



Evaluatie zuiveringstechniek voor verwijdering gewasbeschermingsmiddelen III

J.P.M. van Ruijven, E.A.M. Beerling, M. van der Staaij en E.A. van Os

Rapport GTB-1414

Referaat

De Nederlandse glastuinbouw moet, om te voldoen aan nieuwe NL wetgeving (Hoofdlijnenakkoord Ministeries en LTO Glaskracht Nederland) het te lozen drain(age)water en sommige soorten filterspoelwater (hierna lozingswater) behandelen voor de verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen. Voortbouwend op eerder onderzoek is in dit onderzoek (1) de levensduur van actief koolfilters, (2) het effect van verhoogde concentraties gewasbeschermingsmiddelen op het zuiveringsrendement van ozon, en de zuiveringsrendementen van (3) een multimediafilter en (4) ultrasone behandeling vastgesteld. Het blijkt lastig om een systeem te ontwerpen op basis van actief koolstof dat in staat is om lozingswater van de glastuinbouw te behandelen: door de organische en minerale vervuilingen ontstond verstopping en daarna lekkage aan de systemen. Voor actief koolfiltratie (granulair actief kool, contacttijd 48 minuten, 50µm voorfiltratie met zandfilter) werd het zuiveringsrendement van een actief koolfilter bij 430 behandelde bedvolumina voor de eerste stof lager dan 95%. Combinatie met geavanceerde oxidatie verbeterde het zuiveringsrendement, maar door lekkage was het niet mogelijk om het doorslagmoment vast te stellen. Oxidatie met ozon gaf ook bij verhoging (factor 10 en factor 100) van de concentraties gewasbeschermingsmiddelen in het te behandelen water een zuiveringsrendement van >98% voor alle werkzame stoffen uit Standaard Water I. Een multimediafilter haalde een zuiveringsrendement van 75% (gemiddeld over de 12 werkzame stoffen) door adsorptie, biologische afbraak in dit filter is niet vastgesteld. Behandeling van water met ultrasone geluidsgolven had nauwelijks effect (maximaal 30% voor een enkele werkzame stof) op de afbraak van gewasbeschermingsmiddelen.

Abstract

Dutch greenhouse horticulture has to treat all discharged water from soilless cultivations for the removal of plant protection products, to meet the new Dutch Directive Hoofdlijnenakkoord (2015). Building on previous research, (1) the life span of activated carbon filters, (2) the effect of increasing concentrations of plant protection products on the removal efficacy of ozone and the removal efficacy of (3) multimedia filtration and (4) ultrasonic water treatment have been investigated. It turned out to be difficult to design an active carbon based water treatment system capable of durable treatment of greenhouse discharge water: organic and mineral material in the water blocked the pores, thereby clogging the filter system and causing leakage by pressure build-up. Activated carbon filtration (granular activated carbon, 48 min contact time, 50 µm prefiltration with sand filter) achieved a removal efficacy of >95% for up to 430 bed volumes treated. Combination with advanced oxidation improved the removal efficacy, but the removal time of the filter could not be determined due to leakage. The removal efficacy of ozone oxidation remained >98%, even at increased concentrations (factor 10 and 100) of plant protection products in the untreated water. The multimedia filter removed 75% of the plant protection products by adsorption, biological breakdown within the filter was not determined. Treatment of the water with ultrasonic waves hardly had any effect (maximum 30% efficacy) on the breakdown.

Rapportgegevens

Rapport GTB-1414

Projectnummer: 3742123113

PT nummer: 14997 – 01/02

Disclaimer

© 2016 Wageningen Plant Research (instituut binnen de rechtspersoon Stichting Wageningen Research), 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.wur.nl/plant-research. Wageningen Plant Research.

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

	Samenvatting	5
1	Inleiding	7
	1.1 Aanleiding	7
	1.2 Doel	8
	1.3 Begeleidingscommissie	8
2	Materiaal en Methode	9
	2.1 Proeven	9
	2.2 Standaard Water en wijzigingen	9
	2.3 Proefopzet duurproeven actief kool 1 & 2	9
	2.4 Proefopzet concentratiereeks ozon + UV	11
	2.5 Proefopzet ultrasound	12
	2.6 Proefopzet multimediafilter	12
	2.7 Monsternamen en conservering	13
	2.8 Analyses	13
	2.9 Statistiek	14
3	Resultaten	15
	3.1 Actief koolstof duurproef 1	15
	3.1.1 Resultaten gewasbeschermingsmiddelen	15
	3.2 Actief koolstof duurproef 2	16
	3.2.1 Resultaten gewasbeschermingsmiddelen	16
	3.3 Actief koolstof: oplossingsrichtingen	18
	3.4 Actief koolstof proces en kosten afvoeren	19
	3.5 Concentratiereeks ozon	19
	3.6 Ultrasound	21
	3.7 Multimediafilter	22
4	Discussie en Conclusies	23
	4.1 Discussie	23
	4.2 Conclusies	23
	4.2.1 Actief koolstof	23
	4.2.2 Batchmatige behandeling met ozon en UV	24
	4.2.3 Ultrasound	24
	4.2.4 Multimediafilter	24
	Literatuur	25
	Bijlage 1 Standaard Water versie 1	27

Samenvatting

Achtergrond

De Europese Kaderrichtlijn Water (KRW; Directive 2000/60/EC) eist een goede ecologische kwaliteit van het oppervlaktewater in de lidstaten. Voor de Nederlandse tuinbouw leidt dit tot emissienormen voor stikstof sinds 2014. In de 2^e Nota Duurzame Gewasbescherming (Rijksoverheid, 2013) werd geconstateerd dat er teveel gewasbeschermingsmiddelen (GBM) in het oppervlakte water zaten, afkomstig uit de glastuinbouw. In het in 2015 gesloten Hoofdlijnenakkoord (2015) is men gekomen tot een plicht voor het verwijderen van GBM uit te lozen drain(age)water en sommige soorten filterspoelwater (hierna het lozingswater) per 1 januari 2018. GBM moeten verwijderd worden door installaties met een zuiveringsrendement van minimaal 95% per werkzame stof uit het Standaard Water.

Eerder onderzoek

Recent onderzoek (Van Ruijven *et al.* 2013, 2014) heeft verschillende zuiveringsprincipes laten zien die in staat zijn om hoge zuiveringsrendementen te halen. In dat onderzoek is nog niet gekeken naar zuiveringsrendement voor de individuele werkzame stoffen, maar met een gemiddelde over de 12 werkzame stoffen uit Standaard Water (versie I). Ozon heeft een gemiddeld zuiveringsrendement laten zien van >98% bij een batchgewijze behandeling (Van Ruijven *et al.* 2013). Bij een herhaalde behandeling met 6-8x een dosis van 500 mJ/cm² UV na toevoeging van 50 mg/L H₂O₂ (geavanceerde oxidatie) werd een zuiveringsrendement van gemiddeld 98% vastgesteld (Van Ruijven *et al.* 2014). Bij zeer kortdurende belasting van een vers actief koolstof filter werd een gemiddeld zuiveringsrendement van >98% gehaald (Van Ruijven *et al.* 2013). Echter hierbij is geconstateerd dat actief kool in een duurproef getest moet worden om de daadwerkelijke effectiviteit en vervangtijd te bepalen.

Doel

Dit onderzoekstraject heeft als doelen het vaststellen van:

- De levensduur van actief koolfilters (duurproeven) bij belasting met lozingswater uit de glastuinbouw.
- Het effect van verhoogde concentraties gbm op oxidatie met ozon.
- Het zuiveringsrendement van een ultrasone oxidatie.
- Het zuiveringsrendement van een multimediafilter.

Onderzoeksopzet

Voor deze proeven is gebruik gemaakt van Standaard Water versie I (representatief voor worst case lozingswater uit de glastuinbouw). In twee opeenvolgende duurproeven is onderzocht hoe lang (levensduur, aantal behandelde bedvolumina) actief koolfilters in staat zijn het gewenste zuiveringsrendement vol te houden, als vervolg op de kortdurende proeven in eerder onderzoek. In een concentratiereeks is onderzocht wat het effect is van verhoogde concentraties GBM op het zuiveringsrendement van batchgewijze oxidatie met ozon. Er zijn daarnaast tests uitgevoerd met een multimediafilter met (verwachte) biologische verwijdering van GBM en met een ultrasound installatie voor ultrasone oxidatie.

Duurproeven

In duurproef 1 is een vergelijking gemaakt tussen een actief koolstoffilter en een combinatie van ozon en UV met een actief koolstoffilter, met Standaard Water met een factor 10 verhoging van de concentratie GBM om de duur van de proef te verkorten. Bij kortdurende belasting (3 behandelde bedvolumina) van het filter werd wederom een zuiveringsrendement van gemiddeld >98% gehaald. Na korte tijd in de duurproef (75.5 behandelde bedvolumina¹) ontstond lekkage aan de actief koolfilters, waardoor de proef is stopgezet. Dit is veroorzaakt door drukopbouw als gevolg van blokkade van de filters door de organische en minerale vervuiling uit Standaard Water.

¹ BVT = Bed Volumina Treated = het aantal keer dat een hoeveelheid water is behandeld gelijk aan de inhoud van het koolstoffilter

De duurproef is herhaald in duurproef 2, met de volgende aanpassingen: H_2O_2 + UV in plaats van een voorbehandeling met ozon, en toevoeging van een microfilter (50 μm) voor beide behandelingen en een zandfilter voor behandeling met H_2O_2 + UV. Verder zijn de actief koolfilters continu belast om dichtslibben en dichtgroeien tijdens stilstand te voorkomen. Ook in deze systemen werd bij korte belasting van vers actief koolstof een zuiveringsrendement van >98% aangetoond. Na 360 BVT is lekkage opgetreden bij het gecombineerde systeem, terwijl voor alle werkzame stoffen nog een zuiveringsrendement van >98% is vastgesteld. Het op zichzelf staande actief koolfilter is na 430 BVT lek geraakt, maar hier ging het zuiveringsrendement van een aantal stoffen al eerder omlaag. Bij bovenstaande resultaten moet een tomatenteler die loost volgens de emissienormen stikstof voor 1 januari 2018 (153 $\text{m}^3/\text{ha}/\text{jaar}$ bij 28 mmol/L nitraat), een koolstoffilter van 330 L/ha ieder jaar vervangen. Kosten per hectare voor het vervangen van de koolstof per hectare zijn dan ca. €150-200, exclusief €40-50 servicekosten.

Concentratiereeks

Ozon heeft in eerder onderzoek met Standaard Water aangetoond een zuiveringsrendement van >98% te kunnen halen. In dit onderzoek is bekeken of dit zuiveringsrendement ook bij verhoogde concentraties gehaald kan worden, om de robuustheid van de techniek te onderzoeken. Bij een verhoging met een factor 10 en een factor 100 bleek ozon nog steeds in staat om GBM met een zuiveringsrendement van >98% te verwijderen.

Nieuwe technieken

Het multimediafilter maakte gebruik van vier verschillende filtermaterialen na elkaar voor het adsorberen van GBM, waarna biologische afbraak door micro-organismen moet zorgen voor een lange levensduur van het filter. De adsorptie aan dit filter is ongeveer 75%, gemiddeld over de werkzame stoffen. In de klein opgezette proeven zijn de levensduur van het filter en de biologische afbraak echter niet vastgesteld. De techniek voldoet hiermee nog niet aan de eisen in de regelgeving, maar heeft wel potentie.

Ultrasoon geluid kan bij toepassing in water hydroxylradicalen vormen, die in staat zijn GBM af te breken. Het zuiveringsrendement van deze installatie was echter voor een aantal werkzame stoffen 0%, voor de andere werkzame stoffen was het rendement niet hoger dan 30%. De techniek voldoet hiermee niet aan de minimale eisen van 95% verwijdering per stof.

1 Inleiding

1.1 Aanleiding

De Europese Kaderrichtlijn Water (KRW, 2000) eist een goede ecologische en chemische kwaliteit van het oppervlaktewater in de lidstaten. In Nederland moet deze situatie uiterlijk in 2027 bereikt zijn (uitstel van 12 jaar ten opzichte van de eerste eis van 2015). Voor de Nederlandse tuinbouw leidt dit tot emissienormen voor stikstof sinds 2014. De emissienormen voor stikstof hebben als doel om uiterlijk in 2027 te komen tot een (nagenoeg) nul-emissie van zowel stikstof als fosfaat.

In de 2^e Nota Duurzame Gewasbescherming (2013) werd geconstateerd dat er teveel gewasbeschermingsmiddelen (GBM) in het oppervlakte water zaten, afkomstig uit de glastuinbouw. In het in 2015 gesloten Hoofdpijnenakkoord (2015) is men gekomen tot een plicht voor het verwijderen van GBM uit te lozen drain(age)water en sommige soorten filterspoelwater (hierna het lozingswater) per 1 januari 2018. GBM moeten verwijderd worden door installaties met een zuiveringsrendement van minimaal 95% per werkzame stof, vast te stellen door middel van een test met Standaard Water (zie www.helpdeskwater.nl voor een compleet overzicht van de uit te voeren test en de huidige samenstelling van het Standaard Water. Het Standaard Water dat in de proeven in het voorliggende rapport is gebruikt (versie I), is een voorloper van de huidige versie van het Standaard Water (versie II, vanaf februari 2016).

Beide maatregelen gelden zowel voor lozing op oppervlaktewater als voor lozing op de riolering. Door het invoeren van beide maatregelen zal de totale emissie van nutriënten en GBM vanuit de tuinbouw teruglopen tot nagenoeg nul.

Er worden steeds meer technieken ontwikkeld door toeleveranciers in de glastuinbouw die potentieel geschikt zijn voor het verwijderen van deze GBM. Een aantal van deze technieken zijn getoetst in het IDC Water van Wageningen UR Glastuinbouw in Bleiswijk:

- Actief koolstof: Vele gewasbeschermingsmiddelen binden sterk aan actief koolstof en koolstoffilters zijn dan ook een beproefde methode om water te zuiveren waarin gewasbeschermingsmiddelen aanwezig zijn (Matsui *et al.* 2002). Proeven op labschaal uitgevoerd door Jansen *et al.* (2013) hebben aangetoond dat actief koolstof inderdaad in staat is om gewasbeschermingsmiddelen uit lozingswater van de glastuinbouw te verwijderen. Vervolgonderzoek door Van Ruijven *et al.* (2013, 2014) heeft vervolgens aangetoond dat installaties op (semi-) praktijkschaal met schoon (ongebruikt) actief koolstof in staat zijn om ook nagenoeg alle middelen (gemiddeld >98%) uit het water te verwijderen, zowel bij hoge als bij lage concentraties gewasbeschermingsmiddelen. Dit is aangetoond voor zowel actief koolstof als voor geavanceerde oxidatie (ozon + UV) met een nageschakeld actief koolstoffilter. Echter is de tijdsduur waarop actief koolfilters dit hoge zuiveringsrendement kunnen volhouden nog niet vastgesteld.
- Ozon: ozon is in staat om effectief GBM (gemiddeld >98%) te verwijderen uit Standaard Water (Van Ruijven *et al.* 2014). De robuustheid van deze techniek bij wisselende concentraties GBM is nog niet vastgesteld.
- H₂O₂ + LDUV/MDUV: Deze combinatie van technieken heeft aangetoond dat een hoog zuiveringsrendement (gemiddeld >98%) haalbaar is, bij meerdere passages van het te behandelen water van de UV-lampen (Van Ruijven *et al.* 2013). Het zuiveringsrendement is ook vastgesteld bij wisselende concentraties GBM (Van Ruijven *et al.* 2014).

1.2 Doel

Het doel van dit onderzoek is:

1. Het vaststellen van de levensduur van actief koolfilters door het bepalen van het zuiveringsrendement voor de in Standaard Water I aanwezige GBM. Dit is uitgevoerd voor zowel op zichzelf werkend actief koolstof, als voor een actief koolstoffilter nageschakeld bij geavanceerde oxidatie (ozon + UV, Van Antwerpen Milieutechniek; H_2O_2 + LDUV, HortiMaX). Ook de kosten voor het verwijderen en regenereren van het actief koolstof zijn onderzocht; (uitgevoerd in 2014; tijdens proeven overlegd met de toeleverende partijen en na afloop een kort verslag opgeleverd. Dit rapport is hiervan een samenvatting).
2. Het effect van een wisselende concentratie gewasbeschermingsmiddelen op het zuiveringsrendement van een ozon-installatie.
3. Vaststellen van het zuiveringsrendement van een installatie op basis van een ultrasone oxidatie.
4. Vaststellen van het zuiveringsrendement van een installatie op basis van een multimediafilter.

1.3 Begeleidingscommissie

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, via de Topsector Tuinbouw en Uitgangsmaterialen (Koepel-PPS Glastuinbouw Waterproof). Daarnaast hebben de betrokken bedrijven bijdragen geleverd in het mogelijk maken van het onderzoek: Van Antwerpen Milieutechniek, HortiMaX, Fiber Filtration, Agrozone, Luykx Ultrasound en HEC Holland CV.

2 Materiaal en Methode

2.1 Proeven

In dit onderzoek zijn vijf verschillende installaties (in totaal zeven systemen) onderworpen aan een test met Standaard Water, weergegeven in Tabel 1.

Tabel 1

Overzicht van onderzochte technieken.

Installatie	Bedrijf	Proef	Datum
Actief koolfilter ozon + UV + actief koolfilter	Van Antwerpen Milieutechniek	Duurproef 1	April 2014
Actief koolfilter H ₂ O ₂ + UV + actief koolfilter	Fiber Filtration en HortiMaX	Duurproef 2	Februari 2015
Ozon+UV	Agrozone	Concentratiereeks	1 juli en 8 juli 2014
Ultrasound	Luykx Ultrasound	Initiële test	2 juli 2014
Multimedia filtratie	HEC Holland CV	Initiële test	3 april 2014

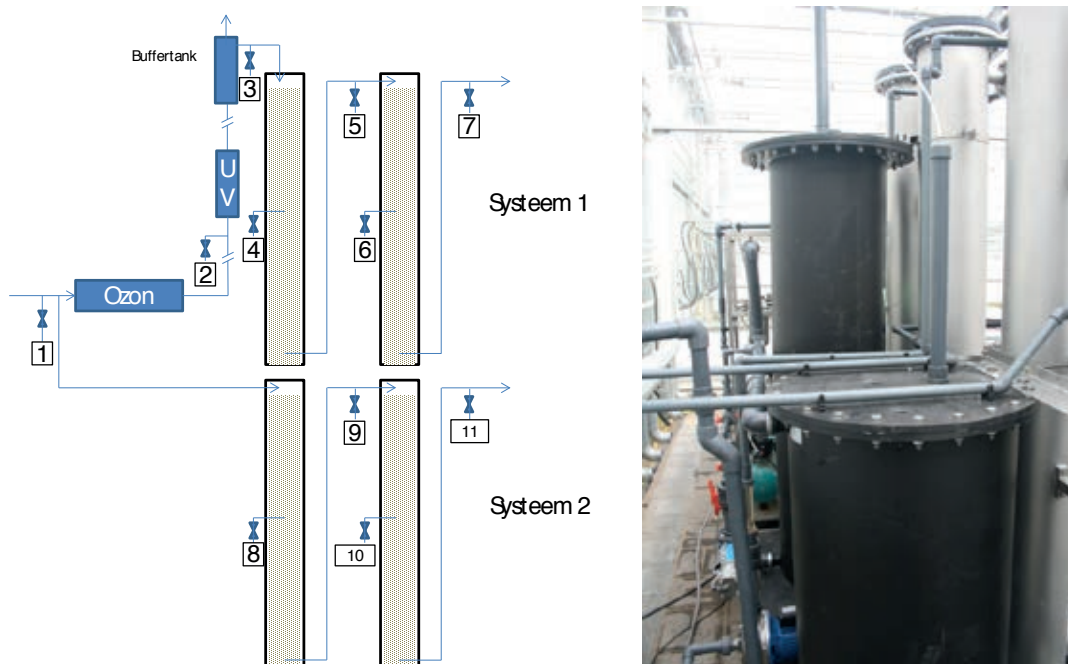
2.2 Standaard Water en wijzigingen

Voor het uitvoeren van het onderzoek naar afbraak of verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen (GBM) wordt Standaard Water (versie 1) gebruikt. Dit water is een realistisch, worst-case scenario voor lozingswater uit de glastuinbouw, voor nutriënten en organische (huminezuur) en minerale (illiet, witte klei) vervuilingen. Aan dit water zijn GBM in realistische concentraties toegevoegd. De samenstelling van het Standaard Water is te vinden in Bijlage 1. Voor de uitvoering van de duurproeven met het actief koolfilter is de concentratie GBM in het Standaard Water met een factor 10 verhoogd. Doordat de contacttijd van het water met het filter lang genoeg is, zorgt een verhoging van de concentratie gewasbeschermingsmiddelen voor een versnelling van de proef met een factor 10. In de concentratiereeks met de installatie van Agrozone is de concentratie GBM een factor 10 en een factor 100 verhoogd om het effect hiervan op het zuiveringsrendement vast te stellen.

2.3 Proefopzet duurproeven actief kool 1 & 2

In april 2014 is een start gemaakt met het uitvoeren van een duurproef met actief koolfiltratie (duurproef 1; Organosorb 10), zowel met als zonder geavanceerde oxidatie, met een installatie geleverd door Van Antwerpen Milieutechniek (zie Figuur 1). In de figuur is te zien dat het monsternamepunt voor influent voor beide systemen hetzelfde is (nummer 1). Daarna wordt de waterstroom gesplitst naar systeem 1 (ozon + UV + actief koolstoffilters) en systeem 2 (actief koolstoffilters). In beide koolstoffilters is de mogelijkheid aangebracht om op vier punten monsters af te tappen. Er treedt doorslag van de filters op als bij resp. de punten 7 en 11 de concentraties gewasbeschermingsmiddelen oplopen.

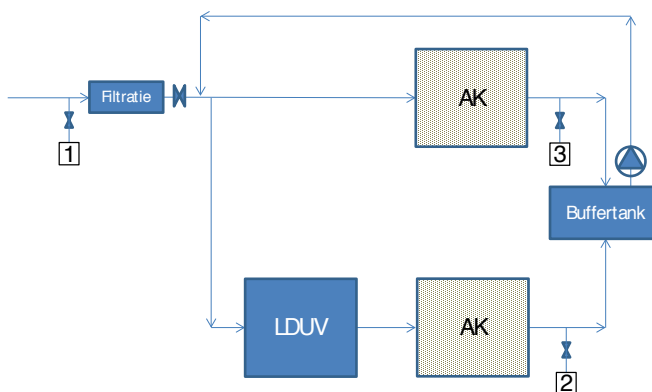
Voor deze proef is Standaard Water I klaargemaakt waarbij de concentratie GBM met een factor 10 is verhoogd. Er wordt aangenomen dat voor de vertaling naar een praktijksituatie deze factor 10 ook mag worden toegepast op het aantal BVT's (bed volumes treated) voor doorslag van het actief koolfilter. Deze oplossing is door beide installaties gepompt. Per tank Standaard Water is een monster in duplo genomen voor analyse van GBM in het onbehandelde water. Bij de start en bij het einde van de proef, na 75.5 BVT, is een monster genomen van het behandelde water om de concentraties van de GBM te bepalen.



Figuur 1 Installatie duurproef Van Antwerpen Milieutechniek met de bovenste helft (systeem 1) de combinatie van geavanceerde oxidatie (ozon met UV) met een actief koolfilter en de onderste helft (systeem 2) een actief koolfilter (voor legenda zie tekst).

In februari 2015 is gestart met duurproef 2 in samenwerking met Fiber Filtration en HortiMaX (Figuur 2), waarbij wederom geavanceerde oxidatie gecombineerd met een actief koolfilter (Carbsorb 30; Chemviron Carbon) vergeleken is met een actief koolfilter zonder voorbehandeling. Ook in deze duurproef is de concentratie GBM in het Standaard Water met een factor 10 verhoogd. Fiber Filtration heeft de koolstoffilters (disposorb, 1200 L, 48 minuten contacttijd) en de voorfiltratie (50 μm) geleverd, HortiMaX heeft een lage druk UV installatie (250 mJ/cm^2) met voorgeschakelde zandfiltratie en H_2O_2 -dosering (25 mg/L) beschikbaar gesteld. Monsternamen van het onbehandelde water heeft plaatsgevonden voor de voorfiltratie (nummer 1 in Figuur 2), behandeld water is uit de afvoerleiding na de actief koolfilters bemonsterd (punt 2 en 3). Overdag heeft de installatie steeds met Standaard Water gedraaid. 's Avonds is de installatie omgeschakeld naar het circuleren van behandeld water vanuit de buffertank, om de koolfilters continu belast te houden om dichtgroeien met micro-organismen te voorkomen.

Van iedere batch Standaard Water is een monster in duplo genomen voor analyse van GBM in het onbehandelde water. Van het behandelde water is van beide systemen (actief koolstof met en zonder geavanceerde oxidatie) bij het opstarten van de proef en na iedere 83.3 BVT (=833 BVT in een praktijksituatie; aanname) een monster in duplo genomen voor analyse van GBM. Er was gepland te werken met 500 L actief koolstof per filter, waardoor de contacttijd 20 minuten zou zijn bij een stroomsnelheid van 1500 L/uur. Echter is bij het afvoeren van het actief koolstof gebleken dat er 1200 L per filter aan actief koolstof aanwezig was, zodat achteraf gebleken is dat de contacttijd veel langer is geweest en het aantal behandelde bedvolumina veel lager.



Figuur 2 Installatie duurproef Fiber Filtration en HortiMaX met de bovenste helft het actief koolfilter en op de onderste helft de combinatie van geavanceerde oxidatie (H_2O_2 + LDUV) met een actief koolfilter.

2.4 Proefopzet concentratiereeks ozon + UV

Op 1 juli en 8 juli 2014 zijn de proeven voor de concentratiereeks met de combinatie van O_3 + UV van Agrozone uitgevoerd. De totale concentraties GBM (som van de afzonderlijke middelen) in het Standaard Water waren $26 \mu\text{g/L}$ (normaal), $260 \mu\text{g/L}$ (10x geconcentreerd) en $2600 \mu\text{g/L}$ (100x geconcentreerd). De installatie van Agrozone heeft een open behandelvat waar uit een voorraadtank 50 L Standaard Water in wordt gepompt. Het water is batchgewijs behandeld. Een deelstroom uit deze 50 L wordt met een bypass rondgepompt, waar ozon aan het water wordt toegevoegd met een Venturi-systeem (2.4 mg/L). De toegediende ozon is zoveel mogelijk opgelost in het water, waarna de niet opgeloste ozon is afgescheiden van het water en door een actief koolfilter naar buiten is afgevoerd. De behandeltijd met ozon is door de toeleverancier (Agrozone) na zelf uitgevoerde laboratoriumtests 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 deels geavanceerde oxidatie optreedt.

Er zijn vier batches water behandeld per concentratieniveau van GBM, waarbij steeds twee effluent monsters per batch zijn genomen. Per concentratie zijn drie influentmonsters genomen. In de berekening van de zuiveringseffectiviteit is een gemiddelde genomen van de acht effluent monsters en van de drie influent monsters. Monsternamen worden gedaan na behandeling met UV.



Figuur 3 Testinstallatie voor behandeling van water met ozon en UV van Agrozone.

2.5 Proefopzet ultrasound

Op 2 juli 2014 is een inline ultrasound installatie van Luykx Ultrasound getest. De installatie moet hydroxylradicalen in het water vormen, die in staat zijn om GBM uit glastuinbouw lozingswater af te breken. Bij een vertrouwelijke frequentie en intensiteit zijn de geluidsgolven in het water gebracht, bij drie verschillende doorstroomsnelheden: 0,5 m³/uur, 1,5 m³/uur, 3 m³/uur. Hierdoor is de dosis ultrasone geluidsgolven die aan het water is toegediend bij elke stap een stuk verminderd. Er is getest met Standaard Water I (concentratie GBM 26 µg/L). Bij elke stroomsnelheid zijn vier monsters van het behandelde water genomen en in totaal zijn drie monsters van het influent genomen.



Figuur 4 Testinstallatie voor behandeling van water met ultrasound van Luykx Ultrasound.

2.6 Proefopzet multimediafilter

Op donderdag 3 april 2014 is een proef uitgevoerd naar het verwijderen van GBM uit Standaard Water I met een multimedia filter (HEC Holland CV). Dit is een filter waarbij verschillende filtermedia na elkaar geschakeld zijn (poreus gesteente, natuurlijk zeoliet, biochar en kleikorrels). De proef is op zeer kleine schaal uitgevoerd (zie Figuur 5). Het filtermateriaal dient als adsorptiemiddel voor het vasthouden van de GBM en als 'huisvesting' voor micro-organismen die de GBM als voedingsmiddel gebruiken. Echter, op de schaal en de tijdsduur waarop dit filter is getest is kon alleen het effect als adsorptiemiddel worden waargenomen.



Figuur 5 Testinstallatie voor behandeling van water met multimediafilter van HEC Holland CV.

De filterlaagjes waren geplaatst in een slang met onderaan een kraan. Hieraan is handmatig Standaard Water toegevoegd (doorlooptijd: ongeveer 10 minuten per liter water), waarmee het systeem een aantal keer is doorgespoeld. Na het doorspoelen is twee keer een monster genomen van het ingaande (Standaard) water en vier keer een monster van het uitgaande water, zonder herhalingen.

2.7 Monsternamen en conservering

Monsternamen voor analyse van de gewasbeschermingsmiddelen in het onbehandelde water is uitgevoerd in de aanvoerleiding naar de installaties toe. Het behandelde water is bemonsterd uit de afvoerleiding van de installaties. Na aftappen van de monsters is hieraan 5 g/L Na_2SO_3 toegevoegd om eventuele oxidatieve reacties in de monsterfles tegen te gaan. De monsters zijn daarna koel ($4\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$) en donker opgeslagen en getransporteerd naar het laboratorium voor analyses.

2.8 Analyses

Analyse naar de aanwezigheid van gewasbeschermingsmiddelen is uitgevoerd door Laboratorium Zeeuws Vlaanderen (Eurofins). Hiervoor is zowel GC/MSMS en LC/MSMS toegepast (geaccrediteerde toetsmethode), om de verschillende middelen uit het Standaard Water te kunnen onderscheiden.

2.9 Statistiek

De gemeten concentraties in het laboratorium zijn voor de duurproeven log getransformeerd en geanalyseerd met een lineair gemengd model (LMM). Met dit model is per stof een contrast gecreëerd tussen de gegevens uit het onbehandelde en het behandelde water. Alle statistische conclusies hebben betrekking op de gemeten gehalten na logtransformatie. Het gekozen gemengde model heeft als voordeel dat de precisie van de schattingen van behandelingseffecten wordt verhoogd door de tussen-blok vergelijkingen (*recovery of interblock information*). Als nabewerking zijn de log getransformeerde waarden terug getransformeerd en uitgedrukt als zuiveringsrendement per stof. Zo is er voor het behandelde water per monsternamemoment per stof een zuiveringsrendement berekend.

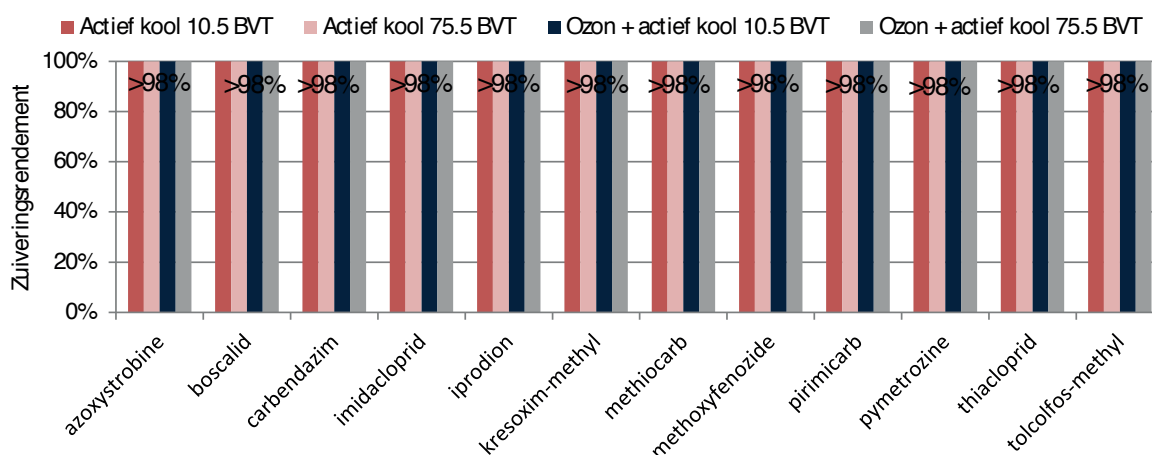
De testmethodiek is zo ingericht dat in ieder geval een zuiveringsrendement van >95% kan worden aangetoond. Vanwege de concentraties in het Standaard Water, de rapportagegrenzen van de onderzoekslaboratoria en de aantallen monsternames kan maximaal een zuiveringsrendement van 98% worden aangetoond. Wanneer er nauwelijks iets (rond rapportagegrens betrokken stof) wordt teruggevonden door het lab in de effluentmonsters, wordt aangegeven dat het zuiveringsrendement >98% is. Het op de etiketten van een aantal werkzame stoffen geëiste zuiveringsrendement van 99.5% kan met deze methodiek daarom niet worden aangetoond.

3 Resultaten

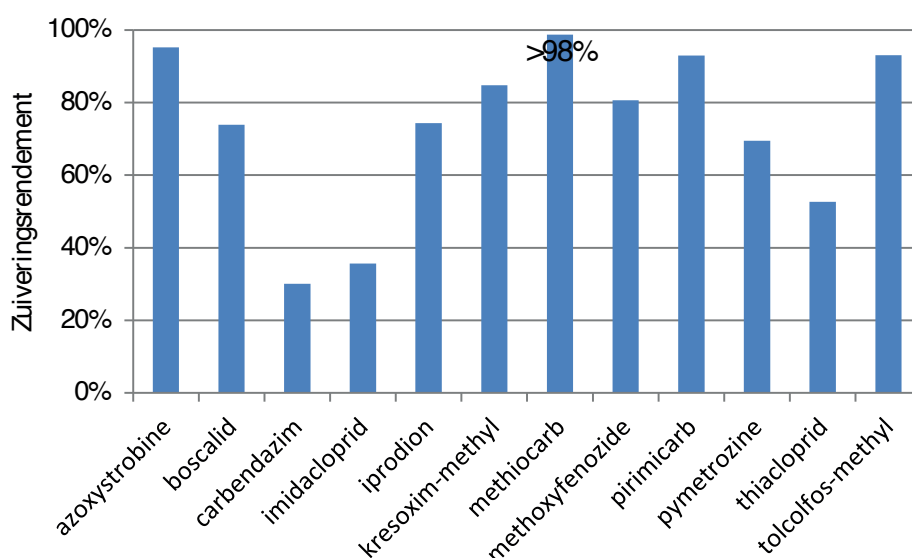
3.1 Actief koolstof duurproef 1

3.1.1 Resultaten gewasbeschermingsmiddelen

In Figuur 6 is te zien dat zowel het actief koolstoffilter als de combinatie van een koolstoffilter met geavanceerde oxidatie een zuiveringsrendement van >98% haalt tot aan het einde van de proef bij 75.5 behandelde bedvolumina. De combinatie ozon en UV heeft voordat het actief koolstoffilter wordt bereikt al 30-98% van de gewasbeschermingsmiddelen afgebroken (Figuur 7).



Figuur 6 Zuiveringsrendement per stof voor ozon + UV + actief koolstoffilter en alleen een actief koolstoffilter (BVT = behandelde bedvolumina).



Figuur 7 Zuiveringsrendement na behandeling van Standaard Water met ozon + UV, zoals voorgeschakeld bij het actief koolfilter.

Het ingaande Standaard Water bevat 20 mg/L aan huminezuren en 6 mg/L aan illiet kleideeltjes. De huminezuren zorgen voor een sterke bruinverkleuring van het water. Het uitgaande water van de actief koolfilters is op het oog helder, wat betekent dat de huminezuren in het actief koolfilter zijn achtergebleven. De huminezuren hebben waarschijnlijk de micro- en meso-poriën van het actief koolstof verstopt en er mogelijk voor gezorgd dat het koolgranulaat meer aan elkaar geplakt raakte. Tijdens de duur van de proef is 500.000 L water behandeld met elk actief koolfilter, met daarin 20 mg/L aan huminezuren. Dit betekent dat het koolfilter tijdens de test 10 kg aan huminezuren heeft geadsorbeerd. Hierdoor kan het water minder goed door het actief koolfilter heen stromen, waardoor drukopbouw op de filterbehuizing heeft plaatsgevonden, met lekkage op de afdichtingen als gevolg.

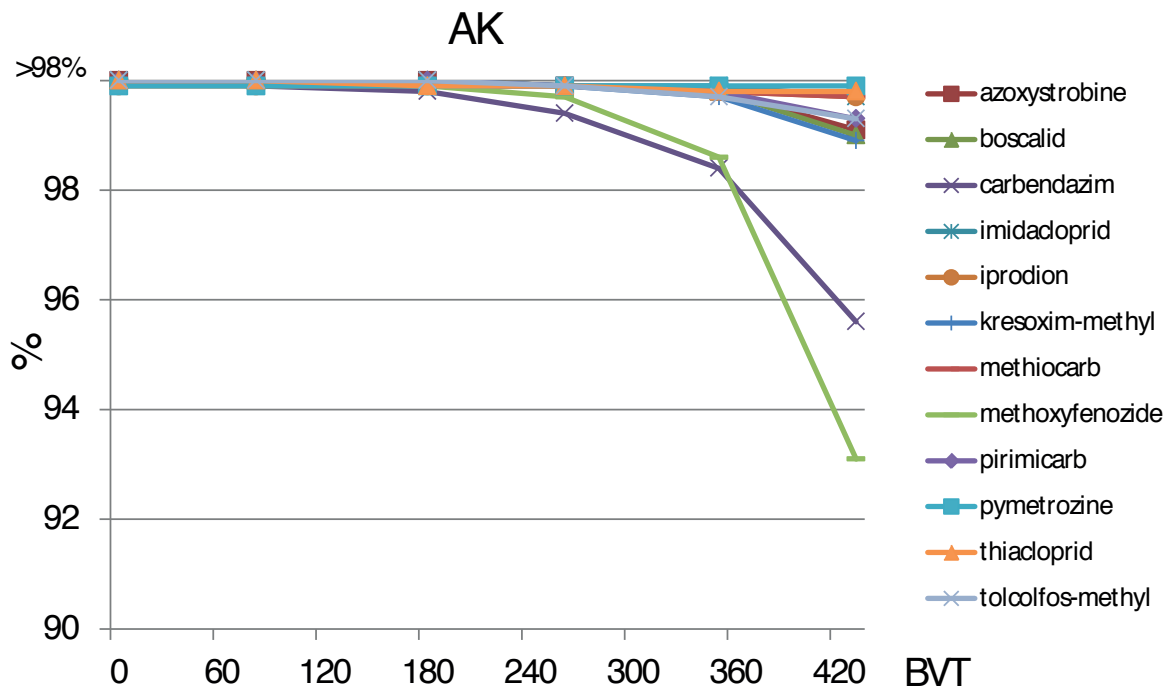
De installatie heeft alleen overdag gedraaid. Stilstaand water met daarin opgeloste meststoffen en organisch materiaal is een uitstekende voedingsbodem voor bacteriën. Deze bacteriën hebben er mogelijk ook voor gezorgd dat de doorstroming door de koolfilters heen verlaagd is. De installatie zoals in deze proef is toegepast is in de praktijk niet bruikbaar. Verbetering van de voorfiltratie zou deze installatie geschikt kunnen maken.

3.2 Actief koolstof duurproef 2

3.2.1 Resultaten gewasbeschermingsmiddelen

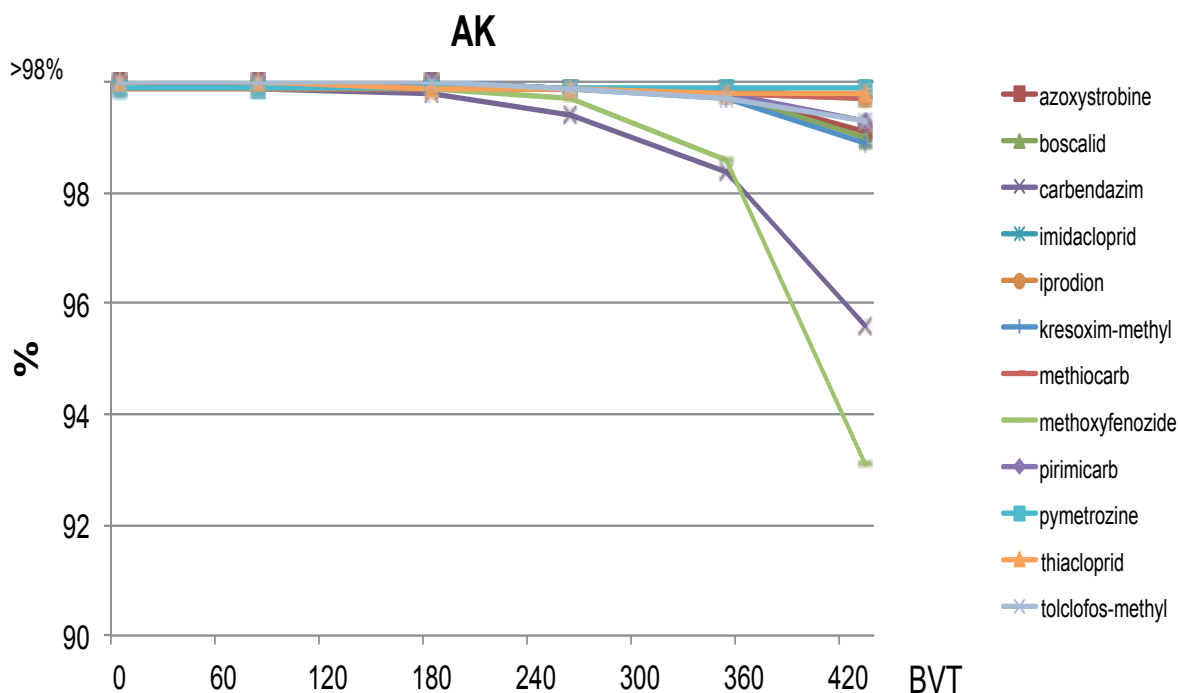
De installaties uit de test van duurproef 1 waren niet in staat om het zuiveringsrendement van >98% per werkzame stof langer dan 75.5 BVT te behouden, doordat de filterbehuizingen het begaven. Met HortiMaX en Fiber Filtration is duurproef 2 uitgevoerd, waarbij extra voorfiltratie is geïnstalleerd (50 µm) en de actief koolfilters continu belast zijn (tegen dichtgroeien met micro-organismen), zodat drukopbouw in het filter voorkomen zou moeten worden.

In Figuur 8 zijn de resultaten weergegeven van de proeven met het Disposorb actief koolstofsysteem van Fiber Filtration (monsternamenpunten 1 en 3, zoals in Figuur 2). Zoals te zien is, is het zuiveringsrendement bij korte belasting van de filters wederom >98%. Na verloop van tijd neemt de concentratie van sommige GBM in het behandelde water echter toe, zodat het zuiveringsrendement voor deze middelen lager wordt. Vooral methoxyfenozide en carbendazim laten een sterke afloop (doorslag) zien vanaf 260 behandelde bedvolumina (BVT). Na 430 BVT is het filter lek geraakt, waardoor de proef niet kon worden voortgezet. De voorfiltratie is niet fijn genoeg geweest om blokkades in de doorstroming van de filters te voorkomen.



Figuur 8 Zuiveringsrendement van alleenstaand actief koolfilter na voorfiltratie met 50 μm (vlakbedfilter).

Figuur 9 is een weergave van het zuiveringsrendement voor de stoffen uit het Standaard Water na behandeling met H_2O_2 + lage druk UV en hetzelfde type actief koolstoffilter als in Figuur 8 (in figuur 2 tappunten 1 en 2). Deze combinatie van technieken laat een minder sterke afname van het zuiveringsrendement zien dan het alleenstaande actief koolstoffilter, doordat ook de geavanceerde oxidatie met H_2O_2 en lage druk UV al een deel van de gewasbeschermingsmiddelen afbreekt. De gecombineerde installatie heeft minder behandelde bedvolumina gehaald dan het alleenstaande filter, doordat hier meer storingen opgetreden zijn tijdens de behandeling. Dit actief koolstoffilter is na 360 BVT lek geraakt, waardoor de proef niet kon worden voortgezet. Voor deze combinatie van technieken is dus niet vastgesteld hoe lang het duurt voordat doorslag van het filter plaatsvond.



Figuur 9 Zuiveringsrendement voor de middelen uit Standaard Water voor de gecombineerde H_2O_2 + UV + actief koolstof zuivering (HortiMaX + Fiber Filtration).

De oorzaak voor het lek raken van de filters is waarschijnlijk dezelfde als in duurproef 1, ondanks de geïnstalleerde voorfiltratie en de continue doorstroming van de filters. De voorfiltratie is waarschijnlijk niet fijn genoeg geweest om de in het Standaard Water aanwezige huminezuren en illiet-deeltjes te kunnen verwijderen. De huminezuren zijn opgelost in het water, waardoor het met voorfiltratie nauwelijks uit het water te verwijderen is. De deeltjesgrootte van de gebruikte illiet klei is niet bekend, maar doordat de voorfiltratie klaarblijkelijk niet fijn genoeg is geweest, zijn deze deeltjes kleiner geweest dan $50\ \mu m$. Deze deeltjes hebben de grote poriën in de koolfilters verstopt, waardoor het water niet snel genoeg door het koolstoffilter kon stromen. Hierdoor heeft drukopbouw op de filterbehuizing plaatsgevonden. De filterbehuizingen zijn niet bestand tegen een overdruk van meer dan 0.5 bar, waardoor op de kwetsbaarste plekken (bovenop bij aansluitingen aan- en afvoerleidingen en onderaan bij de overgang tussen de behuizing en het voetstuk) lekkage is ontstaan.

3.3 Actief koolstof: oplossingsrichtingen

De zuiveringsresultaten van actief koolstoffilters met vers actief koolstof zijn op zich veelbelovend: >95% zuivering voor alle stoffen totdat lekkage optrad van het filter bij voorbehandeling met H_2O_2 + UV en doorslag van methoxyfenozide na 430 BVT bij alleen actief koolstof. Er is echter tot nu toe nog geen installatie beschikbaar voor de glastuinbouw die in staat is om gedurende langere tijd water te behandelen. Door het systeemontwerp raakte tot twee keer toe door drukopbouw de behuizing eerder beschadigd dan dat er doorslag van middelen door het actief koolstof plaatsvond.

Voorkomen moet worden dat drukopbouw op de filterbehuizingen plaatsvindt. Dit kan bereikt worden door verschillende maatregelen in te passen:

- Betere voorfiltratie: door fijner te filtreren is de belasting van het actief koolstof lager, waardoor dichtslibben van de installatie en daardoor drukopbouw voorkomen wordt.

- Terugspoelen van de filters: net als bij andere filters, zouden actief koolfilters teruggespoeld kunnen worden om blokkerende deeltjes te verwijderen en de in elkaar gedrukte deeltjes weer uit elkaar te krijgen. Terugspoelen kan zowel gedaan worden met lucht als met water, maar moet met beleid gedaan worden. Actief koolstof is bros materiaal wat bij teveel turbulentie aan slijtage onderhevig is, waardoor het beschikbare adsorptieoppervlak terugloopt. Langzaam lucht door het systeem heen bubbelen in de tegengestelde richting als de normale waterstroom kan hiervoor zorgen. Moment van terugspoelen moet bepaald worden door meting van de drukopbouw op de filters.
- Continue doorspoeling van het systeem: doordat water rijk aan voedingsstoffen door de filters loopt, vormen de filters een vestigingsplaats voor micro-organismen. Zeker in stilstaand water met voedingsstoffen kunnen bacteriën zich snel vermenigvuldigen. Continue doorstroming van de filters is daarom gewenst.
- Andere doorstroomroute door de filters: mogelijk is het kiezen van een andere doorstroomrichting door de filters een optie om dichtslibben en dichtgroei (en daarmee drukopbouw) tegen te gaan.
- Sterkere filterketels: toepassen van sterkere filterketels is slechts gedeeltelijk een oplossing voor het probleem. De druk zal door deze maatregel alleen verder oplopen (met een langere standtijd tot gevolg), maar uiteindelijk zal de zwakste schakel in het filter het begeven en zal lekkage optreden.

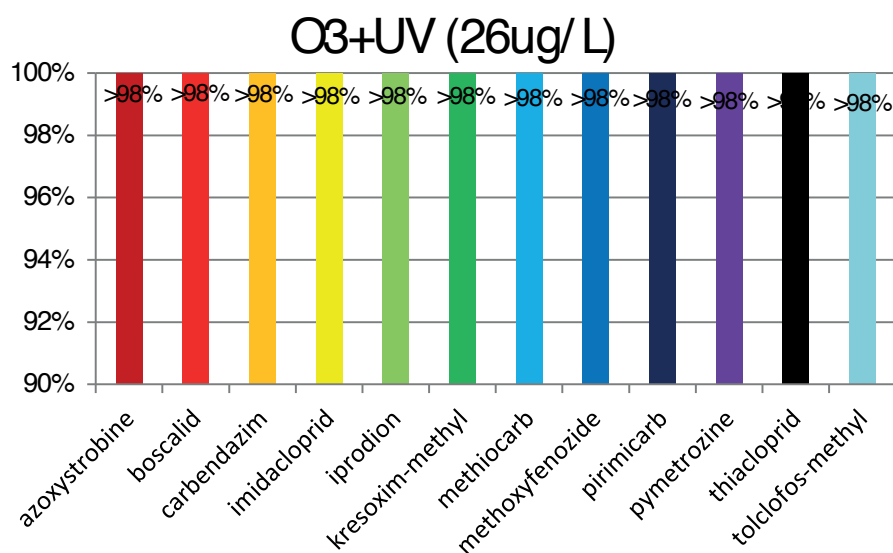
3.4 Actief koolstof proces en kosten afvoeren

Wanneer het zuiveringsrendement van actief koolstof onder de benodigde 95% komt, moet het afgevoerd en verwerkt of geregenereerd worden. Doordat er GBM geadsorbeerd zijn aan het actief koolstof, moet het actief koolstof als chemisch afval worden afgevoerd. Dit zou gedaan kunnen worden in een servicecontract met de toeleverancier van de installatie, die het actief koolfilter als een soort cassette na de gebruiksstermijn komt vervangen door een nieuwe cassette en de oude op een goede manier verwerkt of regeneert.

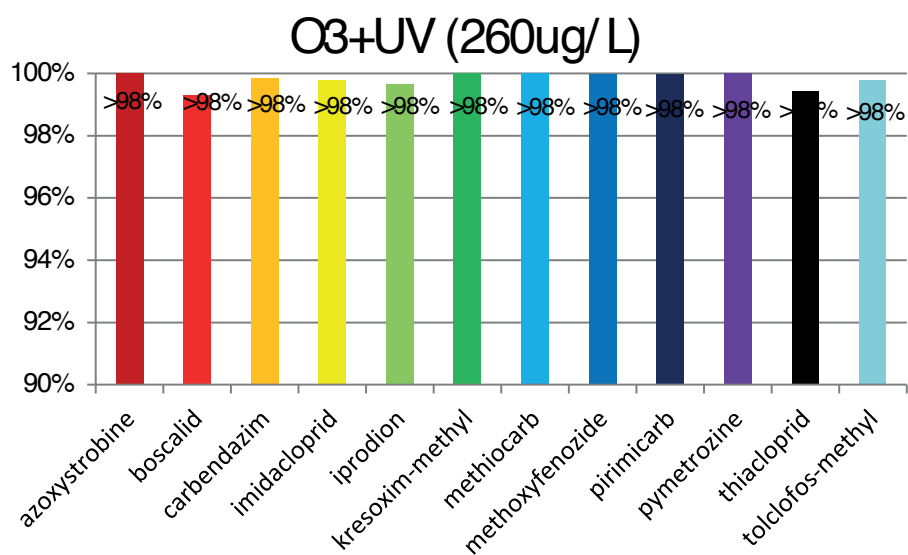
Volgens de emissienormen voor stikstof mag een tomatenteler vanaf 1 januari 2018 een totale hoeveelheid van 153 m³/ha/jaar lozen, bij 28 mmol/L nitraat in het lozingswater. Een filter van 330 L/ha actief koolstof moet op basis van bovenstaande test (duurproef 2) ieder jaar vervangen worden. Het af te voeren actief koolstof wordt per kg afgerekend als chemisch afval (€0.57/kg; offerte SDF Suez). Een filter van 330 L nat actief koolstof weegt ongeveer 300 kg, waarmee de kosten voor het afvoeren en verwerken uitkomen op €150 - €200, waarbij dan per keer afvoeren nog €40-50 aan servicekosten worden gerekend (persoonlijke communicatie SDF Suez).

3.5 Concentratiereeks ozon

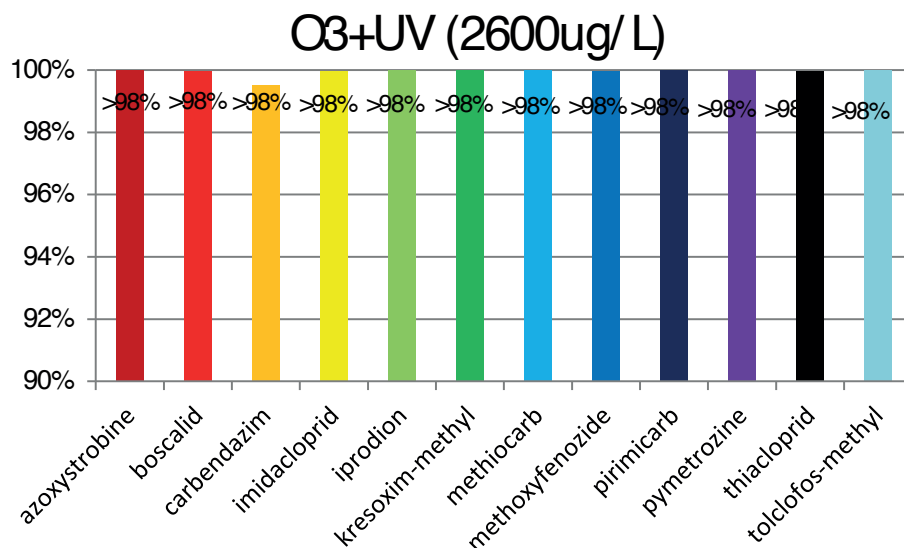
In Figuur 10 wordt een overzicht gegeven van het rendement van de behandeling van Standaard Water met in totaal 26 µg/L aan gewasbeschermingsmiddelen toegevoegd. Alle stoffen zijn onder de rapportagegrens van het onderzoekslaboratorium teruggevonden. De afbraak van de middelen is hierdoor >98%. Bij een verhoging van de middelen concentratie met een factor 10 (Figuur 11) bij dezelfde behandeltijd wordt het zuiveringsrendement iets lager, maar is nog steeds voor alle stoffen >98%. Verhoging met een factor 100 (Figuur 12) laat een vergelijkbaar beeld zien.



Figuur 10 Resultaten waterbehandeling Standaard Water 26µg/L met ozon en UV.



Figuur 11 Resultaten waterbehandeling Standaard Water 260µg/L met ozon en UV.



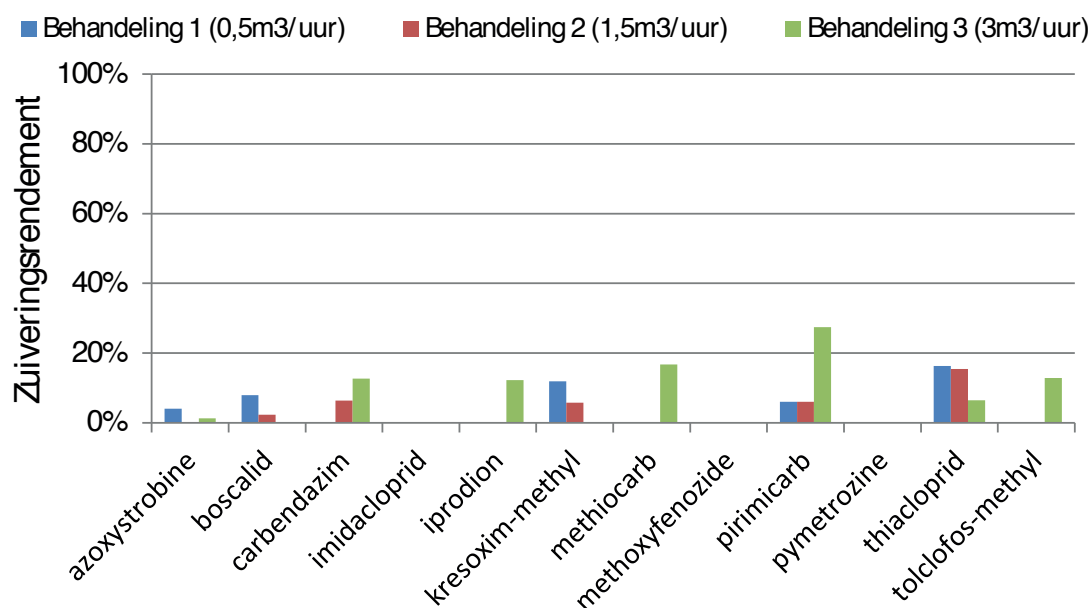
Figuur 12 Resultaten waterbehandeling Standaard Water 2600µg/L met ozon en UV.

In Figuren 11 en 12 is duidelijk te zien dat de analyseresultaten van de labs boven de 98% zuiveringsrendement minder betrouwbaar worden. Bij beide concentraties GBM in het Standaard Water wordt in de analyses nagenoeg niets teruggevonden. Variatie in de analyseresultaten zorgt voor kleine verschillen in het berekende zuiveringsrendement.

De concentratie GBM in het te behandelen water maakt voor de behandeling met ozon niet veel verschil. Bij de drie onderzochte concentraties zijn met dezelfde behandelwijze alle GBM met >98% verwijderd. De dosering ozon aan het Standaard Water in deze proeven was in alle gevallen hoog genoeg om dit zuiveringsrendement van >98% te halen. De dosering ozon is bij de lagere concentraties GBM daarom voor de praktijk hoger geweest dan nodig om het zuiveringsrendement te bewerkstelligen.

3.6 Ultrasound

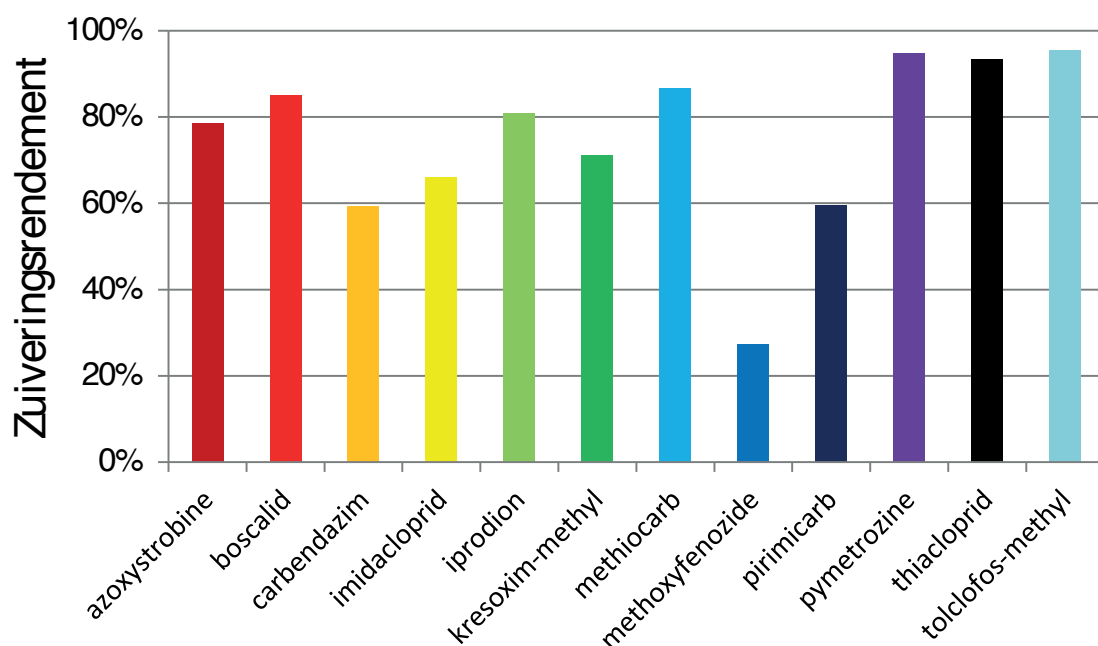
In Figuur 13 is het zuiveringsrendement voor de stoffen uit het Standaard Water weergegeven na behandeling met ultrasound. Voor verschillende stoffen is de gemeten concentratie in het behandelde water hoger dan in het onbehandelde water, wat leidt tot een negatief zuiveringsrendement. Stoffen kunnen echter niet gevormd worden in het behandelproces, dus wordt er aangenomen dat het zuiveringsrendement 0% is. De overige rendementen zijn zeer laag, mogelijk te wijten aan de variatie in de analyse van het onderzoekslab of een minder goede menging in het systeem. Er kan geconcludeerd worden dat het met ultrasound in deze constellatie niet mogelijk is om GBM af te breken.



Figuur 13 Resultaten van behandeling van Standaard Water met ultrasound van Luykx Ultrasound.

3.7 Multimediafilter

Het multimediafilter van HEC Holland CV haalt een zuiveringsrendement van gemiddeld ongeveer 75% bij behandeling van Standaard Water (Figuur 14). Dit zuiveringsrendement wordt volledig gehaald door adsorptie aan de verschillende filtermedia, de contacttijd van het water met het filter is te kort om biologische afbraak zijn werk te laten doen. De standtijd is in de proef niet vastgesteld. Het filter haalt een behoorlijk deel van de GBM uit het water, maar het zuiveringsrendement is niet voldoende hoog om aan de eis van minimaal 95% zuiveringsrendement per werkzame stof vanuit de overheid te kunnen voldoen.



Figuur 14 Resultaten van de behandeling van Standaard Water met een multimedia filter van HEC Holland CV.

4 Discussie en Conclusies

4.1 Discussie

Bij het opzetten van de proeven was op basis van eerdere proeven met actief koolstof, uitgevoerd door Bayer CropScience, rekening gehouden met een doorslagmoment ($<95\%$ zuivering voor een van de werkzame stoffen) van de koolfilters van 20.000 behandelde bedvolumina (BVT). De gewenste contacttijd van 20 minuten zou ervoor gezorgd hebben dat de test, bij non-stop belasting van het filter, een kleine 6700 uur zou duren. Het uitvoeren van een duurttest met Standaard Water kan alleen overdag plaatsvinden wanneer er toezicht is op de installatie en de hoeveelheid beschikbaar water. Daarom zou een duurttest tot 20.000 BVT ongeveer twee jaar duren. Daarom is ervoor gekozen de concentratie gewasbeschermingsmiddelen (GBM) met een factor 10 te verhogen in het verder gelijk gebleven Standaard Water. De concentraties huminezuren en illiet zouden dan ook met een factor 10 verhoogd moeten worden, om de in de test gehaalde standtijd te kunnen vermenigvuldigen met een factor 10 om de standtijd in de praktijk te berekenen, maar dat was technisch niet haalbaar (oplosbaarheid). Bovendien was aangenomen dat bij een goede voorfiltratie de huminezuren en illiet al uit het water verwijderd zijn voordat het water het actief koolfilter bereikt, waardoor verhoging van de concentratie in het Standaard Water niet zinvol zou zijn. De snelle verstopping van de koolfilters na voorfiltratie met een poriegrootte van $50\mu\text{m}$ heeft aangetoond dat deze aanname niet correct was. De vertaalslag van de gemeten bedvolumina in de proef naar een standtijd in de praktijk door te vermenigvuldigen met een factor 10 kan daarom niet meegenomen worden.

In de grafieken zijn de zuiveringsrendementen weergegeven zoals ze berekend zijn uit de ruwe analysegegevens, na statistische bewerking. Hierbij worden zuiveringsrendementen voor de verschillende werkzame stoffen gevonden die in sommige gevallen 100% zijn. Echter, de toegepaste analysemethode (LCMS en GCMS) heeft een grote onzekerheidsfactor: duplomonsers mogen volgens de gecertificeerde methode 50% van elkaar afwijken. De concentratie van de middelen in Standaard Water in combinatie met de rapportagegrenzen van de labs zorgen er daarom voor dat het met de gekozen bemonsteringsdichtheid niet realistisch is om zuiveringsrendementen $>98\%$ met voldoende zekerheid te kunnen specificeren (90% onzekerheidsinterval in de statistische analyse). Indien 99.5% via de toetsing moet kunnen worden aangetoond dan zal de proefopzet moeten worden aangepast: bijvoorbeeld meer herhalingen in monsternamen of $10\times$ hogere concentratie GBM.

4.2 Conclusies

In dit onderzoek is onderzocht of het in het Hoofdlijnenakkoord geëiste zuiveringsrendement van 95% per werkzame stof uit het Standaard Water gehaald wordt, hoe lang dit rendement gehaald wordt (voordat doorslag van de middelen door het actief koolfilter plaatsvindt) en of dit rendement ook gehaald wordt bij verhoogde concentraties GBM in het Standaard Water.

4.2.1 Actief koolstof

Filtratie met actief koolstof (granulair actief kool, contacttijd 20 minuten, geen voorfiltratie) van Standaard Water met gewasbeschermingsmiddelen in een verhoogde concentratie (factor 10) in duurtproef 1 haalt zowel met als zonder voorbehandeling met ozon na 3 behandelde bedvolumina (BVT) een zuiveringsrendement van $>98\%$ voor alle werkzame stoffen. Na 75.5 BVT is de test door lekkage van de koolfilters stopgezet, waarbij tot dan nog steeds een zuiveringsrendement van $>98\%$ gehaald is. De lekkage van het koolfilter is veroorzaakt door verstopping van het filter met huminezuren en illiet.

Filtratie met actief koolstof (granulair actief kool, contacttijd 48 minuten, 50µm voorfiltratie met zandfilter) van Standaard Water met gewasbeschermingsmiddelen in een verhoogde concentratie (factor 10) in duurproef 2 haalt zowel met als zonder voorbehandeling met H₂O₂ en lage druk UV na 3 behandelde bedvolumina (BVT) een zuiveringsrendement van >98% voor alle werkzame stoffen. Voor het actief koolfilter zonder voorbehandeling wordt een doorslag gevonden voor de eerste werkzame stof na 430 BVT. Dit actief koolfilter is bij deze standtijd lek geraakt door vervuiling met huminezuren en illiet. Bij toepassing van een voorbehandeling met H₂O₂ en lage druk UV blijft het zuiveringsrendement tot 360 BVT >98%. Ook dit actief koolfilter is bij deze standtijd lek geraakt door vervuiling met huminezuren en illiet. Na deze standtijd is nog geen doorslag van werkzame stoffen uit het Standaard Water gevonden.

Een factor 10 verhoging in de concentratie GBM in het Standaard Water was bedoeld om tijdsduur van de duurproef met een factor 10 te verkorten. Er was aangenomen dat de gekozen voorfiltratie in duurproef 2 ervoor zou zorgen dat een verhoging van de concentratie huminezuren en illiet niet noodzakelijk was voor een representatieve test, omdat deze extra toevoeging er voor behandeling met het actief koolfilter uitgefilterd zou zijn. De lekkage aan de filters laat zien dat deze aanname niet goed is geweest. De standtijd van de actief koolfilters is daarom uitgedrukt in de daadwerkelijk behandelde bedvolumina, in plaats van een verhoging met een factor 10. Een verbetering van de voorfiltratie zou een langere standtijd mogelijk moeten maken.

Volgens de emissienormen voor stikstof mag een tomatenteler vanaf 1 januari 2018 een totale hoeveelheid van 153 m³/ha/jaar lozen, bij 28 mmol/L nitraat in het lozingswater. Een filter van 330 L/ha actief koolstof moet op basis van bovenstaande test ieder jaar vervangen worden. Het af te voeren actief koolstof wordt per kg afgerekend als chemisch afval (€0.57/kg; GDF Suez). Een filter van 330 L nat actief koolstof weegt ongeveer 300 kg, waarmee de kosten voor het afvoeren en verwerken uitkomen op €150 - €200 per ha, waarbij dan per keer afvoeren nog €40-50 aan servicekosten worden gerekend (persoonlijke communicatie GDF Suez).

4.2.2 Batchmatige behandeling met ozon en UV

In een concentratiereeks met de middelen uit Standaard Water een factor 1, een factor 10 en een factor 100 verhoogd is aangetoond dat een batchmatige behandeling met ozon en nabehandeling met UV bij alle concentraties een zuiveringsrendement van >98% geeft. Het water is in alle gevallen 12 minuten behandeld bij een totale dosering van 2 mg O₃/L.

4.2.3 Ultrasound

Behandeling van Standaard Water met ultrasound laat nauwelijks afbraak van GBM zien (enkele middelen 0%, aantal andere middelen 30%). Deze techniek is in deze constellatie daarom niet geschikt om standalone toegepast te worden voor deze toepassing.

4.2.4 Multimediafilter

Behandeling van Standaard Water met een multimediafilter met poreus gesteente, natuurlijk zeoliet, biochar en kleikorrels met daarop micro-organismen geënt laat een effectiviteit van 30-90% zien voor de verschillende middelen. In de kleinschalige proef is het effect van de micro-organismen niet zichtbaar, omdat de micro-organismen tijd nodig hebben om de middelen om te zetten. In de praktijk zouden deze micro-organismen de levensduur van het multimediafilter kunnen verlengen door de adsorptieplaatsen voor GBM leeg te eten. Om aan het geëiste zuiveringsrendement van 95% te voldoen moet het filter verbeterd worden.

Literatuur

Hoofdlijnenakkoord, 2015.

Hoofdlijnenakkoord waterzuivering in de glastuinbouw. Via <https://www.rijksoverheid.nl/documenten/rapporten/2015/10/12/hoofdlijnenakkoord-waterzuivering-in-de-glastuinbouw>

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

KRW, Directive 2000/60/EC, 2000.

The EU Water Framework Directive. Via http://ec.europa.eu/environment/water/water-framework/index_en.html

Matsui, Y., D.U. Knappe, R. Takagi. 2012.

Pesticide Adsorption by Granular Activated Carbon Adsorbers. 1. Effect of Natural Organic Matter Preloading on Removal Rates and Model Simplification. Environmental Science & Technology 36, 15: pp. 3426-3431

Rijksoverheid, 2013.

Gezonde Groei, Duurzame Oogst: Tweede nota Duurzame Gewasbescherming periode 2013-2023. Via <https://www.rijksoverheid.nl/documenten/rapporten/2013/05/14/gezonde-groei-duurzame-oogst-tweede-nota-duurzame-gewasbescherming>

Van Ruijven, J.P.M., E.A. van Os, M. van der Staaij & E.A.M. Beerling. 2013.

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

Van Ruijven, J.P.M., E. van Os, M. van der Staaij & E.A.M. Beerling. 2014.

Evaluatie zuiveringstechniek voor verwijdering gewasbeschermingsmiddelen II; Wageningen UR Glastuinbouw, Rapport GTB-1334.

Bijlage 1 Standaard Water versie 1

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 maar de waarden fluctueren en kunnen oplopen tot 100 mg/L (Berckmoes, 2011).

Voor het standaard water wordt uitgegaan van een TOC van 20 mg/L; 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 1^e 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

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-1414

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.