat hierbij om lozingswater van substraatbedrijven (groenten en bloemen). Het 'standaard water' wordt gebruikt om op een gestandaardiseerde en reproduceerbare manier technieken te evalueren. Dit water dient als standaard voor lozingswater uit substraatteelten en bevat nutriënten en sporenelementen, een zekere mate van vervuiling en GBM.

Nutriënten en sporenelementen

Standaard water bevat veel nutriënten en is een realistische worst case. Het is representatief voor de meest gangbare gewassen. Als zuiveringsapparatuur onder deze omstandigheden kan werken, dan kan het hoogstwaarschijnlijk andere (minder extreme) omstandigheden ook aan. Standaard water is eenvoudig te maken en reproduceerbaar.

Tabel 1

Samenstelling standaard water wat betreft nutriënten en sporenelementen.

Bepaling	Eenheid	Streef cijfer	grenzen	Bepaling	Eenheid	Streef cijfer	grenzen
EC	mS/cm	3.0	2.5 – 3.5	Fe	µmol/l	50	40 – 60
pH		5.5	5 – 6	Mn	µmol/l	20	15 – 25
NH ₄	mmol/l	0.5	0.1 – 0.5	Zn	µmol/l	5	3 – 10
K	mmol/l	7.0	5 – 8	B	µmol/l	50	35 – 65
Na	mmol/l	6.0	1 – 8	Cu	µmol/l	2	0.5 – 3.5
Ca	mmol/l	8.0	5 – 8	Mb	µmol/l	1	0.5 – 1.5
Mg	mmol/l	3.5	2.5 – 4.5				
NO ₃	mmol/l	17.0	13 – 21				
Cl	mmol/l	6.0	1 – 8				
SO ₄	mmol/l	6.0	3.5 – 6.5				
HCO ₃	mmol/l	1.0	0.1 – 1.0				
P (H ₂ PO ₄)	mmol/l	0.7	0.5 – 1.5				

Vervuilingen

Het is bekend dat zuiveringstechnieken verschillend gevoelig zijn voor vervuilingen. Problemen hierbij zijn dat levende organische vervuilingen als algen, bacteriën en schimmels niet in standaard hoeveelheden in de tijd voorkomen of te bewaren zijn. Groei en activiteit van deze organische koolstofbron hangt af van teveel slecht beheersbare factoren als temperatuur, minerale voeding, aard van de aangeboden organische voeding en een in de tijd veranderende samenstelling van de micropopulaties. Het is daarom niet zinvol algen, bacteriën en schimmels aan het standaard water toe te voegen als organische vervuiling. Biologische afbraakproducten (oa. van deze organismen, maar ook van wortels e.d.) zijn beter controleerbaar en te standaardiseren. Een maat voor organische vervuiling in het water is de TOC (total organic carbon, de hoeveelheid organisch gebonden koolstof). Een typische waarde voor tuinbouwwater is een TOC van 20 mg.L-1 maar de waarden fluctueren en kunnen oplopen tot 100 mg.L-1 (Berckmoes, 2011).

Voor het standaard water wordt uitgegaan van een TOC van 20 mg.L-1; deze organische vervuiling bestaat uit fulvo- en humuszuren. Daarnaast wordt een minerale verontreiniging in de vorm van illiet klei toegevoegd.

Tabel 2

Samenstelling standaard water wat betreft verontreinigingen; TOC 20 mg/l.

Stof	Gekozen product	Leverancier	Concentratie
mineraal	Illiet	De kruiderie	6 mg.L-1
organisch	Fulvo en Humuszuren (Leonardiet)	Humatech/Bestebreurtje	20 mg.L-1

Gewasbeschermingsmiddelen (GBM)

Voor de keuze van GBM in het 'standaard water' zijn onderstaande selectiecriteria gebruikt:

- Het middel moet relevant zijn voor de KRW (en eventueel voor drinkwaternorm).
- Het middel moet aanwezig zijn in glastuinbouw lozingswater.
- Het middel moet toegelaten zijn in Nederland.
- Het middel moet detecteerbaar zijn met conventionele analytische technieken.
- De geselecteerde middelen moeten bij voorkeur afkomstig zijn van verschillende fabrikanten

Er is een overzicht met 140 in de Nederlandse glastuinbouw gebruikte werkzame stoffen opgesteld. Samen met experts (Nefyto, LTO, WUR) zijn 12 werkzame stoffen geselecteerd (tabel 3, 3^e kolom). Aan het standaard water zullen deze stoffen geformuleerd worden toegevoegd, met andere woorden als beschikbaar product. In de 1e kolom staan de 11 producten die hiervoor zijn gekozen (1 product bevat 2 verschillende werkzame stoffen). De eindconcentraties van de werkzame stoffen in het Standaard water is 2 µg/L. [Uitzondering hierop is boscalid (4 µg/L) omdat deze alleen samen met kresoxim-methyl wordt geleverd en in Collis in 2x de concentratie van kresoxim zit]

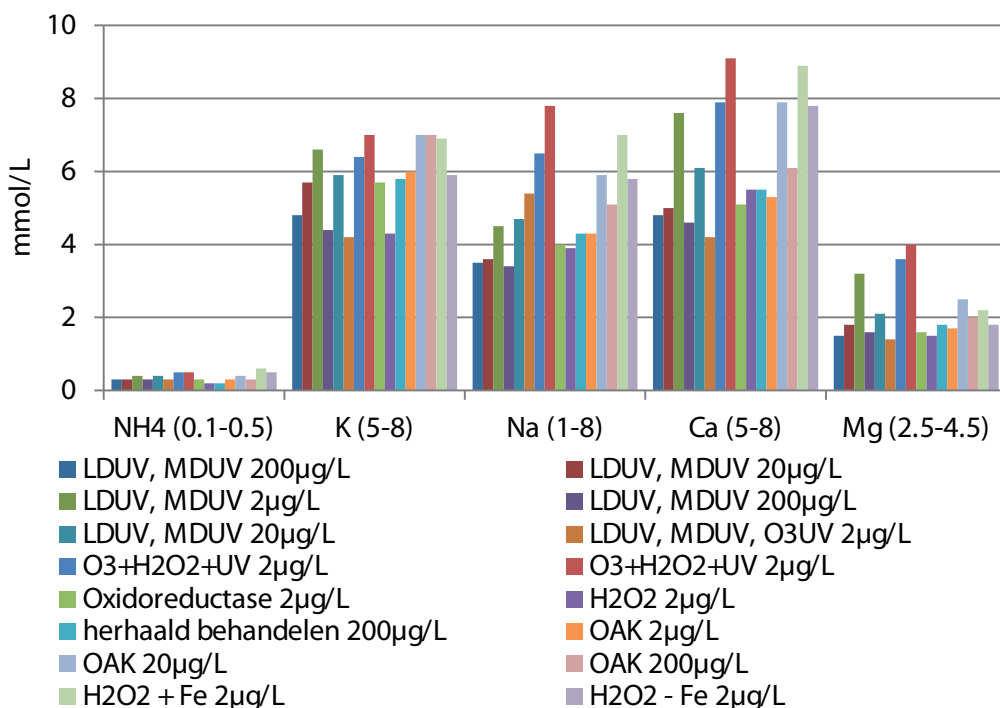
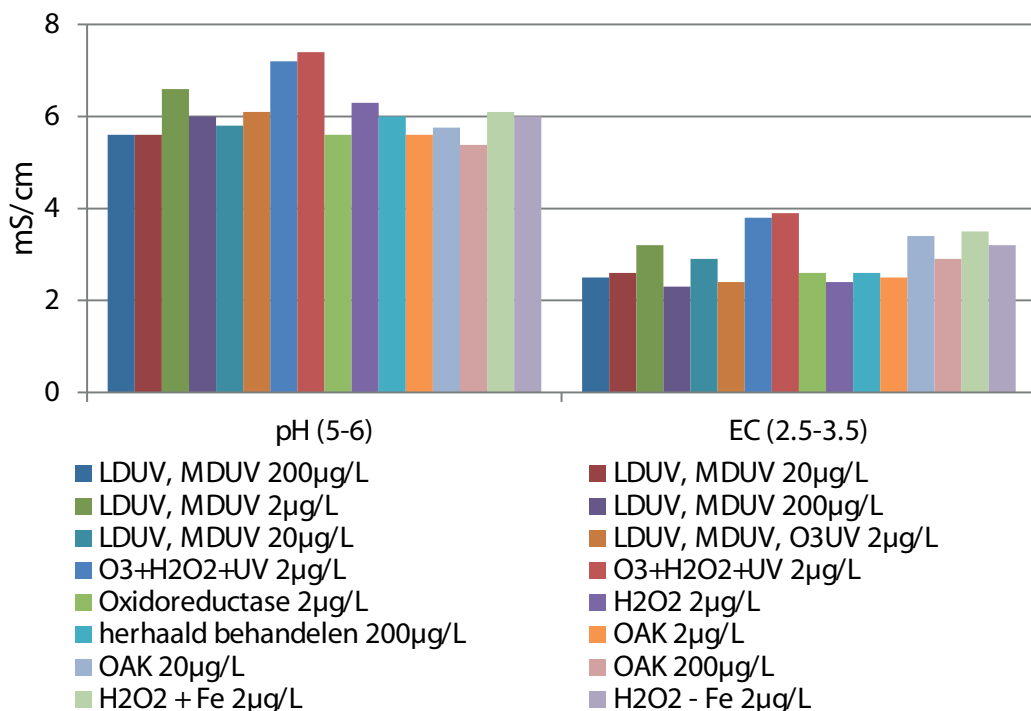
Tabel 3

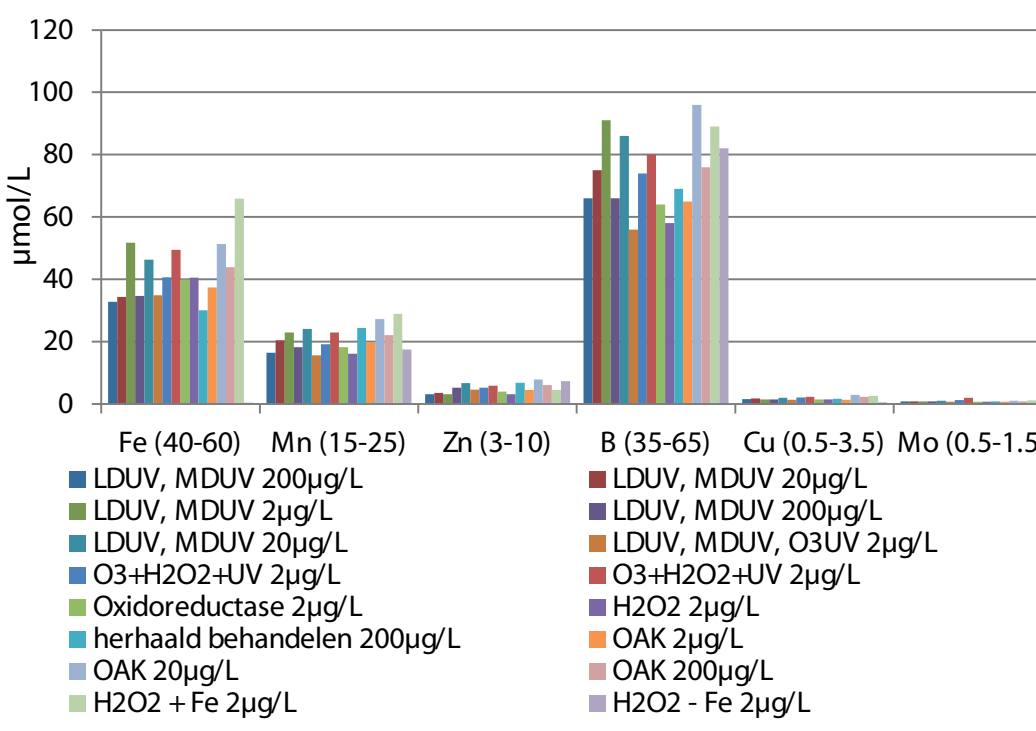
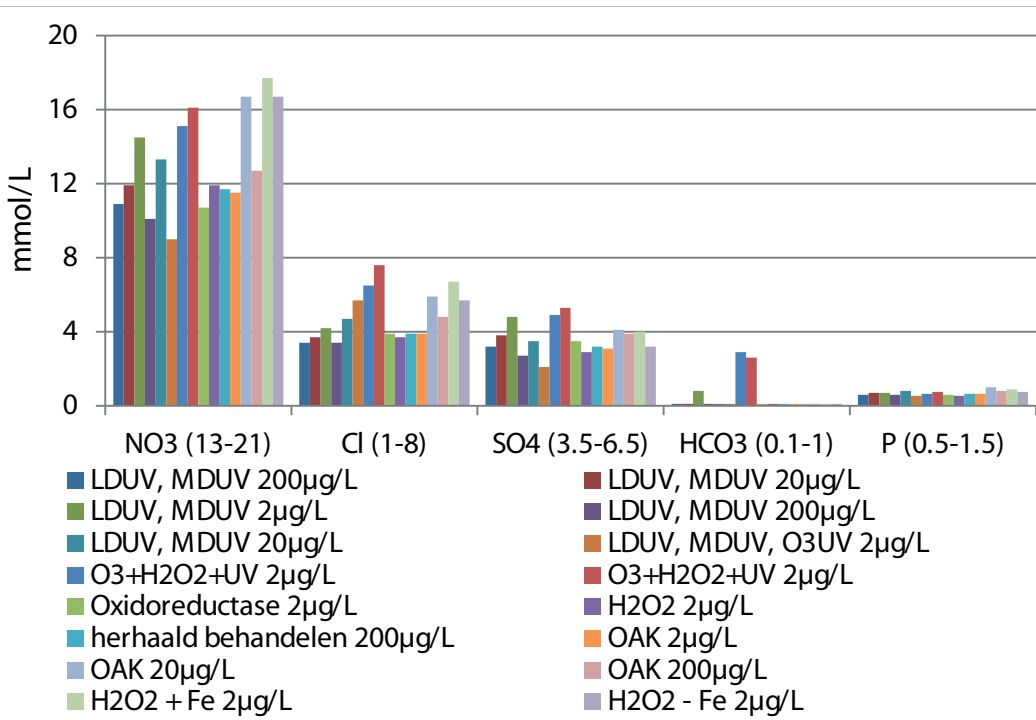
Geselecteerde stoffen en concentratie.

Geformuleerd product	Toevoegen aan 1000L	Type	Werkzame stof	Samenstelling
Ortiva	8 µL	vloeistof	azoxystrobin	250 g/L
Collis	20 µL	vloeistof	boscalid + kresoxim-methyl	boscalid: 200 gr/L kresoxim methyl: 100 gr/L
Topsin M	4 µL	vloeistof	carbendazim (afbraakproduct van thiofanaat-methyl)	500 g/L
Mesurool	4 µL	vloeistof	methiocarb	50% methiocarb
Admire	2,6 mg	korrel	imidacloprid	70% imidacloprid
Rovral Aquaflo	4 µL	vloeistof	iprodion	500 g/L
Runner	8,4 µL	vloeistof	methoxyfenozide	240 g/L
Pirimor	4 mg	korrel	pirimicarb	50% pirimicarb
Plenum 50 WG	4 mg	korrel	pymetrozine	50% pymetrozine
Calypso	4,2 µL	vloeistof	thiacloprid	480 g/L
Rizolex	4 µL	vloeistof	tolclofos-methyl	500 g/L

Bijlage I B. Samenstelling getest water

Onderstaande grafieken geven de samenstelling weer van het water in de verschillende proeven. Hieruit blijkt dat het water tijdens de proeven met $O_3 + H_2O_2 + UV$ een afwijkende samenstelling had, namelijk een hogere pH en EC. Dit is waarschijnlijk veroorzaakt doordat er ander basiswater is gebruikt (namelijk snelfiltraat water uit de Afdamde Maas, beschikbaar op de locatie van Dunea), waaraan de nutriënten van het Standaard Water zijn toegevoegd.





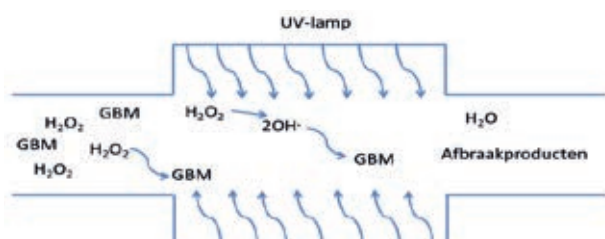
Dit onderzoek is gefinancierd door:



Bijlage II Werkingsprincipes zuiveringstechnieken

Waterstofperoxide met midden of lage druk UV

Geavanceerde oxidatie (H_2O_2 in combinatie met UV-licht) is een zuiveringstechniek die gebruik maakt van twee mechanismen, die per werkzame stof een verschillende bijdrage hebben. Enerzijds treedt fotolyse op onder invloed van UV, anderzijds worden door H_2O_2 te activeren met UV, hydroxylradicalen gevormd die een redelijke universele oxidatie-potentie hebben. Belangrijke parameters zijn derhalve de UV-dosis en H_2O_2 -concentratie. De H_2O_2 wordt gemengd met de verontreinigde waterstroom, waarna deze waterstroom langs een UV-lamp wordt geleid. Bij volledige afbraak van de middelen ontstaat water, CO_2 en altijd een aantal rest producten die bestaan uit de andere atomen die in de GBM-moleculen aanwezig zijn (zware metalen, bromiden, etc.). In de praktijk, bij de gebruikte doseringen, is echter geen sprake van volledige afbraak, waardoor er allerlei afbraakproducten ontstaan. Toevoegen van het waterstofperoxide zorg niet voor extra vervuiling van het milieu, wanneer dit volledig wordt afgebroken in het zuiveringsproces.



Figuur II.2 a Peroxide wordt toegevoegd aan de waterstroom, waar het onder invloed van UV-licht wordt omgezet in hydroxyl-radicalen, die reageren met de GBM. b. H₂O₂-MDUV opstelling van Priva c. H₂O₂-LDUV opstelling van HortiMaX.

De energie-output van een midden druk UV-lamp (MD-UV lamp), in de sector bekend als hoge druk UV, is veel hoger dan van een lage druk UV-lamp (LD-UV lamp), waardoor er minder MD-UV lampen nodig zijn om bij dezelfde waterstroom dezelfde UV-dosis te bereiken vanwege de lagere UV opbrengst per kWh energie die er in gestopt wordt. Het kost met een MD-UV lamp wel meer energie om deze dosis te bereiken. Een ander verschil is het spectrum dat door de lamp wordt uitgezonden. Een LD-UV lamp zendt alleen licht uit van 254nm, terwijl MD-UV het hele spectrum van 200-300nm uitzendt. Volgens de leverancier van de MDUV-techniek is de vorming van hydroxyl-radicalen golflengte afhankelijk en effectiever bij lagere golflengten, die in MDUV wel voorkomen. Daarbij speelt de UV-doorlaatbaarheid bij verschillende golflengten een rol. Dit maakt het moeilijk voorspelbaar of er in een bepaalde situatie een verschil is tussen MDUV en LDUV in de hoeveelheid geproduceerde hydroxyl-radicalen. Zeker is dat beide technieken hydroxyl-radicalen kunnen maken. Daarnaast heeft het verschil in golflengten een effect op de directe afbraak van organisch materiaal en GBM (fotolyse). De fotolyse is voor LDUV minder effectief. Overigens wordt bij de MDUV-installatie, die oorspronkelijk is ontworpen als ontsmetter, het golflengtegebied van 200-240nm niet meegenomen in de berekening van de UV-dosis, omdat het afdodende effect voor micro-organismen hier nauwelijks optreedt.

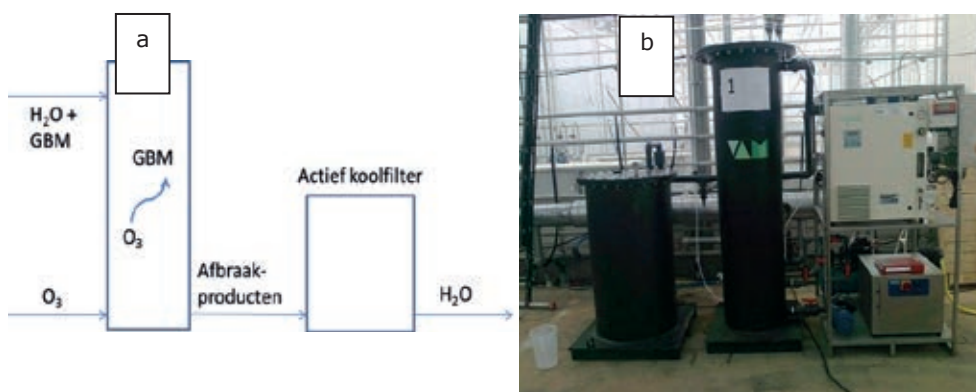
De T_{10} -waarde van het water is de waarde die de transmissie voor licht weergeeft door 10mm water. Voor deze zuiveringstechniek is de T_{10} -waarde erg van belang, omdat al het water een voldoende hoge UV-dosis moet krijgen. Een voldoende dosis wordt gerealiseerd door aanpassing van de stroomsnelheid (flow) (MDUV en LDUV) of de intensiteit van de lamp (MDUV). Door te zorgen dat de stroming turbulent is wordt zeker gesteld dat elk waterdeeltje dezelfde dosis UV licht krijgt.

Doordat deze technieken al veelvuldig worden toegepast in de glastuinbouw voor het ontsmetten van de recirculatiestroom op het bedrijf, is het een kleine stap naar het toepassen voor het zuiveren van spuiwater. Dit maakt UV-techniek een interessante optie, waardoor de al aanwezige apparatuur op een bedrijf efficiënter gebruikt kan worden.

De Stuurgroep heeft voor het testen van een opstelling met MDUV gekozen voor Priva als toeleverancier en met LDUV voor HortiMaX.

Ozon met actief koolfilter

Deze techniek maakt gebruik van de oxidatieve capaciteiten van ozon (O_3) om organische opgeloste stoffen af te breken. Ozon wordt in een generator aangemaakt met zuurstof uit lucht, waarna het in tegenstroom aan de waterstroom wordt toegevoegd. Na het reactievat gaat de waterstroom naar een kleine UV-lamp, om het restant van de aanwezige gassen af te breken, voordat het water naar het actief koolfilter gaat. In het actief koolfilter worden de niet afgebroken GBM en de afbraakproducten van GBM geheel of gedeeltelijk geabsorbeerd. Afhankelijk van de concentratie vervuiling zal na verloop van tijd het actief koolfilter verzadigd raken, waarna het actief kool moet worden vervangen en/of geregenererd. Een andere functie van het actief koolstoffilter is het afbreken van de laatste restjes ozon die nog in het water opgelost zijn.



Figuur II.3 a Ozon wordt toegevoegd aan de vervuilde waterstroom, waar het de GBM afbreekt. De niet-afgebroken GBM en de afbraakproducten van GBM worden door het actief koolfilter geabsorbeerd. b. Opstelling van Van Antwerpen Milieutechniek B.V.

De begeleidingscommissie heeft gekozen voor Van Antwerpen Milieutechniek als toeleverancier voor de combinatie van ozon en actief koolstof.

O_3 + UV (batchgewijs)

Ozon reageert in water op een directe of indirecte manier met organisch materiaal. Bij directe ozonatie reageert het ozonmolecuul direct met organisch materiaal, zonder vorming van tussenproducten. Directe ozonatie is een selectief proces, niet alle organische moleculen reageren even goed met ozon. Bij indirecte ozonatie worden eerst hydroxylradicalen gevormd, die niet selectief zijn: al het organisch materiaal wordt verbrand. Hydroxylradicalen worden spontaan gevormd doordat ozon niet stabiel is. Opgelost in water heeft ozon een halfwaardetijd van 20 minuten. Dit proces kan echter versneld worden door het toepassen van een promotor. UV en waterstofperoxide zijn promotors die zorgen dat ozon sneller afbreekt tot hydroxylradicalen.

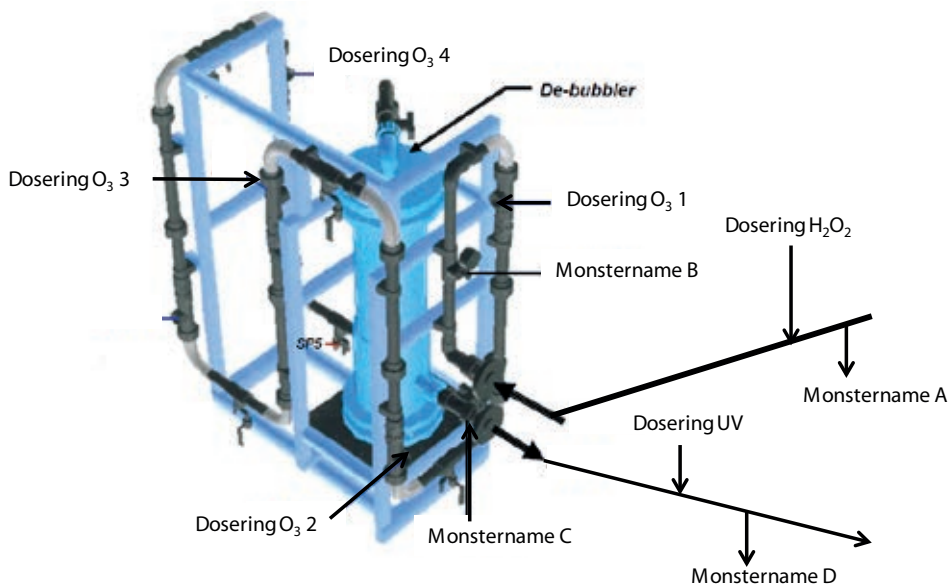
Deze kenmerken van ozon worden gebruikt bij batchgewijze toepassing van $O_3 + UV$. Eerst wordt een groot deel van het organische materiaal in het water afgebroken door directe ozonatie. Dit proces is te volgen door het meten van de redoxpotentiaal van het water. Als de redoxpotentiaal niet meer voldoende toeneemt, wordt een deel van het water afgetapt, langs een UV-lamp geleid en weer teruggevoerd in het reactievat. Door het UV-licht wordt de overgebleven ozon versneld omgezet in hydroxylradicalen, waarna het geavanceerde oxidatieproces de redoxpotentiaal nog verder verhoogt en daarmee het laatste restje organisch materiaal afbreekt.



Figuur II.4 Ozon wordt in een deelstroom toegevoegd aan het water, waarna na een bepaalde reactietijd een deelstroom langs een UV-lamp wordt geleid. Ozon zorgt voor een roze verkleuring van het water, doordat ook mangaan wordt omgezet in permanganaat. Toepassen van UV zorgt dat de roze verkleuring weer verdwijnt, doordat permanganaat wordt omgezet in mangaanoxide.

Waterstofperoxide met ozon en UV

Voor de productie van drinkwater wordt door Dunea oppervlaktewater van de Afgedamde Maas gebruikt als waterbron. Deze waterbron kan sporen bevatten van organische microverontreinigingen. Er is een proefinstallatie gebouwd om deze sporen van organische microverontreinigingen te kunnen verwijderen, waarbij geavanceerde oxidatie op basis van H_2O_2 , O_3 en lage druk UV wordt toegepast. Wanneer ozon ingezet wordt om microverontreinigingen af te breken in water waarin ook bromide aanwezig is, wordt het schadelijke bromaat gevormd door directe ozonisatie. Vooral in de productie van drinkwater uit oppervlakte- en grondwater is dit een probleem, omdat deze bronnen bromide bevatten. Door middel van het in overmaat toedienen van H_2O_2 wordt de directe ozonisatie sterk beperkt, doordat de ozon en de waterstofperoxide worden omgezet in hydroxylradicalen (geavanceerde oxidatie). Deze hydroxylradicalen breken de in het water aanwezige organische moleculen af, waaronder ook de GBM. Als laatste wordt er nog een dosis UV-licht aan het water toegediend.



Figuur II.5 Overzicht van de doseer- en monsternamepunten van het proces met H_2O_2 , O_3 en LD-UV. De ozon installatie is ontwikkeld door Xylem Wedeco.

Aan het te zuiveren water wordt (na monsternamepunt A) een ruime hoeveelheid H_2O_2 toegevoegd, waarna bij monsternamepunt B het effect van deze toediening kan worden bepaald. Daarna wordt O_3 via vier injectiepunten in kleine hoeveelheden aan het water toegevoegd, met tussenstappen van 1.2 seconde. Hierdoor is de H_2O_2 steeds in overmaat aanwezig, zodat de reactie waarbij O_3 bromide omzet in bromaat wordt onderdrukt. Het vermijden van de vorming van bromaat is in de drinkwaterwereld een belangrijk vereiste, omdat bromaat carcinogene eigenschappen heeft. H_2O_2 en O_3 vormen radicalen die reageren met de in het water aanwezige organische moleculen, o.a. GBM. Bij monsternamepunt C is het gecombineerde effect van H_2O_2 en O_3 bepaald. De waterstroom wordt nu door een UV-reactor geleid, om met directe fotolyse en radicalvorming uit overgebleven H_2O_2 nog een laatste klap te geven aan de aanwezige GBM. Dit effect wordt bij monsternamepunt D gemeten.

Waterstofperoxide met peroxidase enzym

Ook waterstofperoxide kan direct en indirect reageren met organisch materiaal. Naast UV-licht en ijzer (Fenton-reactie), kan ook een enzym dienen als katalysator. Deze katalysator dient als elektrondonor, waardoor hydroxylradicalen ontstaan die het geavanceerde oxidatieproces in gang zetten. Een oplossing met daarin het enzym, gemaakt uit tomatenblad, wordt aan het water toegevoegd en goed gemengd. Hierna wordt H_2O_2 toegediend, waardoor met behulp van het enzym radicalen gevormd worden. De radicalen reageren niet selectief met het aanwezige organische materiaal, waardoor de GBM afbreken.

Bijlage III Protocol beoordeling toepasbaarheid glastuinbouw

Score (1-4) invullen in smalle vakjes, opmerkingen ernaast

Techniek Criterium	H2O2	H2O2 + O3 + LDUV	O3 + UV (Batch)
Veiligheid			
Restproducten			
Ontstaan ecotoxische stoffen			
Gebruiksgemak			
Ruimtegebruik			
Storingsgevoeligheid			
Benodigdheid chemicaliën			
Onderhoud			

Veiligheid:

Veiligheid in gebruik. Staat er stroom op waar je een klap van kunt krijgen, komen er giftige gassen vrij, staat het apparaat onder hoge druk, etc.

- 1 = onveilig
- 2 = matig onveilig
- 3 = veilig
- 4 = heel veilig

Vorming van schadelijke restproducten:

Worden er tijdens het gebruiken van het apparaat schadelijke restproducten geproduceerd. Voorbeeld hiervan is het actieve kool dat moet worden afgevoerd na gebruik of slibresten. Risico hiervan inschatten.

- 1 = veel schadelijke restproducten
- 2 = matige schadelijke restproducten
- 3 = weinig schadelijke restproducten
- 4 = geen schadelijke restproducten

Ontstaan ecotoxische stoffen:

In het afbreken van GBM met oxidatoren kunnen restproducten ontstaan bij niet volledige afbraak. Deze restproducten kunnen schadelijker voor het aquatische milieu zijn dan de moederstoffen. De vorming hiervan wordt onderzocht met ecotoxiciteitstoetsen, hier een inschatting van het risico maken:

- 1 = veel ecotoxische stoffen
- 2 = matige hoeveelheid ecotoxische stoffen
- 3 = weinig ecotoxische stoffen
- 4 = geen ecotoxische stoffen

Tuindersvriendelijkheid:

Het apparaat moet geschikt zijn om te worden gebruikt door de tuinder. Die moet hiervoor niet heel veel extra vaardigheden aanleren, de techniek moet vanuit de computer worden aangestuurd, er moet weinig onderhoud zijn, etc.

- 1 = tuindersonvriendelijk
- 2 = redelijk tuindersvriendelijk
- 3 = tuindersvriendelijk
- 4 = zeer tuindersvriendelijk

Ruimtegebruik:

Neemt de opstelling veel ruimte in beslag.

- 1 = meer dan 8m²
- 2 = 4-8m²
- 3 = 2-4m²
- 4 = 0-2m²

Storingsgevoeligheid:

Hoe vaak treden er storingen op en op hoeveel punten kunnen er storingen optreden. Wat is het effect van deze storingen. Loopt het water ongereinigd weg, of slaat het apparaat af.

- 1 = zwaar storingsgevoelig
- 2 = redelijk storingsgevoelig
- 3 = licht storingsgevoelig
- 4 = niet storingsgevoelig

Hoeveelheid benodigde chemicaliën:

Zijn er tijdens de waterzuivering veel chemicaliën nodig. Of zijn er chemicaliën nodig om het apparaat schoon te houden.

- 1 = veel chemicaliën nodig
- 2 = matig chemicaliën nodig
- 3 = weinig chemicaliën nodig
- 4 = geen chemicaliën nodig

Onderhoud:

Moeten er regelmatig onderdelen vervangen worden. Moet het apparaat regelmatig schoongemaakt worden.

- 1 = veel onderhoud
- 2 = redelijk veel onderhoud
- 3 = weinig onderhoud
- 4 = geen onderhoud

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



Wageningen UR Glastuinbouw
Postbus 20
2665 ZG Bleiswijk
Violierenweg 1
2665 MV Bleiswijk
T +31 (0)317 48 56 06
F +31 (0) 10 522 51 93
www.wageningenUR.nl/glastuinbouw

Glastuinbouw Rapport GTB-1334

Wageningen UR Glastuinbouw initieert en stimuleert de ontwikkeling van innovaties gericht op een duurzame glastuinbouw en de kwaliteit van leven. Dat doen wij door toepassingsgericht onderzoek, samen met partners uit de glastuinbouw, toeleverende industrie, veredeling, wetenschap en de overheid.

De missie van Wageningen UR (University & Research centre) is 'To explore the potential of nature to improve the quality of life'. Binnen Wageningen UR bundelen 9 gespecialiseerde onderzoeksinstituten van stichting DLO en Wageningen University hun krachten om bij te dragen aan de oplossing van belangrijke vragen in het domein van gezonde voeding en leefomgeving. Met ongeveer 30 vestigingen, 6.000 medewerkers en 9.000 studenten behoort Wageningen UR wereldwijd tot de aansprekende kennisinstellingen binnen haar domein. De integrale benadering van de vraagstukken en de samenwerking tussen verschillende disciplines vormen het hart van de unieke Wageningen aanpak.