

KWR 2018.033 | Maart 2018

Actief koolfiltratie voor de glastuinbouw

Technologie voor behandeling van lozingswater
in de glastuinbouw

Onderdeel A: Ontwikkelen toepassing actief
koolfiltratie

Onderdeel B: Technologie effectiever maken

Actief koelfiltratie voor de glastuinbouw

KWR 2018.033 | Maart 2018

Opdrachtnummer

401465

Projectmanager

Luc Palmen

Opdrachtgevers

LTO Glaskracht, VAM Watertech, Enthoven Techniek, HortiMaX, WaterQ, Provincie Zuid Holland, Topsector Water, Topsector Tuinbouw en uitgangsmateriaal, Stichting Programmafonds Glastuinbouw

Kwaliteitsborgers)

Frank Oesterholt

Auteurs

Nienke Koeman-Stein (KWR), Luc Palmen (KWR), Jim van Ruijven (WUR)

Verzonden aan

LTO Glaskracht (Margreet Schoenmaker), WUR Glastuinbouw (Jim van Ruijven), VAM Watertech (Hans Blaak), van Enthoven Techniek (Helen Boxhoorn), Hortimax (Ad de Koning), WaterQ (Bram van Gelder), Provincie Zuid Holland (Erik de Haan)

Jaar van publicatie
2018

Meer informatie

dr. ir. N.E. Koeman-Stein
T +31 30 606 9558
E nienke.koeman-stein@kwrwater.nl

PO Box 1072
3430 BB Nieuwegein
The Netherlands

T +31 (0)30 60 69 511
F +31 (0)30 60 61 165
E info@kwrwater.nl
I www.kwrwater.nl



Watercycle
Research
Institute

KWR | September 2016 © KWR

Alle rechten voorbehouden.
Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.

Samenvatting

Vanaf 1 januari 2018 wordt een generieke zuiveringsplicht van kracht en moeten alle telers zuivering toepassen op al het lozingswater uit de teelt voor de verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen. Zuiveringsinstallaties moeten een minimaal zuiveringsrendement hebben van 95% per stof, vastgesteld op basis van Standaard Water, en 99,5% zuiveringsrendement voor imidacloprid. In dit project is de toepassing van actief kool voor het verwijderen van gewasbeschermingsmiddelen uit Standaard Water onderzocht.

Twee soorten granulaire kool (GAC) en twee soorten poederkool (PAC) zijn onderzocht. Er zijn kinetiekproeven en adsorptie isothermen gedaan om te bepalen wat de minimale contacttijd is voordat evenwicht is bereikt en wat de minimale dosering moet zijn om de gestelde verwijdering te bereiken.

Voor de granulaire koolsoorten GAC400 en HPC Super geldt dat evenwicht voor adsorptie van enkele stoffen na 3 weken bereikt lijkt te zijn, maar dat een groot deel van de stoffen een langere contactperiode nodig heeft voor evenwicht. Verwacht kan worden dat na 6 weken de maximale adsorptie is bereikt. Voor de poederkool SAE Super is na 10-20 minuten voor alle actieve stoffen evenwicht bereikt. Voor Pulsorb WP235 is na 39 minuten voor alle stoffen evenwicht bereikt. Bij lange contacttijden van >20 uur zou desorptie kunnen optreden van een aantal stoffen.

Freundlich isothermen zijn gemaakt om te bepalen hoeveel actieve kool nodig is voor de verwijdering van 95% van de actieve stoffen en 99,5% van imidacloprid.

TABEL 1-1: BENODIGDE HOEVEELHEID ACTIEF KOOL VOOR VERWIJDERING VAN GEWASBESCHERMINGSMIDDELEN UIT STANDAARD WATER

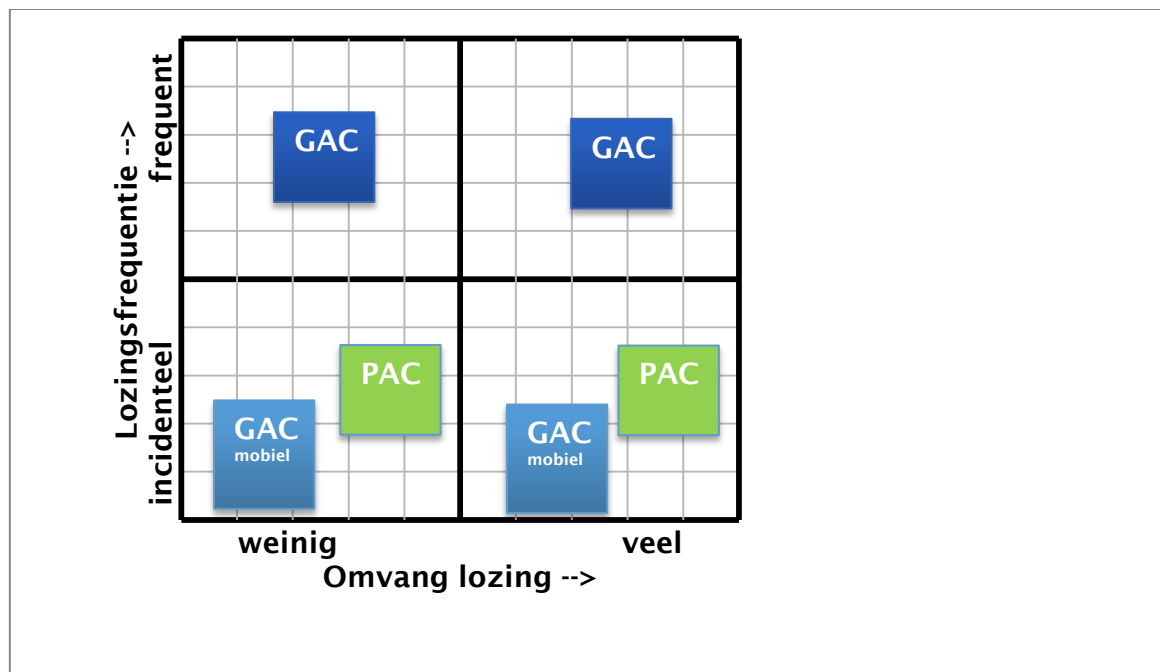
Koolsoort	Nodig voor 95% verwijdering van alle stoffen (g/m ³)	Nodig voor 99,5% verwijdering van imidacloprid (g/m ³)
GAC400	391	31,2
HPC Super	116	43,1
SAE Super	645	7226
Pulsorb WP 235	71,3	60,7

Zowel bij GAC400 als bij HPC Super en Pulsorb geldt dat wanneer de juiste hoeveelheid wordt genomen voor 95% verwijdering van de slechts adsorberende stof, abamectine, dan wordt ook voldaan aan de eis voor 99,5% verwijdering van imidacloprid. Bij SAE Super geldt echter dat imidacloprid de slechts adsorberende stof is. Dit betekent dat voor de verwijdering van 99,5% imidacloprid een hogere dosering nodig is (11,2x zo hoog) dan voor verwijdering van 95% imidacloprid.

Het effect van de matrix op de adsorptie van de stoffen en de interactie van de matrix met actief kool is ook onderzocht. Uit de testen kon geen conclusie worden getrokken over het effect van humuszuren op de adsorptie van de gewasbeschermingsmiddelen aan actief kool. Bij de gebruikte kooldosering was de verwijdering in aan- en afwezigheid van humuszuren >95% waardoor geen significant verschil kon worden waargenomen.

Standaard water wordt gezien als representatief water voor bedekte teelten. De andere stoffen in het water kunnen echter ook invloed hebben op de gewasbeschermingsmiddelen. De aanwezigheid van illiet (een silicaatzout) heeft geen significant effect op de concentraties gewasbeschermingsmiddelen. Er is geen significante interactie tussen illiet en de meeste middelen. De aanwezigheid van de humuszuren heeft weinig invloed op de concentratie van gewasbeschermingsmiddelen ten opzichte van water waaraan dit niet is toegevoegd. De aanwezigheid van nutriënten heeft een pH-effect. Van een aantal middelen was er een verandering in concentratie te meten na toevoeging van nutriënten aan het Standaard Water. Er kan echter niet geconcludeerd worden uit de gedane proef of dit door de pH verandering komt, wat de meetbaarheid zou kunnen beïnvloeden, of door de nutriënten zelf.

Zowel PAC als GAC kan gebruikt worden voor het verwijderen van gewasbeschermingsmiddelen uit tuinbouw afvalwater. Er is een vergelijking gemaakt van beide technieken waaruit blijkt dat de bruikbaarheid van één van beide technieken voor een tuinder afhangt van de omvang van de lozing en de lozingsfrequentie (zie figuur).



Er is besloten om de pilot in dit project uit te voeren met poederkool aangezien daar minder ervaring mee is en de trend lijkt dat tuinders minder volume en minder vaak afvalwater zullen gaan lozen in de toekomst. De pilot wordt beschreven in een ander rapport (Ruijven, 2018)

Inhoud

1	Voorwoord	6
2	Inleiding/ aanleiding	6
2.1	Glastuinbouw en gewasbeschermingsmiddelen	7
3	Literatuur onderzoek en gemaakte keuzes	9
3.1	Technologie - actief kool filtratie	9
3.2	Standaard Water 2	9
3.3	Selectie van actieve kool	9
3.4	Theorie	11
4	Adsorptie	13
4.1	Materiaal en methode	13
4.2	Speciatie	15
4.3	Adsorptie - Resultaten en discussie	16
4.4	Keuze voor type kool	31
5	Voor- en nabehandeling	37
5.1	Keuze voor technologie	37
6	Discussie	38
6.1	Betrouwbaarheid van de resultaten	38
6.2	Effect van temperatuur	38
7	Conclusie	40
8	Literatuurlijst	41
Bijlage I	Standaard Water 2	42
•	Standaard Water voor toetsing zuiveringsinstallaties voor de glastuinbouw (Ruijven, Os et al. 2016)	42
	Gewasbeschermingsmiddelen	42
	Overige parameters	43
Bijlage II	Resultaten adsorptie per stof	44

1 Voorwoord

Het initiatief voor dit project is in 2015 genomen vanuit de wetenschap dat vanaf 2018 glastuinbouwbedrijven verplicht worden lozingswater te zuiveren van gewasbeschermingsmiddelen. Ons doel was dan ook: nieuwe kennis en tools ontwikkelen die telers (beter) in staat stellen om aan die zuiveringsverplichting te voldoen.

In dit project is kennis vanuit twee verschillende werelden, namelijk de Glastuinbouwsector en de Watertechnologiesector, samengebracht om dit doel te bereiken. Naast de kennisinstellingen Wageningen Universiteit BU Glastuinbouw en KWR Watercycle Research Institute, zijn ook relevante ketenpartijen uit beide werelden betrokken: de technologieleveranciers VAM WaterTech, HortiMaX, Enthoven Techniek, WaterQ, en het laboratorium Groen Agro Control. De eindgebruikers waren via LTO Glaskracht vertegenwoordigd.

Het centrale thema in dit project was het onderzoeken en ontwikkelen van actief koolfiltratie als technologie die aanvullend of concurrerend is met de bestaande zuiveringstechnologieën voor lozingswater in de glastuinbouw. Het onderzoek staat beschreven in twee rapporten:

- I. Actief koolfiltratie in de glastuinbouw, 2018. N. Koeman, L. Palmen, J. van Ruijven, KWR Watercycle Research Institute
Een voorstudie waarin de effectiviteit van verschillende actiefkoolsoorten is bepaald in relatie tot het tuinbouw lozingswater, en geanalyseerd is welk type kool (granulair of poeder) het meest geschikt is voor toepassing in de tuinbouw. Ook is het gedrag van gewasbeschermingsmiddelen in tuinbouwwater onderzocht omdat dit gevolgen kan hebben voor de benodigde voorfiltratie en aanwijzingen kan geven om de (kosten)effectiviteit van de zuivering te verhogen.
- II. Actieve kool voor verwijdering gewasbeschermingsmiddelen uit glastuinbouw lozingswater, 2018. J. van Ruijven, M. van der Staaij, B. Eveleens-Clark, E. Beerling, N. Koeman, L. Palmen, Wageningen University & Research, BU Glastuinbouw.
De vervolgstudie waarin op basis van de resultaten van de voorstudie een zuiveringsinstallatie op basis van actief kool is ontwikkeld en vervolgens de pilotinstallatie is getest. Daarnaast staat in dit rapport de ontwikkeling van een beslissingsondersteunende tool beschreven, waarmee telers een onafhankelijk vergelijk kunnen maken van de kosten voor verschillende zuiveringstechnieken op basis van bedrijfsspecifieke gegevens.

De doelstellingen van het project zijn breed gedragen door sector en overheid. De volgende partijen willen we dan ook danken voor het financieel mogelijk maken van dit onderzoek: het ministerie van LNV (via Topsector Tuinbouw en Uitgangsmateriaal), het ministerie van EZ (via TKI Watertechnologie), Provincie Zuid Holland, de Stichting Programmafonds Glastuinbouw, en de partners in het project.

Namens het projectteam,

Ellen Beerling, Wageningen University & Research, BU Glastuinbouw
Luc Palmen, KWR Watercycle Research Institute

2 Inleiding/ aanleiding

2.1 Glastuinbouw en gewasbeschermingsmiddelen

De glastuinbouw staat voor de uitdaging de emissie van gewasbeschermingsmiddelen (GBM) uit het productieproces te verlagen, om negatieve effecten op oppervlakte- en grondwater te voorkomen. Lage emissies zijn voor de sector van belang in verband met het behoud van het middelenpakket. Vanaf 1 januari 2018 is een generieke zuiveringsplicht van kracht en moeten alle telers zuivering toepassen op al het lozingswater uit de teelt voor de verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen. Zuiveringsinstallaties moeten een minimaal zuiveringsrendement hebben van 95% per stof, vastgesteld op basis van Standaard Water¹. Voor Imidacloprid wordt via het etiket 99,5% emissiereductie geëist. Van een klein aantal oxidatietechnieken is bekend dat ze aan deze zuiveringseis kunnen voldoen (Ruijven, Os et al. 2013, Ruijven, Beerling et al. 2014). De effectiviteit van andere waterbehandelingstechnieken die zonder vorming van bijproducten kunnen worden ingezet, is nog niet voldoende onderzocht.

Actief koolfiltratie:

Actief koolfiltratie heeft in eerder onderzoek laten zien in potentie zeer geschikt te zijn voor toepassing in de tuinbouw (Ruijven, Os et al. 2013). De risico's bij langdurige belasting, de geschiktheid van verschillende typen kool en het verwijderingsrendement gedurende belasting zijn nog onvoldoende bekend.

Dit rapport beschrijft de deskstudie en laboratoriumtesten van de ontwikkeling van actief koolfiltratie als technologie die aanvullend of concurrerend is met de bestaande zuiveringstechnologieën voor lozingswater in de glastuinbouw. Dit laboratoriumonderzoek bestaat uit adsorptieproeven van gewasbeschermingsmiddelen aan actief kool, alsmede de benodigde voor- of nabehandeling van het (Standaard) Water om de actief kool filtratie goed te kunnen laten verlopen.

Daarnaast wordt door onderzoek meer inzicht verkregen in het gedrag van gewasbeschermingsmiddelen in het Standaard Water en in de representativiteit van de modelstoffen, en daardoor mogelijkheden voor het verbeteren van de (kosten)effectiviteit van de zuivering.

Opbouw project:

Onderdeel A: Ontwikkelen toepassing actief koolfiltratie

Technische deskstudie

- Inzicht in de gevolgen van het type en toepassingsvorm van actief koolfiltratie voor het zuiveringsrendement
- Inzicht in ontwerp- en operationele parameters zoals noodzaak/frequentie terugspoelen filter, contacttijd, pH range

¹ Dit water wordt gebruikt om op een gestandaardiseerde en reproduceerbare manier technologieën te beoordelen en heeft daarom een vastgestelde samenstelling

- Overzicht van geschikte typen voorbehandelingstechnologie voor actief koolfiltratie in de glastuinbouw

Labstudy

- Effecten van voorbehandeling op het Standaard Water zijn bekend
- Adsorptiekinetiek en capaciteit van actief koolfiltratie voor verschillende koolsoorten zijn bekend voor Standaard Water II, het type kool wordt geselecteerd.

Pilot study (uitgewerkt in rapport Ruijven et al 2018)

- Pilot test met Standaard Water II op representatieve schaal voor individuele zuivering (1 - 5 m³/h) (voorbereidend onderzoek t.b.v. beoordeling techniek): afhankelijk van type actief kool dat in voorgaande stappen is geselecteerd, wordt doorslagcurve/vervangtijd (granulair kool) of dosering en contacttijd (poederkool) bepaald.
- Protocol voor actief koolfiltratie. O.a. vervanging, terugspoelfrequentie, ed. Inzicht in de mogelijkheid en betaalbaarheid van de verlenging van de standtijd van het actief koolfilter door middel van analyses na verlopen van de vervangtijd. Dit zou bedrijven met een laag middelengebruik de mogelijkheid geven om de gebruiksduur van hun installatie te verlengen en/of minder te lozen terwijl zij nog wel aan de zuiveringsplicht voldoen.

De resultaten van de pilot studie zijn niet beschreven in dit rapport.

Onderdeel B: Zuiveringstechniek efficiënter maken

Labstudy (2016)

- Speciatie van standaard water II is bekend (verdeling GBM over opgelost, gesuspendeerd/vaste stof, gebonden aan organische of anorganische stof)
- Inschatting van de toepasbaarheid van QSAR² modellen bij de ontwikkeling van nieuwe, duurzame gewasbeschermingsmiddelen, en oriëntatie op de belangstelling van belanghebbende partijen (zoals de leveranciers van gewasbeschermingsmiddelen) voor zulke modelstudies. Dit wordt niet uitgewerkt in dit rapport.

Onderdeel C: Beslissingsboom zuiveringstechnieken

Dit wordt uitgewerkt in rapport: Actieve kool voor verwijdering gewasbeschermingsmiddelen uit glastuinbouw lozingswater, 2018. J. van Ruijven, M. van der Staaij, B. Eveleens-Clark, E. Beerling, N. Koeman, L. Palmen, Wageningen University & Research, BU Glastuinbouw.

² Middels QSAR modellen (quantitative structure-activity relationship) kunnen stofeigenschappen (bijvoorbeeld de verwijderbaarheid) voorspeld worden op basis van de molecuulstructuur van die stoffen.

3 Literatuur onderzoek koolselectie

3.1 Technologie - actief kool filtratie

Actief koolfiltratie wordt ontwikkeld voor de verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen uit lozingswater van de glastuinbouw. Actief koolfiltratie is een methode waarbij organische stoffen adsorberen aan het actieve kool. Actief kool wordt op verschillende wijzen geproduceerd. Er zijn veel verschillende grondstoffen waaruit actief kool kan worden geproduceerd, zoals turf, kokos- en notenschalen, steenkool en andere grondstoffen die een hoge mate aan koolstof bevatten. Deze grondstof wordt op een dusdanige manier verwerkt dat een poreuze structuur ontstaat met een zeer groot oppervlak en een zeer grote adsorptiecapaciteit. De grondstof bepaalt mede de structuur van de actieve kool. Deze kan veel microporiën of juist meer macroporiën bevatten.

3.2 Standaard Water 2

In dit project wordt gebruik gemaakt van Standaard Water II (Ruijven, Os et al. 2016). Dit water wordt representatief geacht voor lozingswater uit de glastuinbouw. Dit water wordt gebruikt om op een gestandaardiseerde en reproduceerbare manier technologieën te beoordelen en heeft daarom een vastgestelde samenstelling. Het water dient als standaard voor lozingswater uit zowel substraat- als grondgebonden teelten en bevat nutriënten en sporenelementen, organische en minerale vervuiling en gewasbeschermingsmiddelen. Dit zorgt voor een realistische worst-case samenstelling van het water, waarmee het effect van variaties in het drainwater uit de verschillende teelten op de werking van de technieken zoveel mogelijk wordt meegenomen. In praktijksituaties kunnen lagere concentraties vervuilingen voorkomen. De samenstelling is bepaald in overleg met Unie van Waterschappen, Nefyto, Ministerie van Infrastructuur & Milieu en LTO Glaskracht Nederland. De samenstelling is gegeven in Bijlage I.

3.3 Selectie van actieve kool

3.3.1 Leverancier:

Er is voor gekozen om te testen met commercieel beschikbare actieve kool. Wanneer de actieve kool gebruikt is, zal het geregenereerd of gereactiveerd moeten worden, indien granulair kool wordt gebruikt. Dit kan een tuinder niet zelf. Een commerciële leverancier bezit de infrastructuur en apparatuur om de actieve kool bij zijn afnemers op te halen en te regenereren naar gebruik en vervolgens terug te leveren. In Nederland zijn drie grote leveranciers van actief kool: Chemviron Carbon, Cabot Norit en Jacobi. Al deze leveranciers leveren veel verschillende soorten actief kool met ieder een eigen structuur en adsorptie-eigenschappen. Na overleg met deze leveranciers zijn experimenten uitgevoerd met actieve kool-soorten van Chemviron en Cabot Norit

3.3.2 Poriestructuur:

Organische microverontreinigingen, zoals gewasbeschermingsmiddelen zijn relatief kleine moleculen waardoor adsorptie aan de microporiën in de actieve koolkorrels zal domineren (Ridder 2012). De gewasbeschermingsmiddelen bevinden zich echter in een matrix met andere organische stoffen. In Standaard Water wordt dit gerepresenteerd door humuszuren. Humuszuren zijn relatief grote moleculen. Deze zullen voornamelijk adsorberen aan macroporiën. Dat kan gunstig zijn omdat ze dan minder competitie hebben voor oppervlak met de organische microverontreinigingen. Ze kunnen echter ook de microporiën blokkeren.

Daarnaast is de binding van grote moleculen preferentieel over die van kleine moleculen. Humuszuren kunnen de organische microverontreinigingen gaan verdringen waardoor deze na enige tijd weer minder adsorberen (desorberen). Wanneer wordt gekozen voor een filtratiekolom, is het dus belangrijk om een duurproef uit te voeren. De gewasbeschermingsmiddelen kunnen namelijk sneller doorbreken dan uit een korte termijn test kan blijken.

3.3.3 Soort actief kool: Granulair vs. poederkool.

Actief kool wordt geleverd in verschillende vormen. De belangrijkste voor toepassing in de waterbehandeling zijn granulair actief kool (GAC) of poeder actief kool (PAC). Granulair actief kool kan in een kolom gebracht worden waar het water doorheen loopt en onderwijl worden de organische stoffen geadsorbeerd aan het kool. Poeder actief kool wordt als een poeder toegevoegd aan het water en na een bepaalde contacttijd wordt dit gefiltreerd. Voor toepassing in de tuinbouw wordt naar beide opties gekeken als kansrijk. Eerdere experimentele opstellingen (Ruijven et al. 2013; Ruijven et al. 2014) waren vooral gericht op het gebruik van granulair actief kool, als naschakeling na een geavanceerde oxidatie opstelling. Nu wordt echter ook gekeken of poeder actief kool met een nageschakelde filtratiestap voldoende is om aan de zuiveringseis van minimaal 95% verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen te voldoen.

3.3.4 Verse vs. beladen actief kool:

Wanneer gekozen wordt voor gebruik van poederkool zal er altijd verse kool gedoseerd worden. Deze kool is nog niet eerder gebruikt voor adsorptieprocessen en alle adsorptie sites zijn nog beschikbaar. Bij granulair actief kool kan het actief kool echter ook hergebruikt kool zijn. Dit is kool die na volledige belading is ingezameld en gereactiveerd. Dit kan invloed hebben op de eigenschappen van het actief kool. Daarnaast speelt bij granulair kool nog dat er verdringing van kleine moleculen door grote moleculen kan plaatsvinden. Het gebruik van verse kool in een korte termijn proef kan een onjuist beeld geven ten aanzien van de verwachte standtijd van een kolom. Toch wordt hiervoor gekozen omdat er geen kool beschikbaar is wat eerder voor toepassing in de tuinbouw is gebruikt. Kool wat voor een andere toepassing is gebruikt kan een verkeerd beeld geven en het is onbekend wat voor stoffen aan het kool zijn geadsorbeerd en wat de invloed daarvan op de testen is.

3.3.5 Adsorptiegerelateerde parameters (Vries, Hofman-Caris et al. 2012):

Waterzuivering door middel van filtratie over GAC lijkt een eenvoudig proces, maar in fysisch/chemisch opzicht is het een ingewikkelde combinatie van diverse deelprocessen, die gelijktijdig plaatsvinden en elkaar over en weer beïnvloeden. Dit heeft consequenties voor de betekenis die in wezen aan die karakteriseringsparameters kan en mag worden toegekend.

Adsorptie door actieve kool is een proces waarbij een groot aantal factoren een rol speelt. Deze factoren zijn niet rechtstreeks te relateren aan één of enkele parameters van de actieve kool. Uiteraard worden de eigenschappen van actieve kool wel op één of andere manier weergegeven door deze parameters. De eigenschappen zijn afhankelijk van het uitgangsmateriaal, de activeringsmethode en eventueel het reactivatieproces dat de kool heeft ondergaan.

Parameters aan de hand waarvan de kool rechtstreeks gekarakteriseerd kan worden zijn o.a. het specifiek oppervlak, het porievolume, de poriegrootte, de poriegrootteverdeling, en de samenstelling en concentratie van de functionele groepen op het kooloppervlak. Omdat het lastig is deze fysische en chemische parameters direct te relateren aan het gedrag van de kool in de praktijk, worden vaak indicatorparameters gemeten, zoals het jodium-, fenol-, methyleenblauw- en tanninegetal. Op grond van de molecuulgrootte van de indicatorstof

vertonen de indicatorparameters een rechtstreeks verband met bijvoorbeeld de poriegrootteverdeling en het porievolume, maar niet uitsluitend, want ook de oppervlakte-eigenschappen spelen een rol in de adsorptie van de indicatorstoffen. De oppervlakte-eigenschappen zijn niet alleen afhankelijk van de aard en concentratie aan functionele groepen, maar ook van omgevingsfactoren als de pH en de aanwezigheid van elektrolyten, die op hun beurt de lading van het oppervlak mede bepalen.

Bovendien geven deze indicatorparameters geen informatie over de mate van adsorptie van bijvoorbeeld organische microverontreinigingen in de praktijk. Uit de waarde van een indicatorparameter kan namelijk de invloed van de omgeving, zoals concurrentie door andere organische verbindingen, porieblokkering, of adsorptie van metaalionen op het oppervlak, niet worden afgeleid. Bovendien spelen kinetische effecten een rol (zoals de relatief snelle adsorptie maar ook desorptie van kleine moleculen).

3.4 Theorie

Kinetiek

Adsorptie is een proces waarbij veel factoren een rol spelen. De snelheid van adsorptie van een stof kan dan ook moeilijk voorspeld worden en is daarnaast ook erg afhankelijk van de matrix waarin het zich bevindt. Om te kunnen bepalen wat de adsorptiecapaciteit van een kool is voor een bepaalde stof, zal eerst bepaald moeten worden wanneer evenwicht van adsorptie bereikt is. Dat wordt gedaan middels kinetiek experimenten. Daarbij wordt bij een vaste concentratie component en een vaste massa adsorbent op verschillende tijdstippen een monster genomen. Zo kan worden vastgesteld wanneer de adsorptie een evenwicht heeft bereikt.

Isothermen

Nadat is vastgesteld wanneer evenwicht van adsorptie is bereikt, kan worden vastgesteld wat de adsorptie isotherm is. De isotherm geeft de relatie weer tussen de belading van het adsorbent (de kool) en de evenwichtsconcentratie. Dit wordt gedaan door bij eenzelfde concentratie van een stof, steeds een andere hoeveelheid adsorbent toe te voegen en te wachten tot evenwicht is ingesteld. Dan wordt de evenwichtsconcentratie gemeten en aan de hand daarvan kan de belading worden berekend.

De isotherm kan beschreven worden door (onder andere) de Freundlich-vergelijking:

$$q = K \cdot C^{1/n}$$

q = belading ($\mu\text{g/g}$), C =evenwichts concentratie ($\mu\text{g/l}$), K en n zijn isothermparameters.

Apolaire stoffen hebben een grotere affiniteit voor adsorptie aan actief kool. De polariteit van een stof wordt weergegeven door de logKow waarde ofwel de verdeling van de stof over een octanol watertweefasesysteem (na schudden). De meest polaire stof zal naar verwachting het slecht adsorberen, wanneer alleen naar deze waarde gekeken wordt, maar andere factoren zoals grootte van het molecuul spelen ook een rol. Hoe lager de Kow waarde, hoe meer polair een stof. In Tabel 3-1 zijn de log Kow-waarden van de gewasbeschermingsmiddelen in Standaard Water II opgenomen. De verwachting is bijvoorbeeld dat pymetrozine slecht zal adsorberen.

TABEL 3-1: LOG K_{ow} WAARDES VAN DE WERKZAME STOFFEN IN DE GEWASBESCHERMINGSMIDDELEN DIE IN STANDAARD WATER AANWEZIG ZIJN.

Werkzame stof	log K _{ow}
boscalid	2,96
kresoxim-methyl	3,4
abamectine	4,48
esfenvaleraat	6,22
imidacloprid	0,57
iprodion	3
methoxyfenozide	3,7
pirimicarb	1,7
pymetrozine	-0,18
spinosad	spinosyn A: pH 5: 2.8 pH 7: 4.0 pH 9: 5.2 Spinosyn D: pH 5: 3.2 pH 7: 4.5 pH 9: 5.2
tolclofos-methyl	4,56

4 Adsorptie

4.1 Materiaal en methode

4.1.1 Koolsoorten

De experimenten zijn uitgevoerd met de volgende soorten actief kool:

Granulair actief kool:

- GAC400 – Cabot Norit
- HPC Super 830 – Chemviron

Poeder actief kool

- SAE Super – Norit
- Pulsorb WP 235 - Chemviron

Deze koolsoorten zijn geschikt voor de behandeling van afvalwater en verwijdering van organische microverontreinigingen.

TABEL 4-1: ENKELE GEGEVENS VAN DE GEBRUIKTE KOOL-SOORTEN

	GAC400	HPC Super 830 900	SAE Super	Pulsorb WP 235 850-875
Jood-getal				
Grootte (%wt)				
>2.36 mm		5		
< 0.6 mm		5		
Deeltjesgrootte analyse, %				
<250 µm				100
<150 µm				99
<75 µm				90
<45 µm				75
<20 µm				50
<10 µm				30
Gemiddelde deeltjesgrootte				30 µm
Molasse getal hardheid		250-300 >80		

De massa van het actief kool is direct afgewogen zoals geleverd door de leverancier. Het is bekend dat ongeveer 5% vocht in het kool aanwezig is (bij HPC Super 830 en Pulsorb WP 235). Ook zullen de poriën lucht bevatten. Door een lange adsorptie-tijd aan te houden, zal alle lucht verdreven zijn. In praktijkproeven kan de contacttijd wellicht verkort worden door het verhitten van de kool tot >80°C in (demi) water om de lucht te verdrijven, voorafgaand aan de adsorptie.

4.1.2 Analyses

De concentratie van gewasbeschermingsmiddelen is bepaald bij Groen Agro Control. Er is een liquid-liquid extractie gedaan voordat de componenten gemeten zijn in de GC-MSMS. De standaard meetonzekerheid voor pesticiden betreft 50% (SANTE/11945/2015).

Actieve stof	Meetmethode	Rapportagegrens (µg/l)
Boscalid	LC-MSMS	0,1
Kresoxim-methyl	LC-MSMS	0,1
Abamectine	LC-MSMS	0,1
Imidacloprid	LC-MSMS	0,1
Methoxyfenozone	LC-MSMS	0,1
Pirimicarb	LC-MSMS	0,03
Pymetrozine	LC-MSMS	0,1
Spinosad	LC-MSMS	0,1
Tolclofos-methyl	LC-MSMS	0,03
Ipriodion	GC-MSMS	0,1
Fenvaleraat (som)	GC-MSMS	0,1

De totaal organisch koolstof (TOC) concentratie is bepaald bij KWR Water met een infrarood gas-analyzer volgens NEN-EN 1484 en ISO 8245

4.1.3 Adsorptie proeven – kinetiek

Het standaard water is in contact gebracht met het actieve kool om te kunnen beoordelen hoe snel de aanwezige stoffen geadsorbeerd worden. Door het grotere oppervlakte verloopt adsorptie bij poederkool veel sneller dan bij granulair kool. 0,08 g/l kool is toegevoegd aan standaard water. De proeven zijn uitgevoerd bij een constante temperatuur van 12,2 °C. Deze temperatuur is gekozen omdat er wordt verondersteld dat de installatie buiten of in een onverwarmde ruimte zal staan in Nederland en dit gedurende het jaar een (min of meer) gemiddelde temperatuur is. Monsters voor de bepaling van de concentratie gewasbeschermingsmiddelen en TOC zijn genomen op de volgende tijdstippen:

TABEL 4-2: CONTACTTIJD TIJDENS KINETIEK ADSORPTIE EXPERIMENTEN.

	Tijd							
Granulair kool: GAC400 en HPC Super 830	Dagen	0	1	2	4	10	21	42
Poederkool: SAE Super en Pulsorb WP235	Minuten	0	10	20	40	60	120	1200

Het standaard water met actief kool is gefiltreerd m.b.v. een Buchnertrechter met filter (1,5 µm voor GAC en 0,45 µm voor PAC) om de actief kool te verwijderen en daarmee het adsorptieproces te stoppen. Vervolgens zijn de monsters geanalyseerd.

4.1.4 Adsorptie isothermen

De adsorptie isothermen zijn bepaald door verschillende concentraties actief kool in evenwicht te laten komen met het standaard water. De volgende concentraties actief kool zijn toegevoegd (g/l): 0,01; 0,02; 0,04; 0,08; 0,16; 0,3; 1; 3.

De concentraties GBM en TOC zijn bepaald na 2 uur (poederkool) of 6 weken (granulair kool).

4.2 Speciatie

Door de sector is Standaard Water geformuleerd. Dit water zou representatief moeten zijn voor lozingswater van de glastuinbouw. Het is echter nog niet duidelijk hoe gewasbeschermingsmiddelen zich verdelen over de waterfase en de gesuspendeerde toevoegingen (organisch/ anorganisch) in Standaard Water (opgelost/ gesuspendeerd/ gecolloïdeerd/ neergeslagen). Dit heeft gevolgen voor de effectiviteit van verwijderingstechnologieën, onder andere voor adsorptie met actief kool. Om daar meer inzicht in te krijgen zijn naast de testen met Standaard Water (zie par 4.1.3 en 4.1.4) de volgende proeven opgezet (zie Tabel 4-3):

- Filtratie voor adsorptie om het effect van gesuspendeerde deeltjes (illiet en onopgeloste humuszuren) te onderzoeken
- pH verhoging tot een waarde van 7 om de oplosbaarheid van humuszuren te verhogen en daarmee te onderzoeken of dat een effect heeft op verwijderbaarheid van de gewasbeschermingsmiddelen.
- GBMs oplossen in demi-water om te onderzoeken of de aanwezigheid van de aanwezige stoffen in Standaard Water een invloed heeft op de beschikbaarheid/ meetbaarheid van de GBMs (1)
- GBMs en nutriënten oplossen in demi-water het effect van nutriënten op de aanwezigheid/ meetbaarheid van GBMs te onderzoeken (2)
- GBMs en nutriënten oplossen (illiet en humuszuren zijn afwezig) en de adsorptie van GBMs aan actief kool is onderzocht. Door dit te vergelijken met adsorptie van GBMs in Standaard Water kan de invloed van illiet en humuszuren op de adsorptie bepaald worden (3).
- Illiet is in verschillende concentraties toegevoegd aan een oplossing van GBMs in demiwater. Na enige tijd zijn deze gefiltreerd en is de concentratie GBM bepaald. Hierdoor kon bepaald worden of GBMs adsorberen aan illiet (4).
- Humuszuren zijn toegevoegd aan een oplossing van GBMs in demiwater. Na enige tijd is de concentratie GBM bepaald en zo kon worden vastgesteld of humuszuren invloed hebben op de opgeloste GBMs (5).

:

TABEL 4-3: OVERZICHT VAN OPZET SPECIATIE PROEVEN. X=AANWEZIG TIJDENS PROEF IN CONCENTRATIES ZOALS IN STANDAARD WATER

Component	Standaard water	Standaard water	Standaard water
Water	X	X	X
Nutriënten	X	X	X
Illiet	X	X	X
Humuszuren	X	X	X
Gewasbeschermingsmiddelen	X	X	X
pH			pH verhoogd tot 7
Filtreren?	Na adsorptie	Voor adsorptie	Na adsorptie
Actief kool	Ja, zoals beschreven in 4.1.3 en 4.1.4	Pulsorb WP235, 0,08 g/l, 120 min	Pulsorb WP235, 0,08 g/l, 120 min
Beoogd doel	Adsorptie kinetiek en isothermen	Effect gesuspendeerde stof op GBMs	Effect pH (ivm oplosbaarheid humuszuren)

Component	1	2	3	4	5
Water	X	X	X	X	X
Nutriënten		X	X		
Illiet				18, 50, 60 en 205 mg/l	
Humuszuren					X
Gewasbeschermingsmiddelen	X	X	X	X	X
Filtreren?		nee	Na adsorptie	Ja na 5 dagen	Ja na 5 dagen
Actief kool	nee	nee	Ja *	nee	Nee
Beoogd doel	Concentratie GBM	Effect nutriënten op GBM	Effect humus en illiet op adsorptie	Effect illiet op GBM	Effect humus op GBM

- * GAC400 en HPC Super: 0,08 g/l na 6wk, SAE Super 0,08 g/l na 2 uur, Pulsorb WP 235 0,04 en 0,08 en 0,16 g/l na 2 uur.

Van illiet is een deeltjes grootte meting gedaan met een deeltjesgrootte meter: Pamas WaterViewer S/N 602-6 met sensor HCB-LD-50/50 en software geleverd door de leverancier van de meetapparatuur.

4.3 Adsorptie - Resultaten en discussie

Eerst zijn kinetiek proeven gedaan om te beoordelen wanneer evenwicht is bereikt. Vervolgens zijn adsorptie-isothermen gemaakt om de belading bij evenwicht te kunnen vaststellen.

4.3.1 Kinetiek

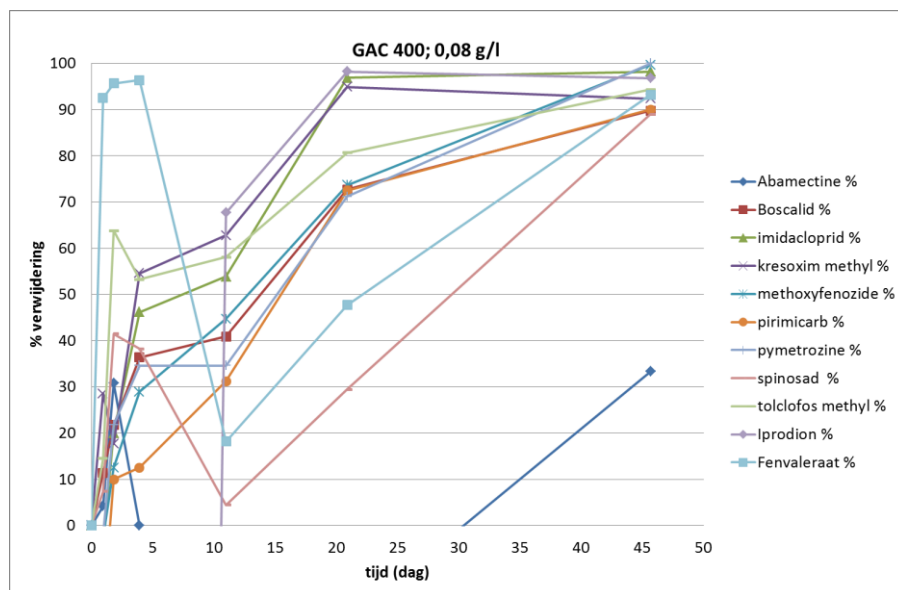
GAC400 en HPC Super – granulair kool (GAC)

De GAC soorten hebben allebei een lang tijd nodig om evenwicht te bereiken. Waar bij een poederkool al na enkele uren evenwicht wordt bereikt, gebeurt dat bij GAC pas na een aantal weken. Figuur 4-2 en Figuur 4-3 laten de adsorptie van de actieve stoffen uit standaard water aan de GAC, als functie van de tijd, zien. Na 6 weken is waarschijnlijk nog niet voor alle GBM evenwicht bereikt bij beide korrel kool soorten. Dit is niet met zekerheid te zeggen doordat voor de meeste stoffen een toename aan adsorptie is geweest tussen 3 weken en 6 weken, maar hiertussen en hierna geen metingen meer zijn verricht. Echter uit ervaring kan worden gesteld dat na 6 weken wel evenwicht is bereikt. Bij een concentratie van 0,08 g/l wordt geen verwijdering van 95% bereikt voor een groot aantal stoffen. Door de dosering te verhogen kan dit worden bereikt.

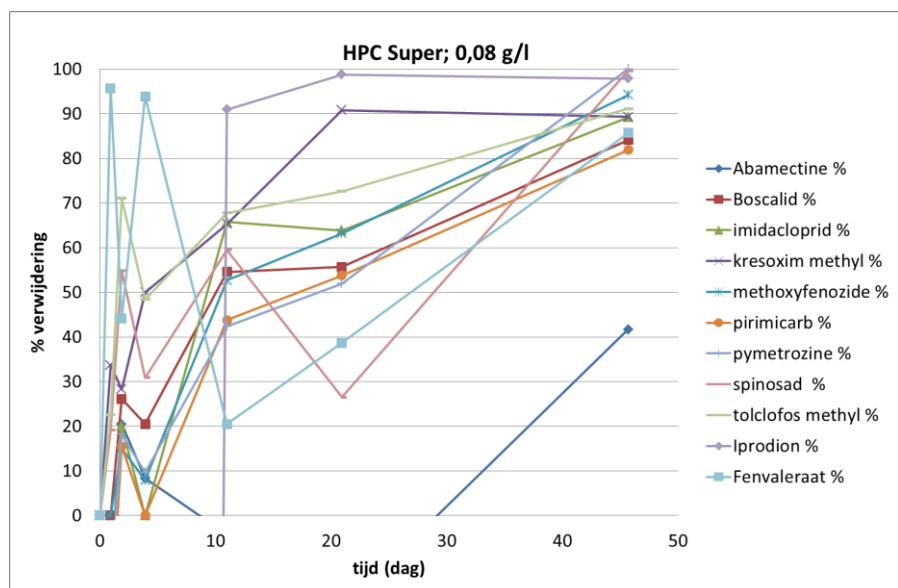
Het is lastig de resultaten van de kinetiek proeven (en de isothermen) direct door te vertalen naar een kolom. Het is echter wel belangrijk voldoende contacttijd te hebben, aangezien bij een korte contacttijd, zoals 1 dag, maar een minimale verwijdering bereikt wordt, ten opzichte van bij evenwicht.

De betrouwbaarheid van de meetresultaten of proefopzet lijkt ook niet zo hoog, gezien de grillige vorm van een aantal grafieken, zoals van fenvaleraat (allebei de koolsoorten) of gezien het derde meetpunt (t=4 dagen) van HPC Super. De meetonzekerheid bij analyse is 50%. De proeven zijn enkelvoudig uitgevoerd. Trends kunnen wel worden waargenomen

maar een uitbijter kan dus komen door een foutje tijdens het experiment of door een onnauwkeurige analyse. Herhaling van het experiment, of analyse zou een betrouwbaarder beeld kunnen opleveren.



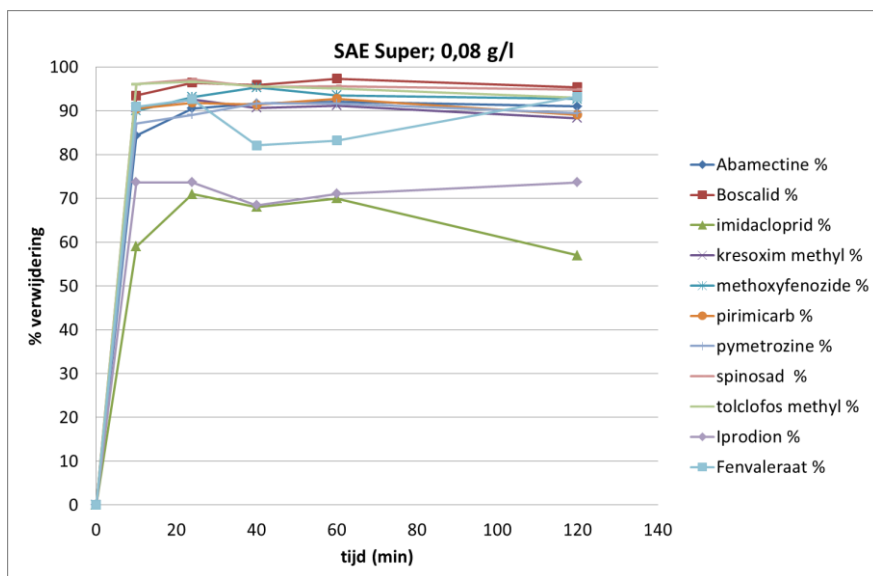
FIGUUR 4-1: ADSORPTIE VAN GBM AAN GAC400 ALS FUNCTIE VAN DE TIJD



FIGUUR 4-2: ADSORPTIE VAN GBM AAN HPC SUPER ALS FUNCTIE VAN DE TIJD

SAE Super en Pulsorb – poederkool (PAC)

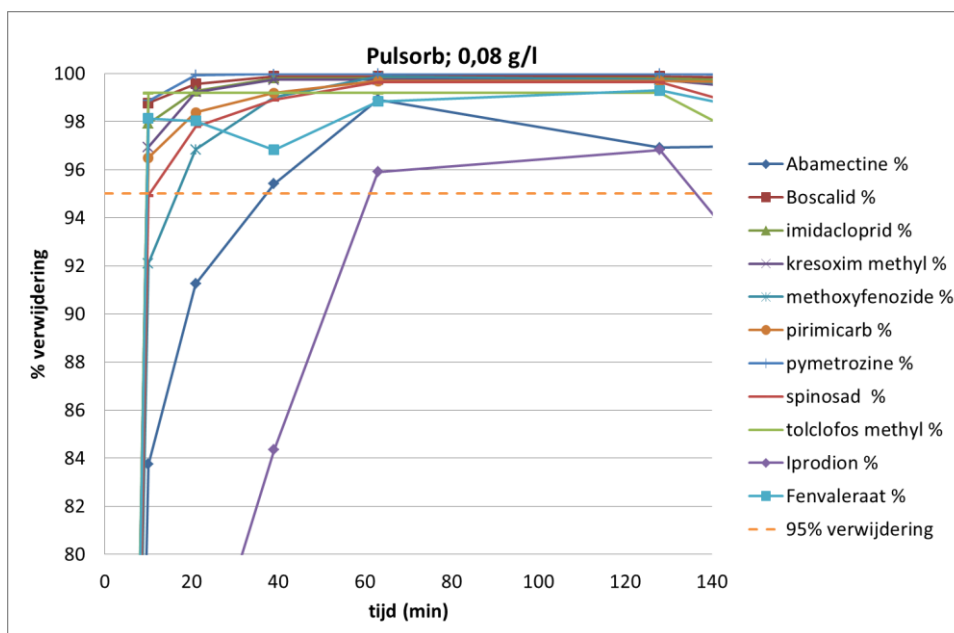
Poederkolen hebben een zeer groot oppervlak en adsorptie is relatief snel.



FIGUUR 4-3: ADSORPTIE VAN GBM AAN SAE SUPER ALS FUNCTIE VAN DE TIJD

We zien dat al na 10-20 minuten voor alle stoffen een evenwichtsconcentratie is bereikt bij gebruik van SAE Super (Figuur 4-3). Voor een aantal stoffen is de verwijdering bij de gebruikte dosering geen 95% zoals gewenst. Dit kan echter wel bereikt worden door het verhogen van de dosering. De benodigde hoeveelheid kan berekend worden door een adsorptie isotherm te maken (zie paragraaf 4.3.2).

Pulsorb WP 235; 0,08 g/l

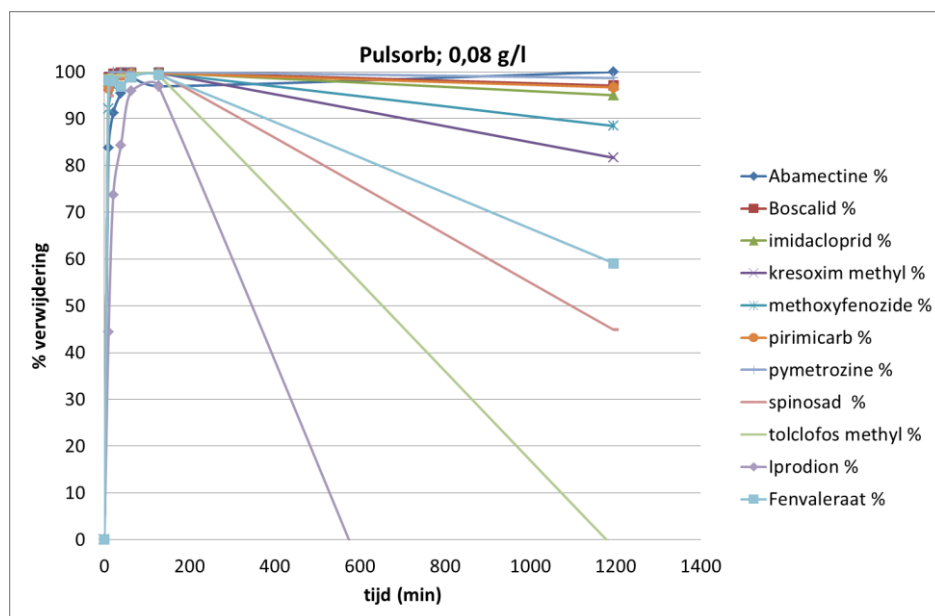


FIGUUR 4-4: ADSORPTIE VAN GBM AAN PULSORB WP235 ALS FUNCTIE VAN DE TIJD

Bij gebruik van Pulsorb wordt na 10 minuten is een cumulatieve verwijdering van alle gewasbeschermingsmiddelen van 93% bereikt bij deze dosering van poederkool en na 20 minuten van 97%. Wanneer gekeken wordt naar de individuele componenten is de

verwijdering van abamectine het traagst. Na 39 minuten is >95% verwijderd. Een contacttijd van 40 minuten zou dus voldoende moeten zijn om alle gewasbeschermingsmiddelen met >95% te verwijderen. De meetwaarden van iprodion lijken niet betrouwbaar wegens een onbetrouwbare meetwaarde op t=0 en worden buiten beschouwing gelaten. De doelwaarde van <2,5 µg/l wordt al na een paar minuten gehaald.

Na 2 uur lijkt evenwicht in adsorptie bereikt. Wanneer echter na 20 uur nogmaals de verwijdering wordt bepaald, zien we weer een toename van de concentraties gewasbeschermingsmiddelen (Figuur 4-5). Dit heeft waarschijnlijk te maken met verdringing van de microverontreinigingen door grotere componenten zoals humuszuren en andere organische componenten. De hypothese is dat deze trager de poriën in diffunderen en vervolgens de microverontreinigingen verdringen doordat de aanwezige concentratie een stuk hoger is of de binding sterker.



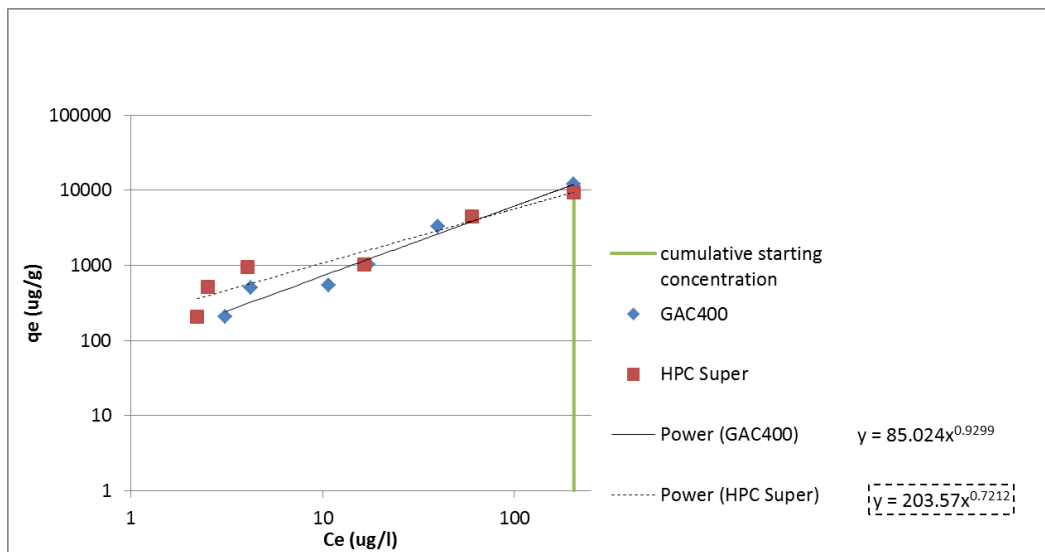
FIGUUR 4-5: VERWIJDERINGSRENDEMENT BIJ PULSORB WP235 BIJ LANGE CONTACTTIJD

4.3.2 Isothermen

Per stof en cumulatief kan een isotherm gemaakt worden bij evenwicht. Dit geeft aan wat de belading van het actieve kool is bij evenwicht. De Freundlich isotherm is gebruikt bij de berekeningen.

In standaard water is 204 µg/l totaal gewasbeschermingsmiddel aanwezig. Het doel is om een concentratie lager dan 10.2 µg/l te bereiken na behandeling. Per stof moet ook een verwijdering van >95% bereikt worden.

GAC400 en HPC Super 830.



FIGUUR 4-6: ADSORPTIE ISOTHERMEN VAN GAC400 EN HPC SUPER 830 GRANULAIR KOOL.

Om de hoeveelheid kool te berekenen die nodig is bij het gebruik van granulair kool in een kolom moet gekeken worden naar de belading bij de ingangconcentratie. Dit is omdat bij het lopen door de kolom, steeds een stukje kool maximaal beladen wordt, en het volgende stuk kool dan weer de oplossing ziet met daarin nog de maximale concentratie middelen. De belading van GAC400 bij een cumulatieve concentratie van 204 $\mu\text{g/l}$ is 11948 $\mu\text{g/g}$. Er is dan 16,2 g PAC400 per m^3 standaard water nodig om 95% gewasbeschermingsmiddelen te verwijderen.

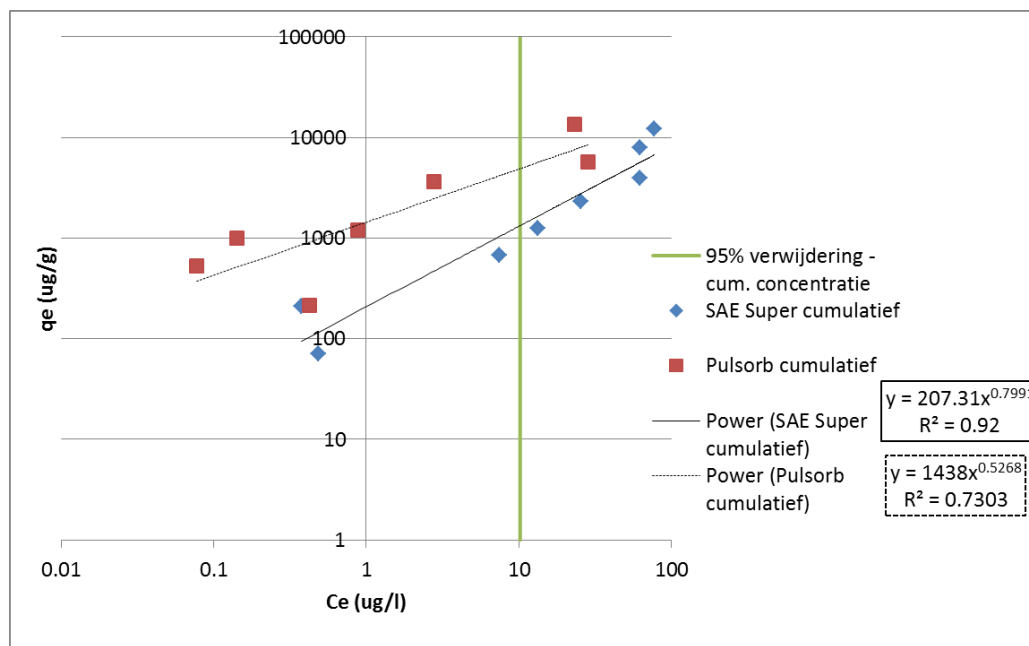
De belading van HPC Super is maximaal 9428 $\mu\text{g/g}$ en er is dan 20 g HPC Super per m^3 Standaard Water nodig om een verwijdering van 95% cumulatieve verwijdering te behalen.

Wanneer gekeken wordt naar de individuele componenten bij GAC400 dan adsorberen spinosad en abamectine het slechtst. De resultaten van spinosad lijken minder betrouwbaar (zie bijlage 2, $R^2 = 0,04$, 479 g/m^3 nodig) maar voor abamectine is 391 g/m^3 standaard water nodig om >95% verwijdering te bereiken. De regelgeving voor imidacloprid geeft aan dat 99,5% verwijderd moet worden. Hiervoor is 31,2 g/m^3 nodig.

Voor HPC Super 830 zien we dat spinosad en iprodion geen betrouwbare waarde geven (Bijlage 2, $R^2 = 0,08$ voor spinosad, $R^2 = 0,2$ voor iprodion) maar dat abamectine ook hier de slechtst adsorberende stof is. Er is 116 g/m^3 nodig om >95% verwijdering te bereiken. Om 99,5% imidacloprid te verwijderen is 43,1 g/m^3 nodig.

Wanneer de juiste hoeveelheid wordt genomen voor verwijdering van 95% abamectine, dan wordt ook voldaan aan de eis voor 99,5% verwijdering van imidacloprid, zowel bij GAC400 als bij HPC Super.

SAE Super en Pulsorb WP 235 (PAC)



FIGUUR 4-7: ADSORPTIE ISOTHERM VAN SAE SUPER EN PULSORB WP 235 - BEIDE POEDERKOLEN.

Om de dosering poederkool te berekenen moet gekeken worden naar de belading bij de te bereiken eindconcentratie, omdat er wordt uitgegaan dat de oplossing met het poederkool ideaal gemengd is, en de concentratie in de oplossing gelijk is aan de uitgaande oplossing. De kool komt dan dus in aanraking met een oplossing die een lage concentratie middelen bevat. Aan de hand van de belading bij deze concentratie kan benodigde hoeveelheid poederkool worden berekend. Bij SAE Super is bij een evenwichtsconcentratie van $10,2 \mu\text{g/l}$ de belading $1326 \mu\text{g/g}$. Bij een verwijdering van 95% van de gewasbeschermingsmiddelen is $146 \text{ gram SAE Super/m}^3$ standaard water nodig.

De stof waarbij de grootste hoeveelheid SAE Super nodig is om een verwijdering van 95% te bereiken is fenvaleraat. Wanneer 95% hiervan verwijderd moet worden, moet 255 g/m^3 standaard water worden toegevoegd. Tabel 4-4 geeft per stof aan hoeveel SAE Super nodig is om 95% verwijdering van ieder stof, en 99,5% verwijdering van imidacloprid te bereiken.

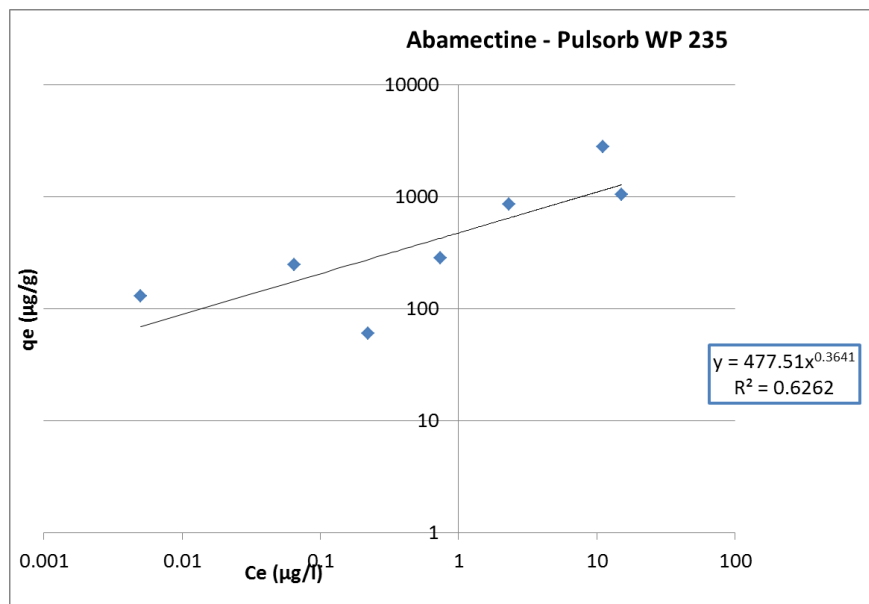
Bij een evenwichtsconcentratie van $10,2 \mu\text{g/l}$ is de belading van Pulsorb WP 235 $4887,5 \mu\text{g/g}$. Bij een verwijdering van 95% van de gewasbeschermingsmiddelen is $39,65 \text{ g/m}^3$ standaard water nodig.

Voor de individuele componenten kan de hoeveelheid enigszins verschillen. Om van alle stoffen een verwijdering van >95% te bereiken, moet gekeken worden naar welke stof het slechtst adsorbeert. Voor Pulsorb WP 235 is dat abamectine. Hiervoor moet $71,3 \text{ g/m}^3$ standaard water worden toegevoegd om een verwijdering van 95% te verkrijgen. Bij een lagere hoeveelheid kool (bijvoorbeeld 40 g/l) zal een hogere eindconcentratie bereikt worden dan gewenst. Tabel 4-5 geeft per stof aan hoeveel Pulsorb WP235 nodig is om 95% verwijdering van ieder stof, en 99,5% verwijdering van imidacloprid te bereiken.

Figuur 4-7 laat de adsorptie isotherm van beide poederkolen zien. De lijn van Pulsorb WP 235 ligt hoger dan van SAE super en dit geeft aan dat met Pulsowrb WP235 een hogere adsorptie capaciteit bereikt kan worden. De lijn van SAE Super is steiler. Een steile lijn geeft een hoge adsorptie bij hoge concentraties terwijl bij lagere concentraties de capaciteit

afneemt. Een meer horizontale lijn zoals bij Pulsorb WP 235, geeft een hogere adsorptie capaciteit over een breder bereik.

Per stof kan ook een adsorptie isotherm gemaakt worden, zoals adsorptie van abamectine aan Pulsorb WP235 (Figuur 4-8, voor overige isothermen zie bijlage 2).



FIGUUR 4-8: ADSORPTIE ISOTHERM VAN ABAMECTINE OP PULSORB WP 235

Standaard water heeft een concentratie van 50 µg/l abamectine. Bij 95% verwijdering mag dus maximaal een concentratie van 2,5 µg/l achterblijven. Dat betekent dat de belading dan 820 µg/g is.

TABEL 4-4: ADSORPTIE ISOTHERMEN VAN SAE SUPER PER STOF. STANDAARD FORMULE $q_e = K \cdot C_e^{1/n}$. Benodigd kool voor 95% verwijdering, *benodigde hoeveelheid voor verwijdering van 99,5% imidacloprid. R^2 geeft de mate van betrouwbaarheid van de isotherm weer tussen 0 en 1. $R^2=0$ zeer onbetrouwbaar, $R^2=1$ helemaal betrouwbaar.

	K	n	R^2	q_e µg/g	benodigd kool g/m ³
Abamectine	135,6	1,0	1,0	328,2	144,7
Boscalid	283,2	1,1	1,0	151,2	62,8
imidacloprid	30,9	1,0	0,8	5,9	645,0
					7226*
kresoxim methyl	229,2	0,9	0,8	51,8	91,7
methoxyfenozide	208,7	2,1	0,5	136,8	69,4
pirimicarb	161,8	1,1	0,9	19,2	99,1
pymetrozine	307,3	1,5	0,9	576,1	82,5
spinosad	210,0	0,9	0,9	98,8	96,2
tolclofos methyl	228,5	1,4	0,8	57,1	49,9
lprodion	116,3	2,5	0,8	190,5	249,4

Fenvaleraat	54,1	1,9	0,8	37,2	255,6
cumulatief	207,3	1,3	0,9	1326,1	146,1

TABEL 4-5: ADSORPTIE ISOTHERMEN VAN PULSORB WP235 PER STOF. STANDAARD FORMULE

$q_e = K \cdot C_e^{1/n}$. Benodigd kool voor 95% verwijdering, *benodigde hoeveelheid voor verwijdering van 99,5% imidacloprid. R^2 geeft de mate van betrouwbaarheid van de isotherm weer tussen 0 en 1. $R^2=0$ zeer onbetrouwbaar, $R^2=1$ helemaal betrouwbaar.

	K	n	R^2	qe µg/g	benodigd kool g/m ³
Abamectine	477,5	2,75	0,6	666,6	71,3
Boscalid	520,8	2,50	0,8	394,8	24,1
imidacloprid	387,9	2,20	0,9	186,7	20,4
				65,6*	60,7*
kresoxim methyl	129,7	4,48	0,6	95,2	49,9
methoxyfenozide	283,9	2,33	0,8	210,9	45,0
pirimicarb	220,6	2,25	0,8	79,2	24,0
pymetrozine	2592,4	4,19	0,8	3225,6	14,7
spinosad	202,7	2,11	0,8	145,9	65,1
tolclofos methyl	10619,4	0,75	0,1		
Iprodion	670,5	2,32	0,5	995,3	47,7
Fenvaleraat	121842,8	0,44	0,8	24764	0,4
cumulatief	1437,8	1,9		4886,9	39,6

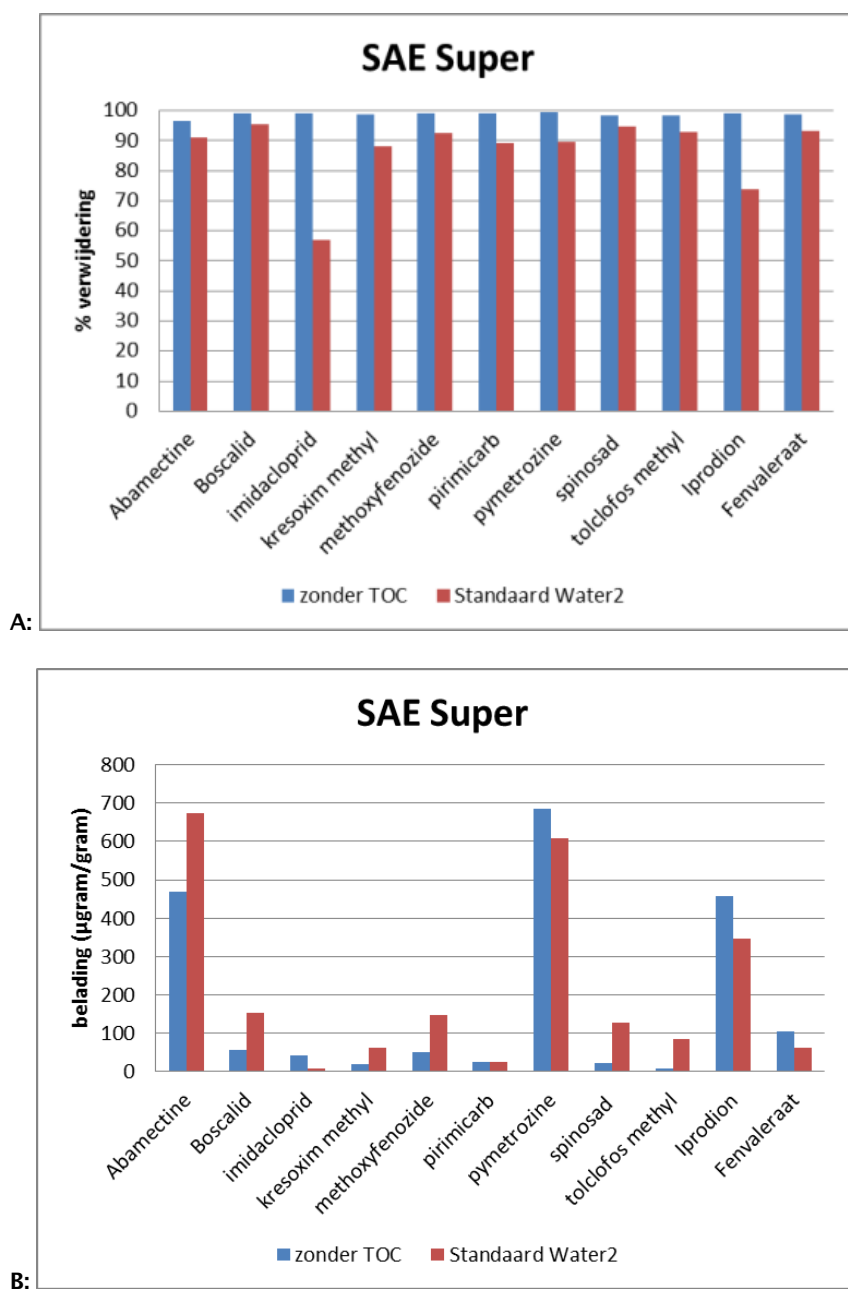
Wanneer 71,3 g/m³ Pulsorb WP235 gebruikt wordt bij een contacttijd van minimaal 39 minuten, worden alle werkzame stoffen voor >95% verwijderd. Om een verwijdering van 99,5% imidacloprid te bereiken is 60,7 g/m³ nodig. Wanneer dus 71,3 g/m³ wordt gebruikt, is worden alle benodigde verwijderingspercentages bereikt.

4.3.3 Effect humuszuren op actief kool adsorptie

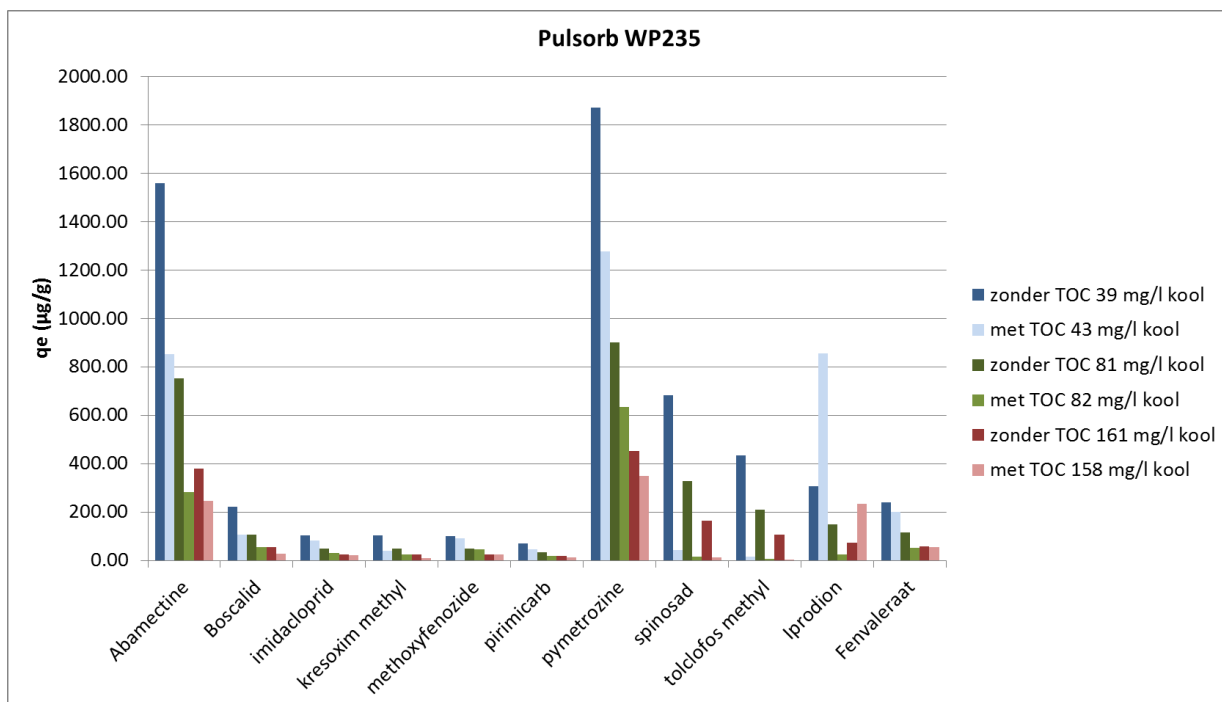
Standaard Water bestaat onder andere uit organische stof – weergegeven door humuszuren – en gewasbeschermingsmiddelen. Er zal competitie zijn voor adsorptieplaatsen op actief kool. Het effect van de humuszuren op de adsorptie van gewasbeschermingsmiddelen is getest door de evenwichtsconcentratie van de afzonderlijke gewasbeschermingsmiddelen na adsorptie te meten en deze te vergelijken met de evenwichtsconcentratie na adsorptie van standaard water.

Figuur 4-9 geeft de invloed aan van humuszuren (TOC) op de verwijdering en belading van SAE Super van de geteste middelen. Figuur 4-10 geeft de belading van Pulsorb WP235 met de geteste middelen in aan- en afwezigheid van humuszuren na 2 uur contacttijd bij verschillende hoeveelheden actief kool. Het effect van humuszuren op de adsorptie van de verschillende gewasbeschermingsmiddelen lijkt niet heel groot. Hoewel het percentage verwijdering over het algemeen iets groter lijkt wanneer er geen TOC (in de vorm van humuszuren) aanwezig is, zijn de beladingen niet groter. Dat komt doordat niet precies dezelfde hoeveelheden kool zijn gebruikt (80 mg/l SAE Super zonder humuszuren vs. 81 mg/l SAE Super met humuszuren) en doordat een andere batch standaard water is gebruikt waarbij ook de beginconcentraties net iets verschillend waren. De waarden liggen allemaal

erg dicht bij elkaar waardoor er geen uitspraak kan worden gedaan over het effect van humuszuren op de adsorptie. Dit geldt voor alle geteste koolsoorten.



FIGUUR 4-9: INVLOED VAN HUMUSZUREN (TOC) OP VERWIJDERING VAN GEWASBESCHERMINGSMIDDELEN.
 A: % VERWIJDERING, B: BELADING, ZONDER TOC: 80 mg/l SAE SUPER, MET TOC 81 mg/l SAE SUPER



FIGUUR 4-10: BELADING VAN PULSORB MET GEWASBESCHERMINGSMIDDELEN IN AAN- EN AFWEZIGHEID VAN HUMUSZUREN (TOC).

De verwijdering van abamectine door 43 mg/l Pulsorb WP 235 gedoseerd aan Standaard Water is na 2 uur 94%, verder was de verwijdering bij alle experimenten >99% voor zowel Standaard Water 2 als voor water zonder toegevoegd TOC. De mate van competitie is uit deze proef dus niet eenduidig af te leiden.

Hoewel de belading van het kool in aanwezigheid van humuszuren gemiddeld iets lager lijkt, is de verwijdering niet significant minder.

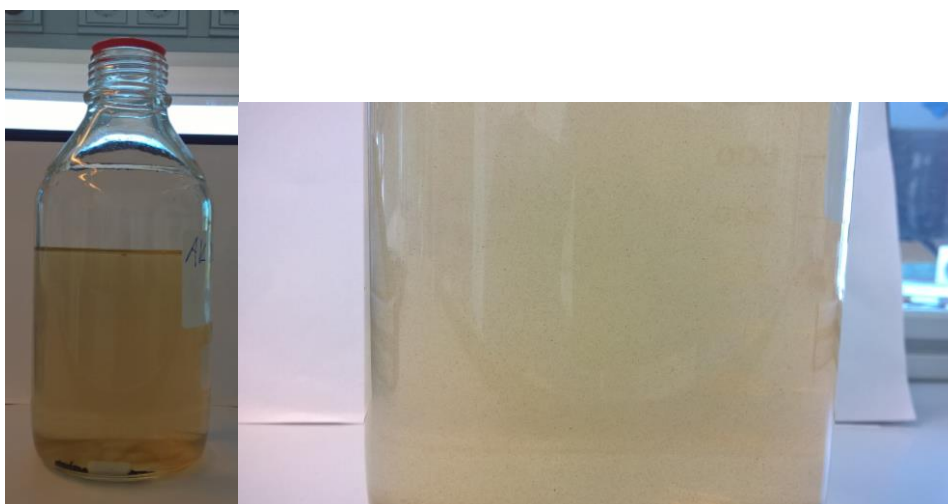
4.3.4 Speciatie

Om te kunnen beoordelen of de componenten in standaard water effect hebben op gewasbeschermingsmiddelen en dien ten gevolge op een verwijderingsmethode, zijn aanvullende experimenten gedaan. Experimenten zijn echter maar enkelvoudig uitgevoerd. De betrouwbaarheid van de resultaten is daarom niet zo hoog. De belangrijkste trends en conclusies kunnen echter wel worden waargenomen met deze experimenten.

Effect voorfiltratie: Wanneer de monsters worden gefiltreerd voordat ze worden toegevoegd aan het actief kool, wordt al een deel van het (niet opgeloste) TOC en niet-organisch materiaal verwijderd. Dit kan effect hebben op de belading/ verwijdering van GBM door het actieve kool. De experimenten laten echter nauwelijks een verschil in verwijdering zien. Bij Pulsorb WP 235 is ook zonder filtratie de verwijdering bij evenwicht al >95% van bijna alle individuele stoffen. Het filtreren resulteert zelfs in een iets lagere verwijdering (Tabel 4-6).

TABEL 4-6: EFFECT VAN VOORFILTRATIE OP VERWIJDERINGSPERCENTAGE

Verwijdering (%)	Abamectine	Boscalid	imidacloprid	kresoxim methyl	methoxyfenozide	pirimicarb	pymetozine	spinosad	tolclofos methyl	Iprodion	Fenvaleraat
zonder voorfiltratie	97	100	100	100	100	100	100	100	99	97	99
met voorfiltratie	92	99	81	95	95	95	93	89	98	99	98



FIGUUR 4-11: STANDAARD WATER MET GRANULAIR KOOL EN EEN DETAILWEERGAVE VAN STANDAARD WATER. HIERBIJ IS DUIDELIJK TE ZIEN DAT ER GESUSPENDEERDE DEELTJES AANWEZIG ZIJN IN HET WATER.

Effect pH op oplosbaarheid humuszuren: Het verhogen van de pH van standaard water van ~5 naar pH7 heeft nauwelijks effect op de verwijdering van GBM

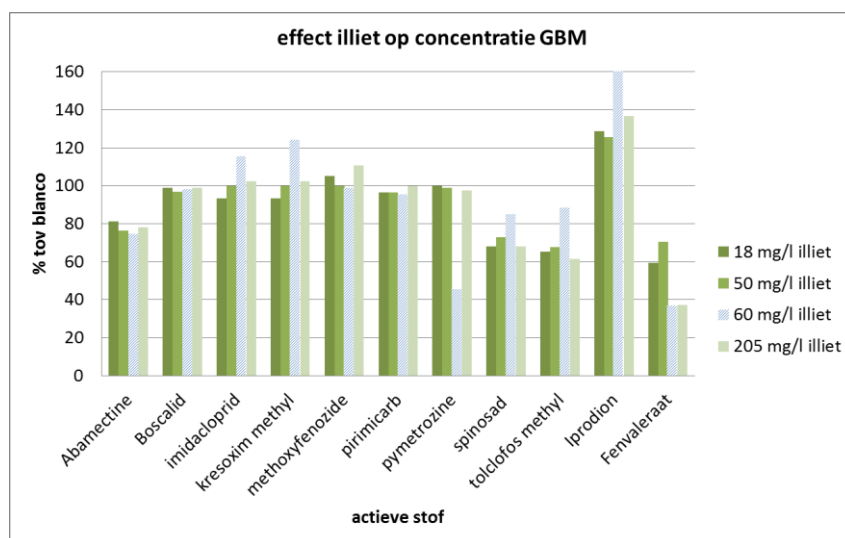
Effect illiet: Er is gekozen om illiet te gebruiken als component om zowel inorganische stoffen als bacteriën te vertegenwoordigen. De chemische formule van illiet is $(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$. Illiet is een kleisoort en kan daardoor van zichzelf ook (organische) stof adsorberen, en daarnaast kan het een interactie hebben met andere aanwezige stoffen zoals humuszuren om grotere colloïden te vormen. Het is ook een zwakke kationenwisselaar en kan op die manier ook interactie hebben met een aantal aanwezige nutriënten. De interactie met de gewasbeschermingsmiddelen zal op deze manier minimaal zijn gezien de logKow-waarde (een maat voor hydrofiliëit) van de gewasbeschermingsmiddelen, maar een aantal heeft een chloride-ion wat zou kunnen dissociëren en vervolgens kan het overgebleven ion associëren met illiet. Zowel voor het ontwerp van de pilot, als voor de beoordeling van de technologie met Standaard Water, is het van belang om de invloed van illiet op andere componenten in het Standaard Water te weten.

Figuur 4-12 laat de concentratie GBM zien in standaard water bij verschillende hoeveelheden gedoseerd illiet. Dit geeft dus de interactie weer tussen gewasbeschermingsmiddel en illiet. Bij deze proeven is geen actief kool aanwezig geweest. Spinosad, tolclofos methyl en fenvaleraat hebben bij aanwezigheid van illiet een lagere concentratie dan wanneer dit niet

aanwezig is. Illiet fungeert in Standaard Water II waarschijnlijk als adsorbens voor deze stoffen. De afname lijkt echter niet evenredig met de concentratie aanwezig illiet. De metingen met 60 mg/l illiet zijn gedaan met een andere batch standaard water en gemeten op een ander moment. Dit kan een verklaring zijn waarom deze gearceerde grafiek afwijkt van de andere grafieken. Het is echter niet logisch dat 50 mg/l illiet steeds een hogere concentratie GBM geeft, terwijl er wel adsorptie aan illiet zou optreden.

De concentratie iprodion lijkt toe te nemen in aanwezigheid van illiet. De concentratie in de blanco (6,3 µg/l voor 18, 50 en 205 mg/l illiet; 0,44 µg/l voor 60 mg/l illiet) is echter veel lager dan de doelconcentratie van standaard water (50 µg/l). Dit kan komen door een weegfout bij bereiden van het Standaard Water, of doordat iprodion lastig te meten is. De betrouwbaarheid van deze meting lijkt dus laag.

De concentraties van de andere stoffen zijn niet significant afgenomen ten opzichte van water waaraan geen illiet was toegevoegd. Illiet heeft dus geen grote invloed op het merendeel van de aanwezige gewasbeschermingsmiddelen.



FIGUUR 4-12: EFFECT VAN ILLIET OP DE CONCENTRATIE GEWASBESCHERMINGSMIDDELEN IN STANDAARD WATER

Effect TOC: Het Standaard Water bestaat onder andere uit een toevoeging van humuszuren als representatieve (verzameling van) stof(fen) voor de aanwezige organische componenten (TOC) in spui.

De TOC concentratie in monsters waaraan geen humuszuren zijn toegevoegd, bedraagt 4,08 mg/l (n=5; st.dev=2.4 mg/l). Dit TOC is afkomstig uit de gewasbeschermingsmiddelen zelf. Dit komt deels door de concentratie actieve stof (0,2 mg/l actieve stof, ~55 % TOC), en deels door de overige (vul)middelen die in het gewasbeschermingsmiddel aanwezig zijn.

De TOC concentratie van standaard water, waaraan wel 10 mg/l humuszuren zijn toegevoegd, is 9,2 mg/l (n=3; st.dev=0,43 mg/l). De toename in TOC is geen 10 mg maar ongeveer de helft. Dit komt doordat humuszuren voor maar 50-70% uit TOC bestaan, en daarnaast doordat een deel van de humuszuren niet in oplossing komt. Er is een duidelijke troebeling aanwezig in standaard water nadat humuszuur is toegevoegd.

TOC kan de gewasbeschermingsmiddelen beïnvloeden door bijvoorbeeld colloïden te vormen. De aanwezigheid van de humuszuren heeft echter weinig invloed op de concentratie van gewasbeschermingsmiddelen ten opzichte van water waaraan dit niet is toegevoegd (Tabel 4-7). Van fenvaleraat neemt de concentratie wel significant af (47%), van 4 andere componenten neemt de concentratie lichtelijk af en van 4 andere is de verandering verwaarloosbaar. De meting van iprodion liet een 241% toename zien van de concentratie. Doordat de metingen maar enkelvoudig zijn uitgevoerd, lijkt dit een foute meting te zijn. Een toename is namelijk niet mogelijk gezien de opzet van het experiment.

TABEL 4-7: INVLOED VAN HUMUSZUREN OP BESCHIKBAARHEID GBM

	GBM concentratie in demi water	GBM concentratie na toevoeging humuszuren	Absoluut verschil	Relatief verschil
	µg/l	µg/l	µg/l	%
Abamectine	55	40	15	27%
Boscalid	5.7	5.2	0.5	9%
imidacloprid	3.26	3.2	0.06	2%
kresoxim methyl	2.5	2.4	0.1	4%
methoxyfenozide	8.9	9.3	0.4	4%
pirimicarb	2.2	2.4	0.2	9%
pymetrozine	66	59	7	11%
spinosad	9.3	6.9	2.4	26%
tolclofos methyl	8.7	7.3	1.4	16%
Iprodion	0.44	1.5	1.06	241%
Fenvaleraat	5.7	3	2.7	47%

Effect nutriënten: Standaard Water II bevat een groot aantal nutriënten. Deze zouten lossen op en vormen daarmee geladen ionen. Daarnaast hebben ze een invloed op de pH. Het toevoegen van nutriënten aan demiwater met gewasbeschermingsmiddelen heeft op 4 GBMs geen significante invloed (<10% verschil). Van 6 componenten is de gemeten concentratie echter veel groter (>30% verschil) en van 1 is de concentratie enigszins hoger (10-30% verschil). (Tabel 4-8) Het kan zijn dat de aanwezige ionen of de lagere pH (pH~5,5 in aanwezigheid van nutriënten t.o.v. pH7 in demiwater) de gewasbeschermingsmiddelen beter meetbaar maken of beter beschikbaar/ oplosbaar. Een herhaling van dit experiment is nodig om de resultaten beter te kunnen beoordelen.

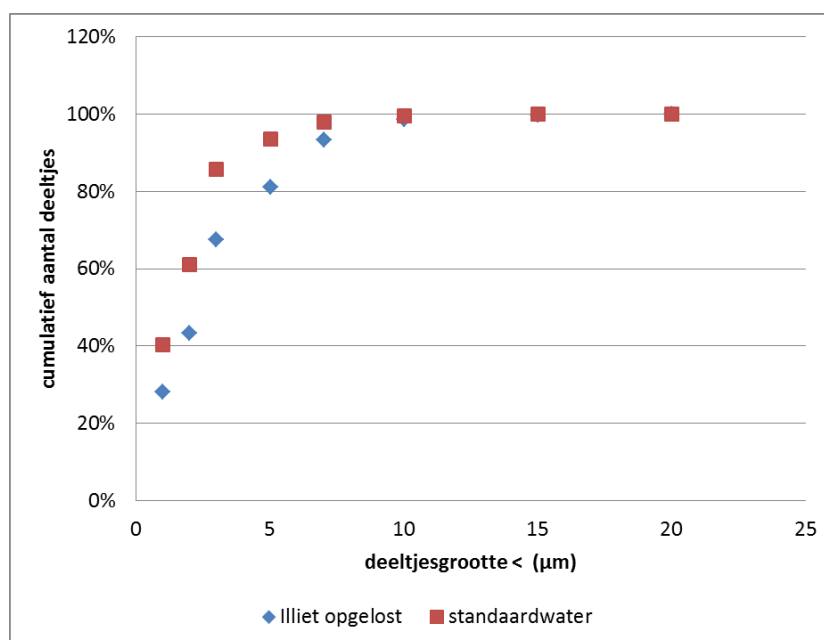
TABEL 4-8: INVLOED VAN NUTRIËNTEN OP DE BESCHIKBAARHEID VAN GBM

	GBM concentratie in demi water	GBM concentratie na toevoeging humuszuren	Absoluut verschil	Relatief verschil
	µg/l	µg/l	µg/l	%
Abamectine	55	53	2	4%
Boscalid	5.7	9.8	4.1	72%

imidacloprid	3.26	3.5	0.24	7%
kresoxim methyl	2.5	4.9	2.4	96%
methoxyfenozide	8.9	12	3.1	35%
pirimicarb	2.2	2.1	0.1	5%
pymetrozine	66	60	6	9%
spinosad	9.3	14	4.7	51%
tolclofos methyl	8.7	15	6.3	72%
Iprodion	0.44	4.3	3.86	877%
Fenvaleraat	5.7	6.8	1.1	19%

4.3.5 Deeltjesgrootte meting:

Figuur 4-13 geeft de cumulatieve deeltjesgrootte verdeling aan van illiet gesuspenseerd in water en van Standaard Water II. Bij de suspensie van alleen illiet in water is 28% van de deeltjes kleiner dan 1 μm . Bij Standaard Water is dat 40%. Er is te zien dat de grootte van de deeltjes niet toeneemt in standaard water ten opzichte van illiet. Dit geeft aan dat de onopgeloste humuszuren en zouten vooral relatief klein zijn. De interactie tussen illiet en de overige componenten in standaard water levert ook geen (grote) colloïden op.



FIGUUR 4-13: DEELTJESGROOTTE VERDELING VAN ILLIET GESUSPENSEERD IN WATER EN VAN STANDAARD WATER 2.

4.3.6 Poederkool doseren/ modelleren op grote schaal

Bij gebruik van Pulsorb WP 235 is er al bij 0,043 g/l poederkool een evenwichtsconcentratie bereikt waarbij er voor 10 stoffen een verwijdering van >95% plaatsvindt. Bij 0,08 g/l wordt voor alle stoffen een verwijdering van >95% bereikt bij evenwicht. Deze evenwichtsconcentratie wordt al na zo'n 40 minuten bereikt.

Om een beeld te krijgen van wat dit betekent voor een tuinder is voor vier voorbeeldbedrijven een berekening gemaakt van het kool gebruik. Hierbij is gerekend met een cumulatieve verwijdering van 95% en een contacttijd van 2 uur. Daarbij is gerekend met

een benodigde hoeveelheid Pulsorb van 39,7 mg/l en van SAE Super van 146 mg/l. In de praktijk zal een contacttijd van 40 minuten al voldoende zijn om de maximale adsorptie te bereiken.

TABEL 4-9: KOOLVERBRUIK PER JAAR VOOR VIER VOORBEELDBEDRIJVEN (GROOT EN KLEIN, VEEL EN WEINIG SPIJWATER) BIJ TOTALE AFNAME VAN 95% BEWASBESCHERMINGSMIDDELEN

Voorbeeldbedrijf #	1	2	3	4
Areaal (ha)	5	5	30	30
Lozingswater (m ³ /ha/jaar)	500	1250	500	1250
SAE Super (kg/jaar)	365	913	2192	5480
Pulsorb WP 235 (kg/jaar)	99	248	595	1487

Wanneer wordt uitgegaan van de minst adsorberende stof moet voor Pulsorb 57.9 mg/l en van SEA Super 255 mg/l gedoseerd worden. Dan zijn de volgende hoeveelheden nodig.

TABEL 4-10: KOOLVERBRUIK PER JAAR VOOR VIER VOORBEELDBEDRIJVEN (GROOT EN KLEIN, VEEL EN WEINIG SPIJWATER) UITGAANDE VAN 95% VERWIJDERING VAN ALLE INDIVIDUELE MIDDELEN EN 99.5% VAN IMIDACLOPRID

Voorbeeldbedrijf #	1	2	3	4
Areaal (ha)	5	5	30	30
Lozingswater (m ³ /ha/jaar)	500	1250	500	1250
SAE Super (kg/jaar)	638	1594	3825	9563
Pulsorb WP 235 (kg/jaar)	145	362	869	2171

4.4 Keuze voor type kool

Technieken die een tuinder kan gebruiken, kunnen beoordeeld worden op de toepasbaarheid van de technieken in de glastuinbouw middels een aantal criteria zoals al zijn opgesteld in een eerder project ((Ruijven, Os et al. 2013)

- veiligheid,
- ontstaan van reststromen en afbraakproducten,
- gebruiksgemak voor de teler,
- ruimtegebruik op het teeltbedrijf,
- storingsgevoeligheid,
- gebruik van chemicaliën,
- hoeveelheid onderhoud.

Bij tuinders zou zowel een kolom met granulair kool, als wel poederkool dosering geschikt kunnen zijn. Enkele eigenschappen van de twee processen zijn hieronder uitgewerkt:

GAC versus PAC

Allereerst volgen hieronder globaal de verschillen tussen een systeem met granulaire kool (GAC) en poederkool (PAC):

	GAC	PAC
--	-----	-----

Type kool	Granulair (korrel)	Poederkool
Type proces	Kolom. Terugspoeling is aan te raden, om verstoppingen op te heffen. Verstopping wordt veroorzaakt door deeltjes (mechanische verstopping) of biofilm vorming.	Dosering + contactor + nabehandeling
Procesconfiguratie	▪ Buffer – voorfiltratie – GAC1 – GAC2 ▪ GAC1-GAC2 te bedienen als pseudo-moving bed. ▪ Tevens spoelwateropvang / spoelwaterbehandeling nodig	Buffer – PAC doseersysteem – contactor – nafiltratie Tevens PAC opslagsysteem en PAC afvoersysteem nodig
Voorbehandeling	▪ Sterke voorkeur, aanbevolen. ▪ Gebruikelijk bij TSS > 5 mg/L ▪ Proces: Snelle zandfiltratie (typisch 5 – 10 m/h), langzame zandfiltratie (typisch 0,1 m/uur), doekfilter of meer geavanceerd (bv Galileo L systeem, o.b.v. ringfilters). ▪ Eventueel 1e kool GAC kolom als voorfilter in geval van pseudo moving bed principe.	Niet nodig, mag wel
Nabehandeling	Niet	JA, zandfiltratie of UF of doekfilter (geen spoelwater)
Beladingsefficiëntie	▪ Iets hoger dan PAC ▪ Volledige belading niet mogelijk vanwege doorslag/desorptie	• Laag (ca 0,1%) door lage contacttijd bij conventionele systemen • Bij een tuinder kan een langere contacttijd worden aangehouden, waarbij een verwijdering van >95% kan worden bereikt.
doorslag	Doorslag is een risico. Tijdig kool vervangen. Pseudo moving bed operatie geeft speling hierin.	Poederkool is altijd vers. Dosering / contacttijd vergroten indien verwijdering niet gehaald wordt
Praktisch	Robuust ▪ Vervangen filtercassette als doorslag optreedt	▪ Trilzeef in doseersysteem om brugvorming te voorkomen ▪ Bijvullen van de voorraadsilo ▪ Juiste dosering Eenvoudig ontwerp te maken voor toepassing van kleine hoeveelheden

		batchgewijs bij telers.
Afval / rest	- Kool onder bepaalde omstandigheden regenererbaar (tot. volume) - GAC kolom of SF voorbehandeling dient teruggespoeld te worden, wat spoelwater genereert (typisch 2 – 5% van behandeld volume, per filter). Kwaliteit van dit spoelwater is nog onbekend. Er zou GMB geadsorbeerd kunnen worden aan deeltjes, uit speciatie proef illiet lijken 2 middelen geadsorbeerd te worden (op basis van 1 experiment). Nabehandeling kan bezinking zijn, afvoer van bovenwater naar riool/opp. water.	Poederkool dient afgevoerd te worden, als chemisch afval.
Continuïteit	Continue bedrijfsvoering heeft de voorkeur. Mogelijkheid om GAC kolom langer “weg te zetten” (waarschijnlijk gedraind) dient nagevraagd te worden. Andere optie is recirculeren met schoon water, maar hierbij is ook de vraag of je de biologie in het AKF in conditie houdt.	Dit systeem lijkt geschikter voor tuinders met een incidentele lozing (vanuit het oogpunt van procestechnologie, niet vanuit praktijk/aandacht/handling).
Kosten	CAPEX : ~ Kosten van een dergelijk kleinschalig systeem zijn nog niet bekend.	CAPEX : + (inschatting hoger dan GAC) Kosten van een dergelijk kleinschalig systeem zijn nog niet bekend.
Veiligheid	Veilig systeem, geen gebruik van chemicaliën door tuinder	Poederkool kan stuiven. Ontwerp van doseersysteem moet zo gemaakt worden dat dat minimaal gebeurt.
ontstaan van reststromen en afbraakproducten	Wanneer het koolbed beladen is, kan het verwijderd worden en misschien geregenereerd. De GBMs komen niet in het milieu.	Het PAC moet afgevoerd worden als chemisch afval.
gebruiksgemak voor de teler	Gemakkelijk in gebruik	Gemakkelijk in gebruik
ruimtegebruik op het teeltbedrijf	2 (of bij voorkeur 3) bedden nodig om het als pseudo-moving bed te bedrijven.	Contactator nodig. Misschien kan dit in de vuilwaterbuffer. Anders extra ruimte nodig.

storingsgevoeligheid	Kans op verstopping wanneer voorbehandeling onvoldoende is.	minimaal
gebruik van chemicaliën	nee	nee
hoeveelheid onderhoud	Koolbed moet vervangen worden, voorbehandeling moet goed onderhouden worden	minimaal

Aanvullende opmerkingen GAC:

- Pseudo-moving bed: kolom die voorop staat vangt de bulk af (bv TOC), het tweede filter werkt als polishing filter. Als het eerste filter verzadigd is, wordt deze vervangen. In dat geval wordt het tweede filter voorop geschakeld en wordt een nieuw filter met verse kool nageschakeld. Dit principe leidt tot een efficiënte belading. Twee filters in serie geeft ook de mogelijkheid om onderhoud uit te voeren, en leidt tot back-up capaciteit. In totaal zijn dan drie systemen nodig waarvan twee steeds werkzaam zijn.
- Buffer aan de voorkant is voordelig omdat dit flexibiliteit geeft in de zuivering, en de zuivering kan kleiner gedimensioneerd worden (je hoeft niet de piekbelasting te kunnen behandelen). Tevens geeft het speling in de zuivering, ruimte om onderhoud te kunnen uitvoeren.
- In het overleg dd 16-jan ontstond discussie over handling bij AKF vs AOP, en zorg over noodzakelijk monitoring doorbraak bij AKF. Bij AKF is terugspoelen noodzakelijk, wellicht drainen, en na verloop van tijd afvoer/regeneratie. Als de AKF techniek gecertificeerd is, dan zou monitoring van de doorbraak / effluent kwaliteit beperkt kunnen blijven. Bij AOP is ook controle nodig van het lampvermogen, de lampleeftijd, onderhoud en regeling van het H₂O₂ systeem, en dient H₂O₂ bijgevuld te worden, en is sprake van lampvervanging.

Aanvullende opmerkingen PAC:

- Uit de labexperimenten blijkt dat bij belading in evenwicht (wat je in de praktijk niet altijd bereikt) bij 95% verwijdering de volgende beladingen:
GAC: GAC400= 737 µg/g en HPC Super= 1086 µg/g
en voor PAC: SAE Super= 1326 µg/g en Pulsorb = 4887.5 µg/g
Hieruit blijkt dat PAC een hogere belading heeft dan GAC (bij betreffende contacttijden en doseringen) en daardoor de benodigde hoeveelheid per jaar minder zal zijn.
- PAC staat bekend om relatief veel handling (doseerunit, trilzeef e.d.), wat risico's voor de robuustheid met zich meebrengt. Er zijn echter mogelijkheden om dit voor een tuinbouwtoepassing eenvoudiger en robuuster uit te voeren.

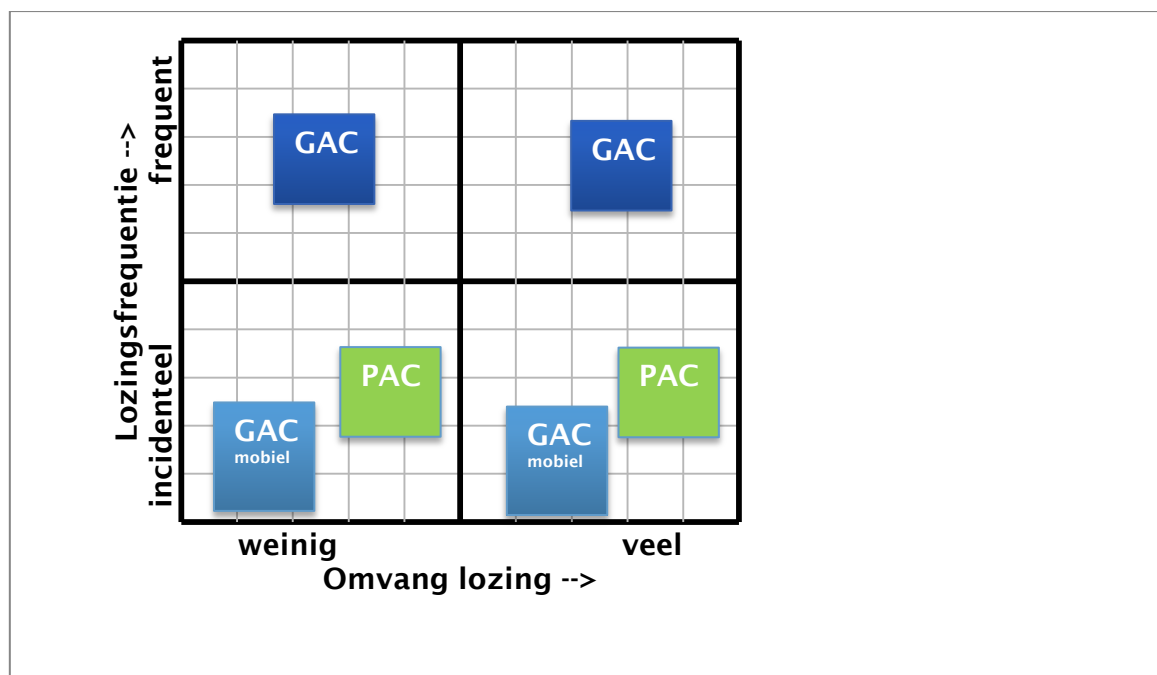
Discussie keuzes pilot installatie

Discussie over type systeem

Een belangrijk verschil tussen de twee typen filters is het belang van continue belasting met afvalwater. De continuïteit van de aanvoer van afvalwater verschilt per bedrijf. Bedrijf 1 kan wekelijks kleine hoeveelheden van bijvoorbeeld filterspoelwater lozen, terwijl bedrijf 2 twee keer per jaar het drainwater wil ververset. Bij frequent lozen van kleine hoeveelheden is een relatief kleine buffertank nodig om te komen tot een continue belasting van een actief koolfilter. Bij incidenteel lozen van kleine of grote hoeveelheden is een (zeer) grote buffertank nodig om de hoeveelheid te kunnen spreiden over het jaar, zodat een installatie met een kleine capaciteit kan worden geïnstalleerd.

Bovenstaande zorgt voor een verdeling van teeltbedrijven in twee groepen: bedrijven die frequent kleinere of grotere hoeveelheden lozen en bedrijven die incidenteel lozen. Deze tweedeling gaat op voor zowel kleine als grote bedrijven, belangrijk is de omvang van de lozing. Voor kleine bedrijven zal het economische omslagpunt van PAC naar GAC of van GAC-mobiel naar PAC wel anders liggen dan voor grote bedrijven.

In onderstaande Figuur is deze tweedeling weergegeven, met daarbij de meest logische keuze voor een actief koolstof systeem voor de verschillende situaties.



PAC

Voor bedrijven die incidenteel lozen lijkt PAC het meest interessant. GAC ligt minder voor de hand, o.a. omdat het creëren van een continue waterstroom om grote opslagsilo's vraagt. Er kan een simpeler systeemontwerp gemaakt worden voor PAC, waardoor dit een interessanter concept wordt voor deze bedrijven. Er wordt hierbij gedacht aan een buffertank die tevens als contactor fungeert, waarbij de teler zelf zakken actief koolstof in de buffer leegt en een menger zorgt voor goed contact tussen het actief koolstof en de GBM. Er zal ook een oplossing voor stuiven van PAC gevonden moeten worden bij toediening. Hierdoor is geen duur systeem nodig voor toevoegen actief koolstof, wel een roersysteem op buffertank en nafiltratie (plus afvoer van beladen PAC).

GAC mobiel

Voor bedrijven die (zeer) weinig lozen kan een mobiele oplossing met GAC een goede oplossing zijn. Een centrale partij zorgt voor monitoring en tijdige vervanging van het actief koolstof. Koolstof kan bij voldoende grote hoeveelheid ook geregenereerd worden door de centrale partij.

GAC

Voor bedrijven die regelmatig lozen is GAC een goede oplossing indien gecombineerd met een buffersilo (wat overigens ook voor PAC en GAC-mobiel geldt).

NB. Voor (grote) collectieven zijn beide systemen een goede optie. Bij afvalwaterzuiveringen waar al aan slibverwerking wordt gedaan, kunnen relatief eenvoudig gebruik maken van PAC, al moet daar wel rekening gehouden worden met potentiële desorptie van GBM in de slibfase. Parallel schakelen van GAC-kolommen geeft ook mogelijkheden om een continue bedrijfsvoering te realiseren.

5 Voor- en nabehandeling

5.1 Keuze voor technologie

Wanneer wordt gekozen om actief koolfiltratie middels kolomfiltratie met granulair actief kool uit te voeren, zal een voorbehandeling nodig zijn verstopping van de kolom te voorkomen. Deze voorbehandeling zal voornamelijk gericht zijn op het verwijderen van gesuspendeerd materiaal. Bij een aantal technieken zal echter ook al een deel van het TOC verwijderd worden.

Mogelijk geschikte methodes voor GAC:

- Zandbed
- Ultrafiltratie of microfiltratie
- Kaarsenfilter

Wanneer wordt gekozen voor verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen met poederkool, zal deze afgefilterd moeten worden voordat het gezuiverde water kan worden gespuid.

Mogelijk geschikte methodes voor nabehandeling van PAC

- Ultrafiltratie
- Zandbed
- Kaarsenfilter
- Doekfiltratie
- Lamellenseparator

Om de afscheiding te verbeteren kan er gekozen worden voor flocculatie waarna vervolgens een filtratie plaatsvindt. De pilottesten hebben uitgewezen welke methode het best geschikt is voor verwijdering van de gebruikte poederkoolsoorten. Voor de pilottesten is gekozen voor ultrafiltratie of een doekfilter. Daarnaast zijn nog testen gedaan met flocculatie van poederkool met een lamellaseparator, zonder dat gewasbeschermingsmiddelen aanwezig waren. (zie rapport Ruijven et al. 2018)

6 Discussie

6.1 Betrouwbaarheid van de resultaten

Alle proeven zijn enkelvoudig uitgevoerd. Door het enkelvoudig uitvoeren van een proef kan een afwijkende waarde van de trend komen door een onnauwkeurige meting, of door een afwijking in de uitvoering, of door inderdaad een afwijkende waarde.

De proeven zijn voor een groot deel uitgevoerd bij een hoog verwijderingspercentage. Hierdoor komt de overgebleven concentratie van de stof vaak onder de detectiegrens. Bij het berekenen van de isotherm kunnen dan minder datapunten gebruikt worden. De punten bij een hogere dosering kool waarbij de waarde onder detectiegrens ligt, worden niet meegenomen in de berekening omdat deze niet verzadigd zijn. Doordat minder datapunten worden meegenomen, kan dit een minder betrouwbare isotherm opleveren.

Uit gesprekken met verschillende personen is gebleken dat het lastig is om gewasbeschermingsmiddelen betrouwbaar te kunnen meten. De gevonden waarde is niet altijd in lijn met de verwachting. Er is door het analyselaboratorium aangegeven dat de gegeven waardes maar een betrouwbaarheid hebben van 50%. Dit maakt het berekenen van een isotherm erg onbetrouwbaar.

Doordat steeds per experiment zes meetpunten zijn genomen en iedere proef is uitgevoerd in een apart bekglas met een hoeveelheid verse kool, is een afwijkende waarde wel te vinden als een afwijking en is het geen systematische fout. Doordat het 6 meetpunten zijn, kunnen gevonden trends wel als betrouwbaar worden gezien, ondanks boven genoemde bezwaren.

6.2 Effect van temperatuur

Adsorptie is een temperatuur afhankelijk proces. De temperatuurafhankelijkheid van (snelle) adsorptie kan worden beschreven met de Arrhenius vergelijking:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E^*}{RT}}$$

Waarin E^* de activatie energie voor adsorptie is (kJ/mol), A een constante en k de snelheid van adsorptie/desorptie. De experimenten zijn gedaan bij 12°C. Dit is verondersteld een gemiddelde temperatuur in Nederland te zijn. Een tuinder zal echter zowel in de winter als in de zomer aan de eis van 95% verwijdering moeten voldoen. De adsorptie enthalpie van organische microverontreinigingen ligt tussen de 0 en 50 kJ/mol (gemiddeld 18 kJ/mol) wat leidt tot een positieve correlatie met temperatuur, oftewel adsorptie is sneller bij een hogere temperatuur (ten Hulscher and Cornelissen 1996).

Wanneer de adsorptiesnelheid k wordt vergeleken voor verschillende temperaturen bij $A=1$ en $E=18$ kJ/mol dan worden de volgende waardes berekend:

T	k
°C	
0	0.00036
12	0.000502

30	0.000789
----	----------

Wanneer de temperatuur toeneemt van 0 naar 20 °C zal de adsorptiesnelheid toenemen met een factor 2. Dit betekent dat de contacttijd verkort kan worden voor het bereiken van evenwicht. De belading wordt echter niet beïnvloed. Eenzelfde hoeveelheid actief kool is nodig voor het verwijderen van de gewenste hoeveelheid GBMs.

7 Conclusie

Vanaf 1 januari 2018 is een generieke zuiveringsplicht van kracht en moeten alle telers zuivering toepassen op al het lozingswater uit de teelt voor de verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen. Zuiveringsinstallaties moeten een minimaal zuiveringsrendement hebben van 95% per stof, vastgesteld op basis van Standaard Water³. Voor Imidacloprid wordt via het etiket 99,5% emissiereductie geëist.

Het gebruik van actief kool is een effectieve methode voor de verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen uit standaard water waarbij geen afbraakproducten ontstaan. Het is daarmee een aantrekkelijk alternatief voor de huidige, door de BZG goedgekeurde technieken. Zowel granulair kool als poederkool kunnen worden ingezet. Voor granulair kool kan 116 g HPC Super/m³ standaard water gedoseerd worden voor de verwijdering van 95% GBMs en 99,5% imidacloprid. Voor poederkool kan bij een contacttijd van 40 minuten 71,3 g Pulsorb WP235/m³ standaard water worden gedoseerd voor de verwijdering van 95% GBMs en 99,5% imidacloprid. Andere geteste koolsoorten (GAC400 en SAE Super) kunnen ook worden gebruikt. Hoewel zij een lagere adsorptiecapaciteit hebben, wat resulteert in een hoger gebruik, is de benodigde contacttijd bij SAE Super lager dan bij Pulsorb WP235. Dit kan een voordeel zijn wanneer contacttijd een limiterende factor is voor toepassing.

De betrouwbaarheid van de gemaakte adsorptie-isothermen was laag. Deze kan vergroot worden door het meervoudig uitvoeren van de experimenten en de adsorptie-isotherm uit te breiden met experimenten bij lagere dosering actief kool, waardoor meer datapunten bij een concentratie boven de detectielimiet gevonden worden. De ordegrrootte van de berekende benodigde hoeveelheid kan echter wel worden vastgesteld.

Standaard Water wordt gezien als representatief voor afvalwater in de glastuinbouw. De matrix lijkt geen significante invloed te hebben op de gemeten concentraties GBMs in het standaard water, noch op de adsorptie capaciteit van het actieve kool.

Gezien de trend van minder volume en minder frequent lozen van afvalwater is de ontwikkeling van poeder actief kool voor toepassing in de tuinbouw interessant. Hier is ook een pilot mee gedaan (resultaten staan beschreven in rapport Ruijven et al. 20018).

³ Dit water wordt gebruikt om op een gestandaardiseerde en reproduceerbare manier technologieën te beoordelen en heeft daarom een vastgestelde samenstelling

8 Literatuurlijst

. "Wikipedia - illite " Retrieved 23-9-2016, 2016, from <https://en.wikipedia.org/wiki/Illite>.

Ridder, D. J. d. (2012). Adsorption of organic micropollutants onto activated carbon and zeolites. PhD, Technical University Delft.

Ruijven, J. v., E. Beerling, E. v. Os and M. v. d. Staaij (2014). Evaluatie zuiveringstechniek voor verwijdering gewasbeschermingsmiddelen II, WUR.

Ruijven, J. v., E. v. Os, C. Blok and E. Beerling (2016). Standaard Water voor toetsing zuiveringstechnologie voor de glastuinbouw,.

Ruijven, J. v., E. v. Os, M. v. d. Staaij and E. Beerling (2013). Evaluatie zuiveringstechniek voor verwijdering gewasbeschermingsmiddelen uit lozingswater glastuinbouw.

J. van Ruijven, M. van der Staaij, B. Eveleens-Clark, E. Beerling, N. Koeman, L. Palmen, (2018) Actieve kool voor verwijdering gewasbeschermingsmiddelen uit glastuinbouw lozingswater.

ten Hulscher, T. E. M. and G. Cornelissen (1996). "Effect of temperature on sorption equilibrium and sorption kinetics of organic micropollutants - a review." Chemosphere 32(4): 609-626.

Vries, D., R. Hofman-Caris and J. Post (2012). Stuurparameters Actieve kool.

Bijlage I Standaard Water 2

Standaard Water voor toetsing zuiveringsinstallaties voor de glastuinbouw (Ruijven, Os et al. 2016)

Het water gebruikt in de beschreven experimenten is 'standaard water' zoals beschreven in (Ruijven, Os et al. 2016). De samenstelling is als volgt:

Nutriënten:

TABEL 8-1: SAMENSTELLING STANDAARD WATER WAT BETREFT NUTRIËNTEN EN SPORENELEMENTEN

Bepaling	Eenheid	Streef cijfer	Grens- waarden	Bepaling	Eenheid	Streef cijfer	Grens- waarden
EC	mS/cm	3,0	2,5 – 3,5	Fe (DTPA)	μmol/l	37,5	30 – 45
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	4 – 8	Cu	μmol/l	2	0,5 – 3,5
Ca	mmol/l	8,0	5 – 8	Mo	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	4 – 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				

Voor het Standaard Water wordt uitgegaan van een TOC van 10 mg/L; deze organische vervuiling bestaat uit fulvo- en humuszuren. Daarnaast wordt een minerale verontreiniging in de vorm van witte illiet klei toegevoegd.

TABEL 8-2: SAMENSTELLING STANDAARD WATER WAT BETREFT VERONTREINIGINGEN;

Vervuiling	Gekozen product	Concentratie	Vorm
mineraal	Illiet	6 mg/L	Gedroogd poeder
organisch	Fulvo en Humuszuren (Leonardiet)	10 mg/L	Gedroogd granulaat

Gewasbeschermingsmiddelen

TABEL 8-3: GESELECTEERDE STOFFEN EN CONCENTRATIE

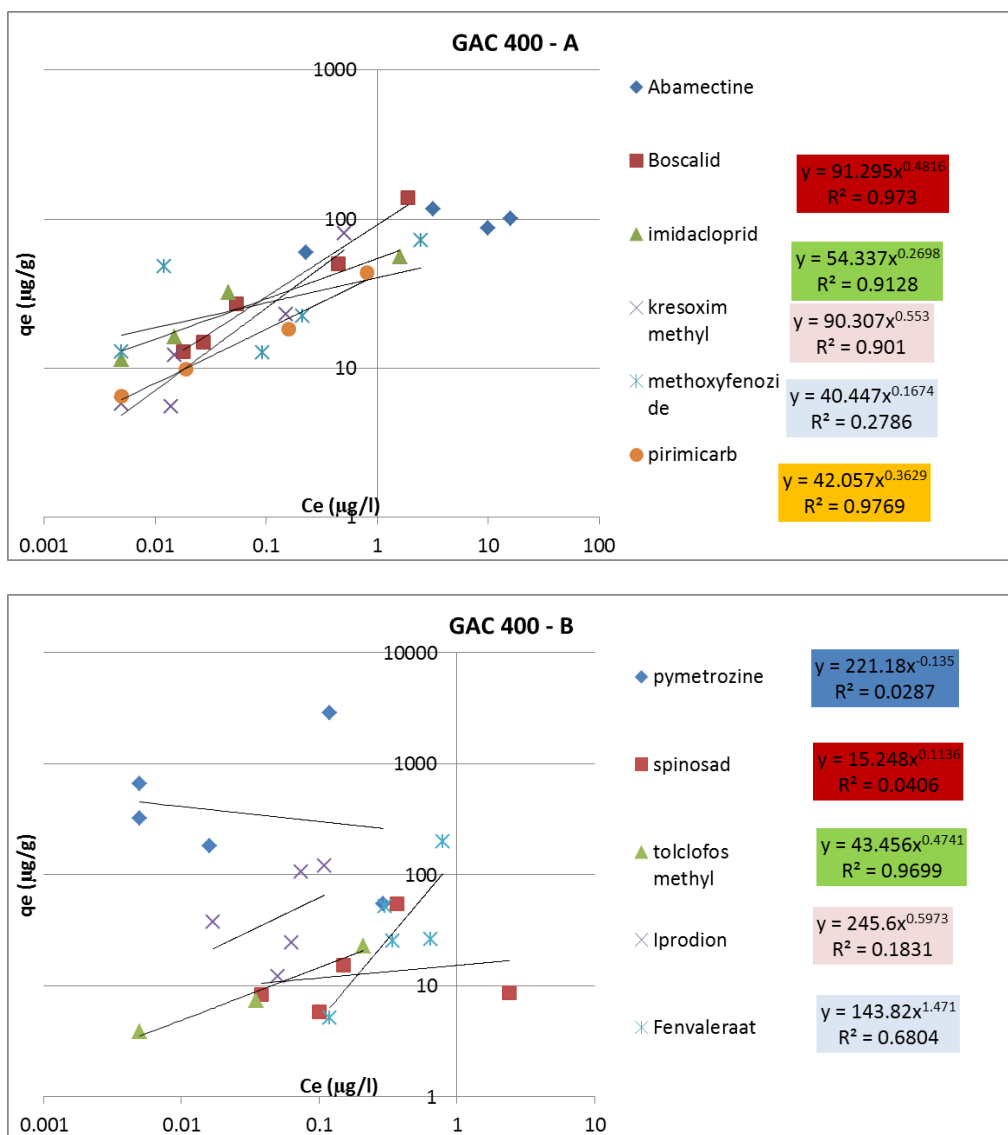
Geformuleerd product	Type	Werkzame stof	Samenstelling	Toevoegen aan 1000L	Concentratie in Standaard Water
Collis	vloeistof	boscalid + kresoxim-methyl	boscalid: 200 g/L kresoxim methyl: 100 g/L	50 µL	10 µg/L 5 µg/L
Vertimec	vloeistof	abamectine	18 g/L	2,8 mL	50 µg/L
Sumicidin	vloeistof	esfenvaleraat	25 g/L	400 µL	10 µg/L
Admire	korrel	imidacloprid	70% (w/w)	6 mg	4 µg/L
Rovral Aquaflo	vloeistof	iprodion	500 g/L	100 µL	50 µg/L
Runner	vloeistof	methoxyfenozide	240 g/L	42 µL	10 µg/L
Pirimor	korrel	pirimicarb	50% (w/w)	4 mg	2 µg/L
Plenum 50 WG	korrel	pymetrozine	50% (w/w)	100 mg	50 µg/L
Tracer	vloeistof	spinosad	480 g/L	21 µL	10 µg/L
Rizolex	vloeistof	tolclofos-methyl	500 g/L	6 µL	3 µg/L

Overige parameters

Voor het uitvoeren van proeven naar het zuiveringsrendement van zuiveringsinstallaties voor de afbraak van gewasbeschermingsmiddelen moet de temperatuur van het water 5-30°C zijn. De UV-transmissie of T10-waarde van het water moet 20-30% zijn. De waarde voor totaal organisch koolstof (TOC) moet 7-15 mg/L zijn, met een streefwaarde van 10mg/L.

Bijlage II Resultaten adsorptie per stof

Hieronder volgen de adsorptie isothermen van de laboratorium experimenten met alle vier de actief kool-soorten.



FIGUUR 8-1: ADSORPTIE ISOTHERMEN VAN GEWASBESCHERMINGSMIDDELEN IN STANDAARD WATER AAN GAC 400 - GRANULAIR KOOL.

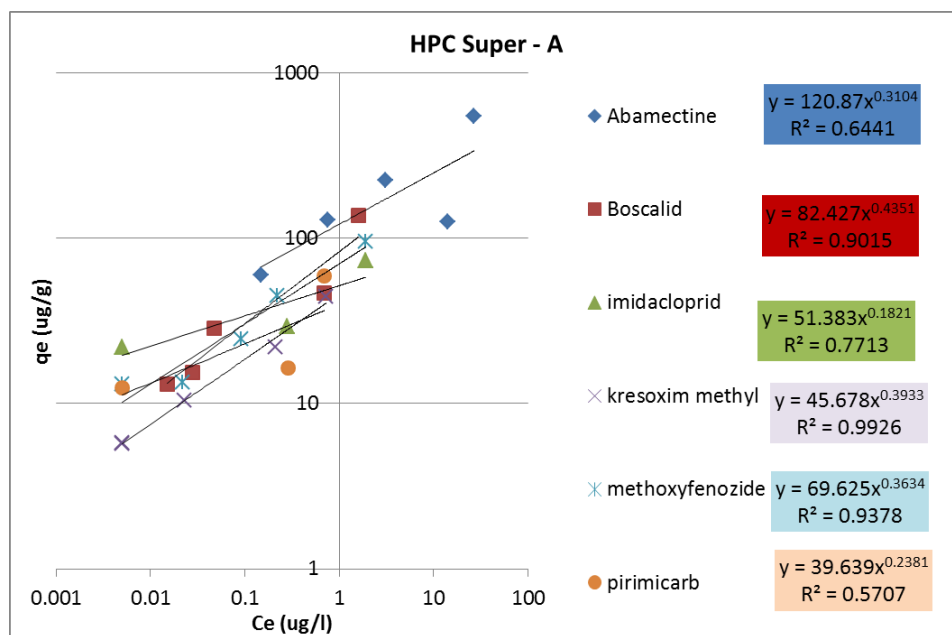
De trendlijnen van grafiek A geven een veel betrouwbaardere waarde voor K en n dan de trendlijnen van grafiek B (zie waarde voor R^2). Dit komt echter doordat de verwijdering van deze componenten zo groot is dat de verschillen in concentratie marginaal zijn. Zo is de verwijdering van iprodion bij alle meetpunten >95% en zijn de concentraties bij pymetrozine

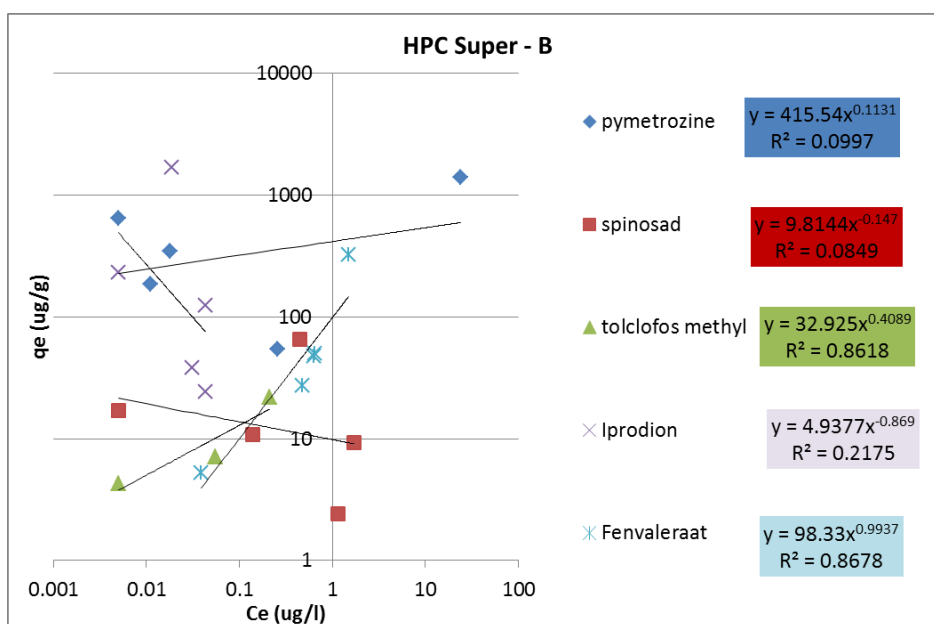
bijna allemaal onder de detectielimiet. Hierdoor geeft de berekende waarde van belading q_e een onnauwkeurig beeld. Dit geldt voor de isothermen met alle 4 de koolsoorten.

TABEL 8-4: VERWIJDERINGSPERCENTAGES BIJ ADSORPTIE MET GAC400. GROENE CELLEN: VERWIJDETRING >95%, ONDERSTREEPTE CIJFERS: CONCENTRATIE ONDER DE DETECTIELIMIET (0,01 µg/L, VOOR BEREKENING BIJ DEZE CELLEN IS UITGEGAAN VAN EEN CONC VAN 0,005µg/L)

massa kool	Abamectine	Boscalid	imidacloprid	kresoxim methyl	Methoxy fenozyde	pirimicarb	pymetrozine	spinosad	tolclofos methyl	Iprodion	Fenvaleraat
g	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
0.012											
0.018	-29.2	56.8	38.5	74	34.2	49.4	99.8	72.8	66.1	96.3	82
0.04											
0.079	33.3	89.8	98.2	92.3	99.7	90	100	89	94.4	96.8	93.2
0.16	58.3	98.8	99.4	99.2	94.4	98.8	100	97.2	99.2	97.5	92.3
0.305	91.8	99.4	99.9	99.2	97.7	99.8	100	94.7	99.3	99.7	92.4
1.004	99.6	99.9	99.5	99.9	100	99.8	99.5	78.2	99.9	100	97.7

Ook van HPC Super 830 zijn isothermen gemaakt, zie Figuur 8-2





FIGUUR 8-2: ADSORPTIE ISOTHERMEN VAN GEWASBESCHERMINGSMIDDELEN IN STANDAARD WATER AAN HPC SUPER 830 - GRANULAIR KOOL. DE TRENDLIJNEN VAN GRAFIEK A GEVEN EEN VEEL BEROUWBAARDERE WAARDE VOOR K EN N DAN DE TRENDLIJNEN VAN GRAFIEK B.

TABEL 8-5: VERWIJDERINGSPERCENTAGES BIJ ADSORPTIE MET HPC SUPER 830. GROENE CELLEN: VERWIJDERING >95%, ONDERSTREEPTE CIJFERS: CONCENTRATIE ONDER DE DETECTIELIMIET (0,01 µg/L, VOOR BEREKENING BIJ DEZE CELLEN IS UITGEGAAN VAN EEN CONC VAN 0,005µg/L)

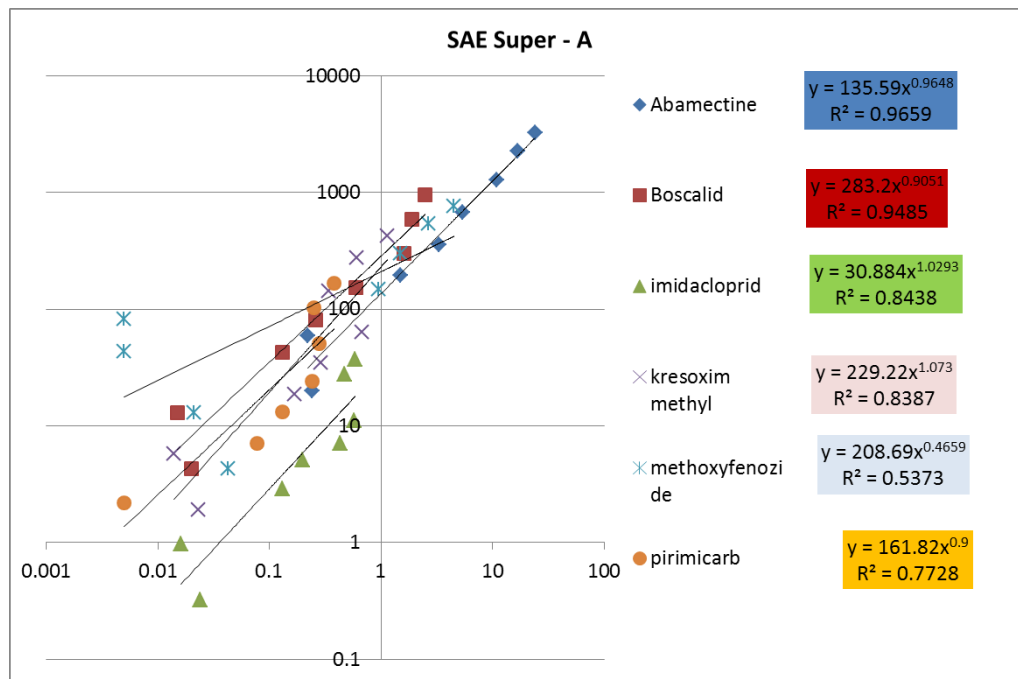
massa kool	Abamectine	Boscalid	imidacloprid	kresoxim methyl	methoxyfenozide	pirimicarb	pymetrozine	spinosad	tolclofos methyl	lprodion	Fenvaleraat
g	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
0.022	30.8	65.2	45.7	57.1	52.5	65.0	56.4	76.1	69.6	99.9	82.6
0.08	41.7	84.1	89.2	89.3	94.2	81.9	100.0	99.6	91.1	97.8	85.7
0.16	92.1	99.0	99.9	98.6	97.7	99.8	100.0	92.6	99.3	100.0	92.4
0.297	98.1	99.4	99.9	99.7	99.5	99.8	100.0	38.3	99.3	99.9	94.4
1	99.8	99.9	99.5	99.9	100.0	99.8	99.5	84.5	99.9	99.9	99.3

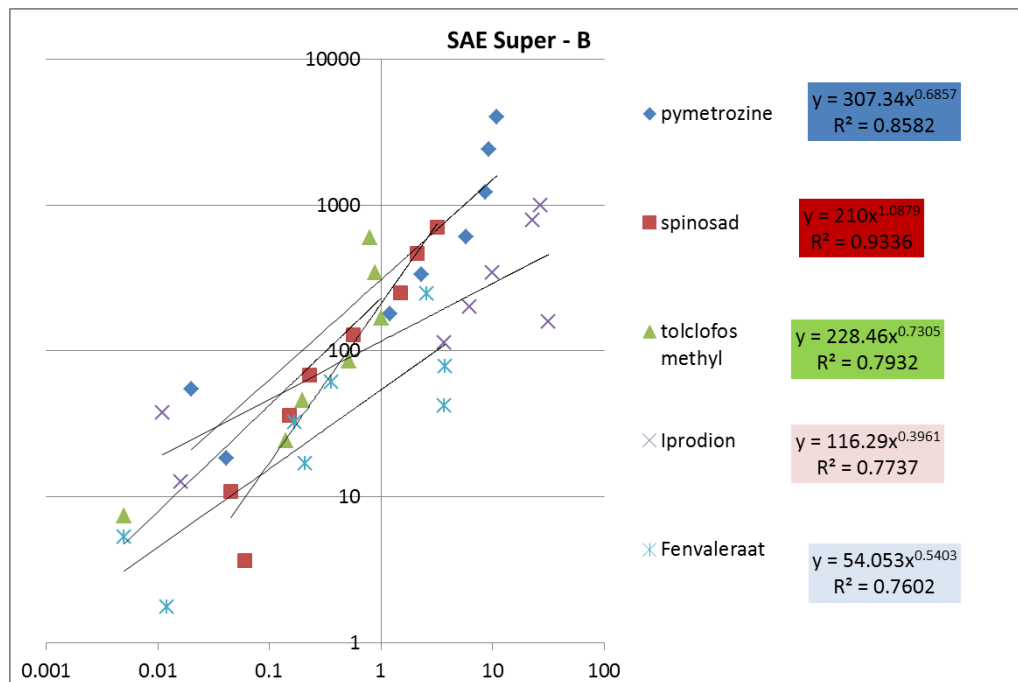
Vergelijking van de K-waarden en n-waarden per stof en actief kool.

TABEL 8-6: K EN N- WAARES VAN DE ADSORPTIE ISOTHERMEN VAN GAC400 EN HPC SUPER 830 GRANULAIR. DE GEEL GEARCEERDE WAARDES ZIJN BEREKEND MAAR HEBBEN EEN HEEL LAGE BEROUWBAARHEID ($R^2 < 0.6$).

		Aba mecti ne	Bosc alid	imid aclop rid	kres oxim meth yl	meth oxyfe nozi de	pirim icarb	pyme trozi ne	spino sad	tolcl ofos meth yl	lprod ion	Fenv alera at
Gac4 00	1 / n	0,12	0,48	0,27	0,55	0,17	0,36	0,47	0,11	0,47	0,60	1,47
	K	77,30	91,29	54,3	90,30	40,45	1,62	3,89	15,25	1,64	245,58	143,81
HPC Super 830	1 / n	0,31	0,44	0,18	0,39	0,36	0,24	0,11	0,15	0,41	0,87	0,99

	K	120,8	82,43	51,4	45,68	69,63	39,6	415,5	9,82	32,9	4,94	98,33
Welke is beter ?		6 HPC	gelijk	GAC	GAC	HPC	GAC	HPC	GAC	GAC	HPC	GAC

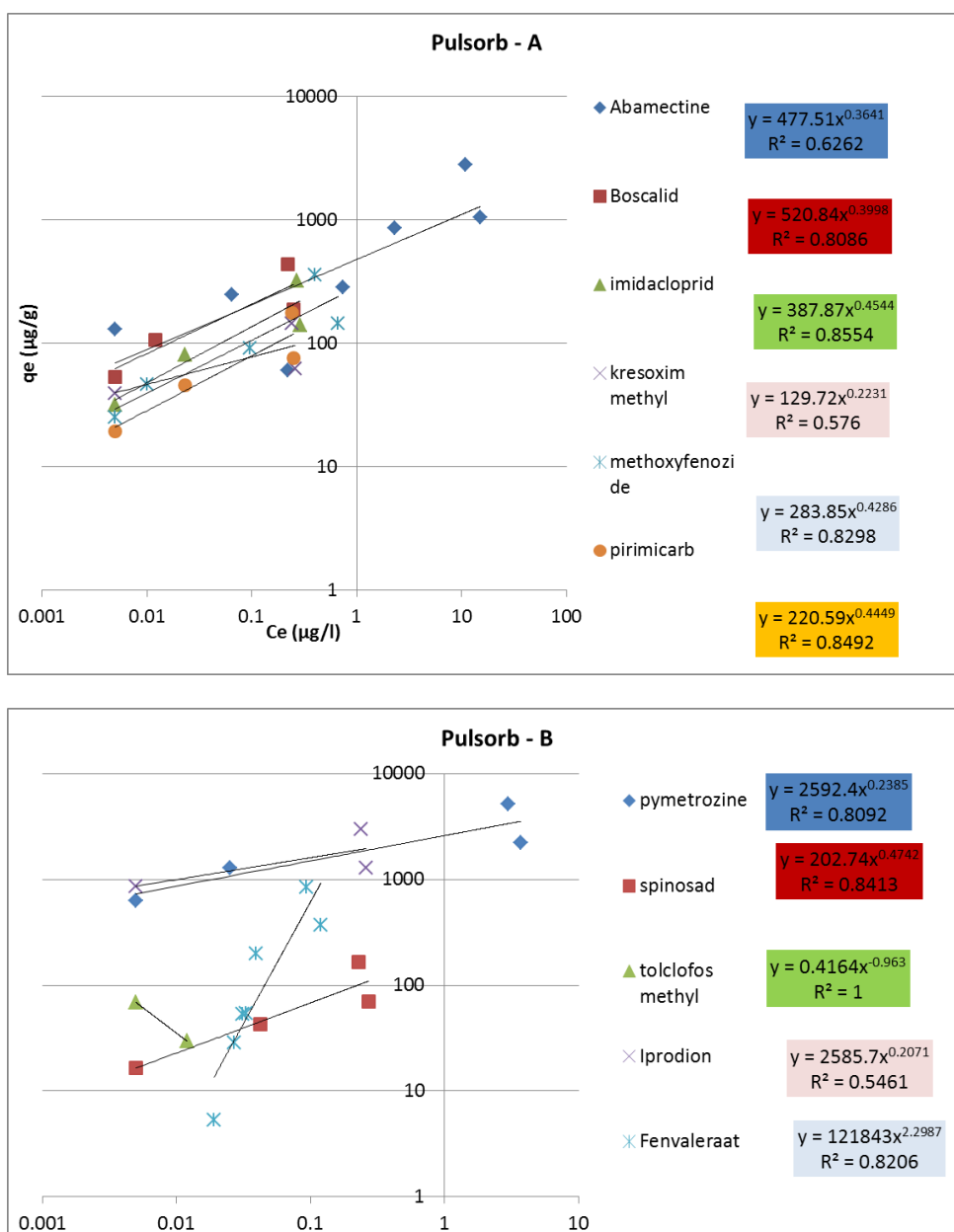




FIGUUR 8-3: ADSORPTIE ISOTHERMEN VAN GEWASBESCHERMINGSMIDDELEN IN STANDAARD WATER AAN SAE SUPER - POEDER KOOL.

TABEL 8-7: VERWIJDERINGSPERCENTAGES BIJ ADSORPTIE MET SAE SUPER. GROENE CELLEN: VERWIJDERING >95%, ONDERSTREEPTE CIJFERS: CONCENTRATIE ONDER DE DETECTIELIMIET (0,01 µg/L, VOOR BEREKENING BIJ DEZE CELLEN IS UITGEGAAN VAN EEN CONC VAN 0,005µg/L)

massa kool	Abamectine	Boscalid	imidacloprid	kresoxim methyl	methoxyfenozide	pirimicarb	pymetrozine	spinosad	tolclofos methyl	Iprodion	Fenvaleraat
g	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.011	60.0	80.8	41.0	80.3	65.0	82.7	80.0	70.9	89.3	28.9	50.9
0.019	71.7	85.4	53.0	89.5	79.5	88.6	83.1	80.9	88.0	39.5	28.3
0.038	81.7	87.7	42.0	94.1	88.5	87.3	84.4	86.4	86.5	15.8	30.2
0.081	91.0	95.4	57.0	88.3	92.7	89.1	89.5	94.8	93.0	73.7	93.2
0.158	94.5	98.0	80.0	95.0	100.0	94.1	95.8	97.9	97.3	83.7	96.8
0.301	97.5	99.0	87.0	97.1	100.0	96.5	97.8	98.6	98.1	90.3	96.0
1.004	99.6	99.9	98.4	99.8	99.8	99.8	100.0	99.6	99.9	100.0	99.9
3.004	99.6	99.8	97.6	99.6	99.7	99.8	99.9	99.5	99.9	100.0	99.8



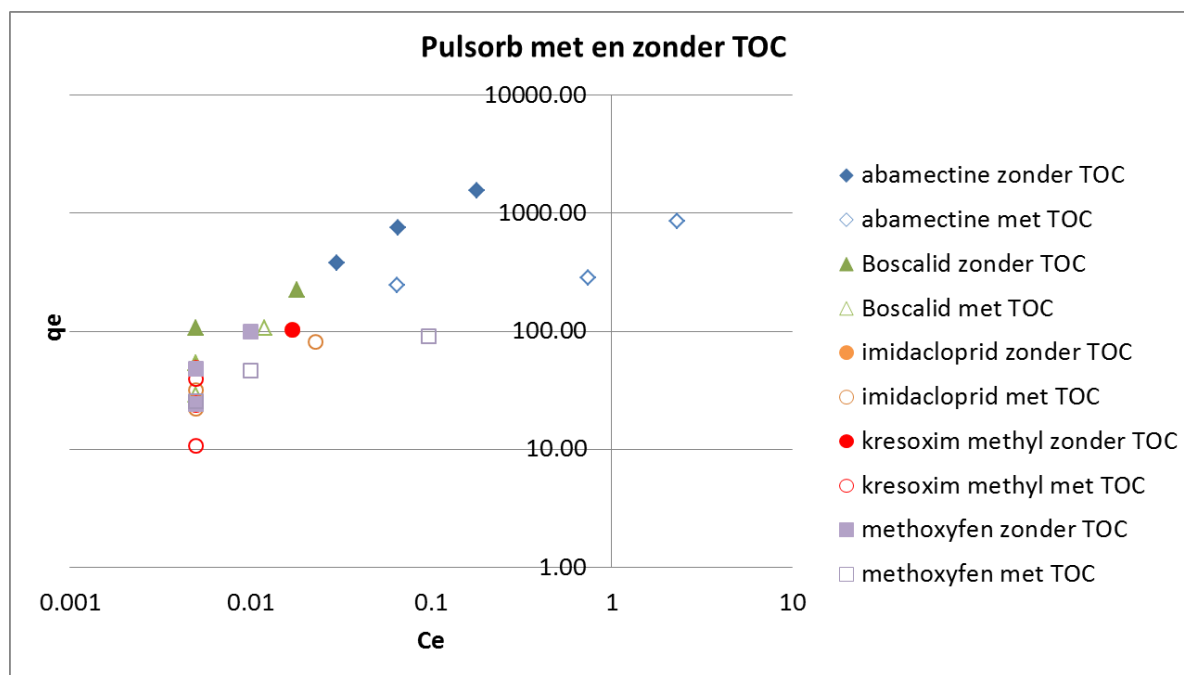
FIGUUR 8-4: ADSORPTIE ISOTHERMEN VAN GEWASBESCHERMINGSMIDDELEN IN STANDAARD WATER AAN PULSORB WP 235 - POEDER KOOL.

TABEL 8-8: VERWIJDERINGSPERCENTAGES BIJ ADSORPTIE MET PULSORB WP 235. GROENE CELLEN: VERWIJDETRING >95%, ONDERSTREEPTE CIJFERS: CONCENTRATIE ONDER DE DETECTIELIMIET (0,01 µg/L, VOOR BEREKENING BIJ DEZE CELLEN IS UITGEGAAN VAN EEN CONC VAN 0,005µg/L)

massa kool	Abamectine	Boscalid	imidacloprid	kresoxim methyl	methoxyfenozide	pirimicarb	pymetrozine	spinosad	tolclofos methyl	lprodion	Fenvaleraat
g	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
0.01	71.8	95.2	92.3	85.9	90.0	88.0	94.5	87.8	99.3	80.0	98.9
0.023	61.5	94.6	91.7	84.7	83.3	87.5	93.3	85.6	98.3	79.7	98.6
0.043	94.1	99.7	99.3	99.7	97.6	98.9	100.0	97.8	99.3	99.4	99.5
0.082	96.9	99.9	99.8	99.7	99.7	99.7	100.0	99.6	99.2	96.8	99.3
0.158	99.8	99.9	99.9	99.7	99.9	99.8	100.0	99.7	99.3	100.0	99.6
0.299	100.0	99.9	99.9	99.7	99.9	99.8	100.0	99.7	99.3	100.0	99.7
0.996	99.6	99.9	99.0	99.8	99.8	99.8	99.9	99.4	99.9	100.0	99.6

TABEL 8-9: TABEL 6 4: K EN N- WAARES VAN DE ADSORPTIE ISOTHERMEN VAN SAE SUPER EN PULSORB WP 235 POEDERKOOL. DE GEEL GEARCEERDE WAARDES ZIJN BEREKEND MAAR HEBBEN EEN HEEL LAGE BEROUWBAARHEID ($R^2 < 0.6$).

		Aba mecti ne	Bosc alid	imid aclop rid	kres oxim meth yl	meth oxyfe nozi de	pirim icarb	pyme trozi ne	spino sad	tolcl ofos meth yl	lprod ion	Fenv alera at
SAE Super	1 / n	0,96	0,91	1,03	1,07	0,47	0,90	0,69	1,09	0,73	0,40	0,54
	K	135,6	283,2	30,9	229,2	208,7	161,8	307,3	210,0	228,5	116,3	54,1
Pulso rb	1 / n	0,36	0,40	0,45	0,22	0,43	0,44	0,24	0,47	1,33	0,43	2,30
	K	477,5	520,8	387,9	129,7	283,9	220,6	2592,4	202,7	10619,4	670,5	121842,8



FIGUUR 8-5: GBM ADSORPTIE AAN 0,08 G/L PULSORB WP235 IN AAN- EN AFWEZIGHEID VAN HUMUSZUREN (TOC)