



KWR 2021.015 | juni 2021

**Bloembollenteelt
Waterproof
Experimentele
resultaten**

Samenwerkingspartners



TOPSECTOR
WATER &
MARITIEM



Hoogheemraadschap van
Rijnland



waterschap
Hollandse Delta



W en J Schutte

Y&T Bloembollen BV



VAM WaterTech
Refreshing Agrofood



Rapport

Bloembollenteelt Waterproof Experimentele resultaten

KWR 2021.015 | juni 2021

Opdrachtnummer

402299

Projectmanager

Luc Palmen, Joep van den Broeke

Opdrachtgever

TKI Watertechnologie

Auteur(s)

Nienke Koeman

Kwaliteitsborger(s)

Roberta Hofman Caris

Verzonden naar

Alle projectpartners

Keywords

waterhergebruik, bloembollen, waterkwaliteit, waterzuivering, waterbehandeling, testen

Jaar van publicatie
2021

Meer informatie
Dr. Nienke Koeman
T +31 30 60 69 558
E nienke.koeman@kwrwater.nl

PO Box 1072
3430 BB Nieuwegein
The Netherlands

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

KWR

Juni 2021 ©

Alle rechten voorbehouden aan KWR. Niets uit deze uitgave mag - zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van KWR - 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.

Samenvatting

De bollenteelt in Nederland is een intensief gebruiker van gewasbeschermingsmiddelen en nutriënten, en draagt daarmee bij aan de verminderde kwaliteit van oppervlaktewater en grondwater waardoor Kader Richtlijn Water (KRW) doelen niet gehaald worden. Aan vullende maatregelen zijn nodig om te komen tot een betere (oppervlakte) waterkwaliteit waarbij minder gewasbeschermingsmiddelen in het water terecht komen. Dit kan door waterstromen op het erf te behandelen met technologie waarbij de gewasbeschermingsmiddelen verwijderd worden. Waterstromen zoals spoelwater van de bollen, water uit het dompelbad, water uit de spuitmachines.

Middels laboratoriumtesten is beoordeeld welke technologie een gewenste mate van afbraak of verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen (GBMs) kan bereiken. Dit rapport beschrijft de opzet en resultaten van de laboratoriumtesten.

Naar aanleiding van een technologiescreening (rapport KWR 2021.014) zijn enkele technologieën geselecteerd voor het uitvoeren van bench scale testen in het laboratorium. Deze zijn beoordeeld op het verwijderingsrendement van gewasbeschermingsmiddelen bij verschillende operationele instellingen. Voor de testen is gebruik gemaakt van Referentiewater (rapport KWR 2021.014). Het referentiewater bevat gewasbeschermingsmiddelen die representatief zijn voor gebruik binnen de bloembollenteelt, in representatieve concentraties en een matrix zoals ook gevonden wordt op bollenteelt bedrijven. Verdund referentiewater vertegenwoordigt verdunde stromen op het erf zoals spoelwater, regenwater wat via het erf afspoelt of een bezinkbassin. Geconcentreerd referentiewater vertegenwoordigt geconcentreerde stromen zoals dompelbadwater, water van een schuimbad of spuitvloeistof.

In totaal zijn zeven verschillende technologieën beoordeeld voor de verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen uit afvalwater van bloembollenbedrijven:

- 1 Membraanfiltratie
- 2 UV met en zonder peroxide
- 3 Ozon met en zonder peroxide
- 4 Elektrolyse
- 5 Plasma
- 6 Adsorptie met poeder actieve kool
- 7 Coagulatie (chemische en elektrocoagulatie)

De mate van verwijdering van een stof wordt grotendeels bepaald door stoffeigenschappen. Voor membraanprocessen zijn vooral grootte, lading en polariteit van belang. Voor adsorptie spelen deze parameters ook een rol, maar daarnaast ook zaken als de aanwezigheid van aromatische groepen, lengte en vertakking van koolstofketens en dergelijke naast het oppervlak van het adsorbens zelf, en voor oxidatie de aanwezigheid van structurelementen die wel of niet geoxideerd kunnen worden, zoals dubbele bindingen.

Hiervan zijn zes technologieën getest middels laboratoriumexperimenten, en is de verwijdering via membraanfiltratie berekend. Van alle technologieën was het mogelijk om het verdunde referentiewater te behandelen (Tabel 0-1). Bij gebruik van een NF membraan werd voor alle stoffen behalve carbendazim een verwijdering van >70% gevonden. Bij gebruik van een RO membraan werd voor carbendazim een verwijdering van 78% gevonden en de overige stoffen werden met >90% verwijderd. Bij gebruik van 600mJ/cm² werd slechts voor 3 stoffen een verwijdering van >70% gevonden. Toevoeging van 10 mg/l waterstofperoxide aan 600mJ/cm² UV verhoogde de verwijdering significant waarbij alleen pendimethalin voor minder dan 70% verwijderd werd, en 6

van de 9 stoffen zelfs met >90% verwijderd werd. Behandeling met 20 mg/l ozon gaf een verwijdering van >70% voor 7 van de 9 componenten waarvan zelfs 4 met meer dan 90% verwijderd werden. Toevoegen van 10 mg/l waterstofperoxide en verhogen van de ozondosering tot 35 mg/l zorgde er zelfs voor dat 7 stoffen met >90% verwijderd werden en de overige 2 stoffen, carbendazim en pendimethalin, met >70%. Bij elektrolyse kon niet van alle stoffen de verwijdering betrouwbaar worden vastgesteld doordat er nawerking in het monster was. Van vijf stoffen werd betrouwbaar een verwijdering van >90% vastgesteld bij de volgende instellingen: 15 min 8,5V, 83A, EC=9,6. Bij gebruik van plasma werd bij 1 kWh/m³ bij 8 van de 9 stoffen een verwijdering van >90% vastgesteld, alleen carbendazim werd 70% verwijderd. Bij gebruik van 0,1 mg/l Pulsorb WP235 werd alleen Tetrahydroptalimide minder dan 90% verwijderd. De resultaten geven aan dat alle negen geteste technologieën geschikt zijn voor de behandeling van referentiewater, en daarmee waarschijnlijk voor toepassing in de bloembollenteelt. De instellingen zijn niet geoptimaliseerd. Optimalisatie zou tot verdere verwijdering kunnen leiden.

Het was niet mogelijk om het geconcentreerde referentiewater met alle technologieën te behandelen. De UV-transmissie was te laag voor behandeling met UV. Voor behandeling met ozon begon het geconcentreerde referentiewater teveel te schuimen en lukte het niet om een experiment uit te voeren. Bij elektrolyse, plasma en coagulatie is niet getest of dit water te behandelen is. De behandeling van geconcentreerd referentiewater met poeder actief kool was mogelijk. Bij toevoegen van 40 mg/l werden zeven middelen met > 90% verwijderd.

Tabel 0-1: Verwijderingsrendement van verschillende behandelingen van verdund referentiewater. De kleur geeft de mate van verwijdering aan.

>90 %										
70 - 90%										
40 - 70%										
<40%										

methode	membraan filtratie		UV	UV + peroxide	ozon	ozon + peroxide	elektrolyse	Plasma	adsorptie
Dosering/ instelling	NF membraan	RO membraan	600 mJ/cm²	600 mJ/cm² + 10 mg/l	20 mg/l ozon	35 mg/l ozon + 10 mg/l peroxide	15 min 8,5V, 83A, EC=9,6	1kWh/m³	0,1 mg/l Pulsorb WP235
Tetrahydrophtalimide			-10,8	81,1	87,9	97,6	100,0	99,2	83,1
Imidacloprid	90	98	96,2	99,6	43,4	92,2	30,6	96,5	97,9
Thiophanaat-methyl	97	99,6	41,4	99,9	99,9	100,0		99,1	99,8
Carbendazim	33	78	-45,5	76,1	20,1	84,5	99,8	70,4	95,7
Dimethenamide-P	80	96	97,6	100,0	100,0	100,0	100,0	99,8	97,6
Prothioconazool	90	98	66,4	96,1	71,9	96,7	-	98,9	99,3
Prochloraz	90	98	39,3	94,7	98,7	99,8	71,1	99,2	100,0
Pyraclostrobin	97	99	94,7	96,8	90,1	98,7	99,7	99,6	100,0
Pendimethalin	97	99,6	28,6	66,3	83,4	88,0	97,7	99,3	100,0
Captan	90	98							
Folpet	87	98							

Carbendazim, tetrahydrophthalimide en pendimethalin worden in vergelijking met de andere gewasbeschermingsmiddelen minder goed verwijderd door de verwijderingstechnologieën uit Tabel 0-1. In de voorbehandeling worden deze stoffen echter beter verwijderd dan de overige stoffen (Tabel 0-2). Carbendazim en tetrahydrophthalimide zijn afbraakproducten die ontstaan tijdens de oxidatieve processen. Hoewel deze al in de waterstromen aanwezig zijn, en dan in de voorbehandeling verwijderd worden, ontstaan ze weer tijdens de oxidatieve behandelingen door oxidatie van folpet en thiofanaatmethyl. Dus hoewel het aanvullende technieken lijken te zijn voor deze stoffen, zal het in de praktijk slechts een kleine verbetering geven, doordat deze stoffen juist geproduceerd worden tijdens de behandeling met de oxidatieve methodes. Bij coagulatie gevolgd door membraanfiltratie of adsorptie is het wel aanvullend. Voor pendimethalin, is echter duidelijk dat voorbehandeling d.m.v. coagulatie al een deel van de stof kan verwijderen, waarna een van de andere gekozen technologieën de stof nog verder verwijderd. Zo kan in totaal toch een ruime verwijdering behaald worden.

Tabel 0-2: verwijderingsrendement met chemische en elektrocoagulatie van verdund referentiewater. De kleur geeft de mate van verwijdering aan, PFS=poly-ijzer-sulfaat, Vamfloc is een op aluminium gebaseerd coagulant.

methode	chemische coagulatie				elektrocoagulatie	
	40 mg/l PFS, pH 7,11	90 mg/l FeCl ₃ , pH 7,2	200 mg/l Fe ₂ (SO ₄) ₃ , pH 7,05	8 ml Vamfloc, pH 7,0	pH6-30(mA/cm ²)- 25min	pH9-30(mA/cm ²)- 25min
Tetrahydrophthalimide	34,1	20,1	44,4	49,7	88,8	96,9
Imidacloprid	0,0	5,5	8,3	4,1	86,7	69,7
Thiophanaat-methyl	23,6	21,3	28,6	42,3	100,0	100,0
Carbendazim	15,6	26,0	41,0	55,9	-15,3	80,2
Dimethenamide-P	2,7	8,2	0,0	0,0	99,7	99,9
Prothioconazool	11,8	41,6	42,3	47,5	99,1	100,0
Prochloraz	4,0	27,1	17,4	9,5	57,0	93,3
Pyraclostrobin	24,9	53,4	52,8	59,7	84,4	95,5
Pendimethalin	77,5	91,2	94,4	96,9	98,5	94,1
troebelheid	73,6	75,0	75,6	85,8		

Hieronder staat beschreven of een technologie geschikt is voor de behandeling van spoelwater en dompelbad water, en welke instellingen dan nodig zijn voor de verwijdering van minimaal 7 stoffen met een verwijderingsrendement van minimaal 90%. Om meer stoffen met dit rendement te verwijderen, of de stoffen met een hoger rendement te verwijderen, kunnen de procesomstandigheden geoptimaliseerd worden. Dat betekent een verhoging van de dosis bij oxidatieve processen en adsorptie, een fijner membraan bij membraanfiltratie of een hogere stroomsterkte bij elektrocoagulatie. Welke verwijdering gevraagd gaat worden, is een beleidskeuze die nog niet bekend is. Op basis van systematiek uit de glastuinbouw (minimaal 95% verwijdering van 11 individuele componenten) en op basis van de systematiek van de Stowa (minimaal 7 van de 11 componenten voor minimaal 70% verwijderd), is hier gekozen om de instellingen te tonen van minimaal 90% verwijdering van minimaal 7 van de 9 stoffen (Tabel 0-3).

Tabel 0-3: Geschiktheid van een technologie voor de behandeling van verdunde of geconcentreerde waterstromen, en de instellingen waarbij minimaal 7 stoffen met minimaal 90% verwijderd worden uit referentiewater.

	minimaal 7 stoffen voor minimaal 90% verwijderd			
technologie	geschikt voor verdunde waterstromen?	instelling verdunde waterstromen	geschikt voor geconcentreerde waterstromen?	instelling geconcentreerde waterstromen
membraan filtratie	Ja, mits membraanvervuiling geen grote rol speelt	NF membraan	niet getest	
UV	matig	bij 800 mJ/cm 3 stoffen >90% afbraak	nee	te lange bestralingstijd nodig/ te hoge UV adsorptie
UV + peroxide	matig	bij 600 en 800 mJ/cm en 10 mg/l H ₂ O ₂ 6 stoffen > 90% verwijdering. Verhogen H ₂ O ₂ dosis heeft mogelijk gewenste effect	nee	te lange bestralingstijd nodig/ te hoge UV adsorptie
ozon	ja	bij 45 mg/l O ₃ 6 stoffen >90% afbraak	nee	te veel schuimvorming
ozon + peroxide	ja	36 mg/l O ₃ en 10 mg/l H ₂ O ₂	nee	te veel schuimvorming
elektrolyse	?	analyses voor sommige parameters instabiel na elektrolyse, nawerking in monster	niet getest	
Plasma	ja	1 kW/m ³	niet getest	
Adsorptie aan PAK	ja	0,1 g/l (Pulsorb WP235)	ja	40 g/l (Pulsorb WP235)

Zoals hierboven beschreven zijn er meerdere technologieën geschikt voor de behandeling van spoelwater. Telers zullen daarom hun keuze baseren op andere aspecten zoals footprint, energiegebruik en kosten voor aanschaf (Capex) en bedrijfsvoering (Opex). Doordat de bovenstaande technologieën nog niet geoptimaliseerd zijn, zijn deze parameters niet exact bekend. Toch kan er in het algemeen wel een uitspraak over gedaan worden. Ook de mate van innovativiteit kan een rol spelen.

Voor telers kan ook de verwijdering van pathogenen een belangrijke rol spelen. Op basis van literatuur en praktijktesten (Hoofdstuk 13, 14 en 15) kan een verwachte verwijdering vastgesteld worden. Over het algemeen kan gesteld worden dat de dosis die nodig is voor de verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen door middel van geavanceerde oxidatie ongeveer 10x zo groot is als de dosis die nodig is voor de verwijdering van bacteriën. Virussen zijn over het algemeen iets persistenter dan bacteriën tegen Uv-licht, en schimmels zijn het meest persistent. Hoe dat echter voor specifieke pathogenen in de bollenteelt is, in deze matrix, is niet uitgezocht. De combinatie van waterstofperoxide met UV of met ozon zal de desinfectie effectiever maken doordat ook radicalen schade zullen aanbrengen aan de organismen. Het is aannemelijk dat bij de toegepaste dosering (800 mJ/cm² en 10 mg/l waterstofperoxide of 30 mg/l ozon en 10 mg/l waterstofperoxide) een verwijdering van minimaal log 3 aan plantpathogenen wordt gezien.

Bij het toepassen van nanofiltratie en omgekeerde osmose membranen worden virussen, bacteriën en schimmels volledig tegengehouden, mits het membraan integer is. De integriteit van een membraan kan gevolgd worden middels een geleidbaarheid meting of door meting van natuurlijke virussen.

Tabel 0-4: parameters op basis waarvan een teler een keuze kan maken voor de aanschaf van een technologie.

Technologie	Footprint (benodigde ruimte, m ²)	energiegebruik	Chemicaliën gebruik	innovatief	Verwijdering van pathogenen
ozon	0	++	-	0	Ja
ozon + peroxide	0	++	+	0	Ja
UV	+	++	-	0	Matig
UV + peroxide	+	++	+	0	Ja
adsorptie	+	0	+	0	Nee
membraan filtratie	+	+	-	0	Ja
elektrolyse	0	++	-	+	
Plasma	?	+++	-	++	

De geschatte kosten voor een installatie van 2 m³/uur die geschikt is voor de behandeling van spoelwater, liggen tussen te 10 en 20 k€. De kosten voor energie liggen onder de 0,2 kWh / m³ en vlokmiddel < € 0,10/m³ (bij 1 % DS).

Concluderend kan vastgesteld worden dat er meerdere technologieën beschikbaar zijn die gebruikt kunnen worden voor de verwerking van erfafspoelwater, waaronder spoelwater en dompelbadwater.

Voor het behandelen van verdunde afvalwaterstromen zoals spoelwater van de bollen zijn de volgende technologieën beschikbaar: ozonisatie, geavanceerde oxidatie met UV + peroxide (mits geoptimaliseerd door de dosering peroxide en/of UV te verhogen) of met ozon + peroxide, UV + ozon + peroxide, adsorptie met actief kool, membraanfiltratie met een fijn membraan, zoals een omgekeerde osmose membraan, elektrolyse of plasma. Combinaties van technologieën kunnen een nog hoger verwijderingsrendement opleveren, en aanvullend zijn voor het type stoffen wat met een laag rendement verwijderd wordt ((Yu, Choi et al. 2018)). Bij het toepassen van voorbehandeling met coagulatie wordt ook al een deel van de gewasbeschermingsmiddelen verwijderd.

Voor de behandeling van zeer vervuurd water zoals afkomstig van het dompelbad, of het schuimbad of spuitvloeistof, kan gekozen worden voor adsorptie met actieve kool.

De technologieën die geschikt zijn, zijn deels commercieel beschikbaar en worden ook al gebruikt in de glastuinbouw om aan de zuiveringsplicht te voldoen. De leveranciers van deze technologieën zijn daarom bekend met de gekozen systematiek en kunnen de instellingen zo kiezen dat ze voldoen aan beleid dat nog gemaakt moet worden.

Inhoud

Samenwerkingspartners	2
Rapport	3
Samenvatting	4
Inhoud	9
1 Inleiding	11
2 Laboratoriumtesten	12
3 Membraanfiltratie	13
4 Geavanceerde oxidatie met UV en peroxide	16
4.1 Materiaal en methode UV opstelling	16
4.2 Resultaten UV en peroxide	16
5 Ozon	19
5.1 Materiaal en methode ozon	19
5.2 Resultaten ozon	20
6 Elektrolyse	23
6.1 Materiaal en methode elektrolyse	23
6.2 Resultaten elektrolyse	23
7 Plasma	26
7.1 Materiaal en methode	26
7.2 Resultaten	27
8 Poeder actieve kool	29
8.1 Materiaal en methode poeder actief kool adsorptie	29
8.2 Resultaten actieve kool	29
8.3 Verklaring resultaten	33
9 Chemische Coagulatie	35
9.1 Materiaal en methode	35
9.2 Resultaten coagulatie	36
10 Elektrocoagulatie	38
10.1 Materiaal en methode	38
10.2 Resultaten	39
11 Vergelijking behandelingstechnieken	41

11.1	Pathogenen	44
12	Testen met praktijkwater	45
13	Behandeling van schuimvloeistof met actief kool	46
13.1	Resultaten adsorptie	46
13.2	Vergelijking met referentiewater	48
13.3	Praktische toepassing	48
14	Behandeling van spoelwater met behulp van ozon	49
15	Behandeling van spoelwater met ozon en UV	50
16	Waterkwaliteitsnormen	51
17	Conclusies	52
18	Referenties	53
I	Samenstelling referentiewater	54
II	Adsorptie isothermen poeder actief kool	56
III	Cumulatieve verwijdering GBM door chemische coagulatie	58

1 Inleiding

De bollenteelt in Nederland is een intensieve gebruiker van gewasbeschermingsmiddelen en nutriënten, en draagt daarmee bij aan de verminderde kwaliteit van oppervlaktewater en grondwater waardoor Kader Richtlijn Water (KRW) doelen niet gehaald worden. Aanvullende maatregelen zullen nodig zijn, en de bollenteelt sector zoals verenigd in de Koninklijke Algemeene Vereeniging voor Bloembollencultuur (KAVB) wil zich daar actief voor inzetten.

Directe aanleiding voor dit project is dat verschillende bollenteeltbedrijven in Noord Holland willen investeren in vernieuwende en duurzame technieken, mede in het licht van mogelijke aanscherping van de wet- en regelgeving. Deelnemende waterschappen willen als waterbeheerder emissiereductiemaatregelen bevorderen in samenwerking met partners, en duurzame waterconcepten in de praktijk te helpen realiseren.

Middels laboratoriumtesten is uitgezocht welke technologie een gewenste mate van afbraak van gewasbeschermingsmiddelen (GBMs) kan bereiken. Dit rapport beschrijft de opzet en resultaten van de laboratoriumtesten. Het is aanvullend op rapport KWR2021.014 waarin de opzet van het project, de samenstelling van het referentiewater, de technologiescreening en de aanbevelingen tot implementatie zijn beschreven.

2 Laboratoriumtesten

Naar aanleiding van de technologiescreening zijn enkele technologieën geselecteerd voor het uitvoeren van bench scale testen in het laboratorium. Deze zijn beoordeeld op het verwijderingsrendement van gewasbeschermingsmiddelen bij verschillende operationele instellingen. Voor de testen is gebruik gemaakt van Referentiewater (rapport KWR 2021.014). Het referentiewater bevat gewasbeschermingsmiddelen die representatief zijn voor gebruik binnen de bloembollenteelt, in representatieve concentraties en een matrix zoals ook gevonden wordt op bollenteelt bedrijven. Verdund referentiewater vertegenwoordigt verdunde stromen op het erf zoals spoelwater, regenwater wat via het erf afspoelt, een bezinkbassin of water van het koken van de bollen. Geconcentreerd referentiewater vertegenwoordigt geconcentreerde stromen zoals dompelbadwater, water van het schuimbadd en den spuitvloeistof. De samenstelling staat beschreven in bijlage 1.

Naar aanleiding van het literatuuronderzoek en besprekingen met de deelnemende partners uit het onderzoek, is gekozen om testen te doen met de volgende technologieën:

- Oxidatie en geavanceerde oxidatie: UV, UV met peroxide dosering, Ozon, ozon met peroxide dosering, plasma (uitgevoerd door Flowrox)
- Elektrolyse
- Adsorptie met actieve kool (poederkool, PAK)
- Chemische coagulatie en elektrocoagulatie.

Er is een simulatie gedaan van het effect van membraanfiltratie.

De mate van verwijdering van een stof wordt grotendeels bepaald door stoffeigenschappen. Voor membraanprocessen zijn vooral grootte, lading en polariteit van belang. Voor adsorptie spelen deze parameters ook een rol, maar daarnaast ook zaken als de aanwezigheid van aromatische groepen, lengte en vertakking van koolstofketens en dergelijk naast het oppervlak van het adsorbens zelf, en voor oxidatie de aanwezigheid van structuurelementen die wel of niet geoxideerd kunnen worden.

3 Membraanfiltratie

Bij KWR is een software applicatie ontwikkeld om de verwijdering van stoffen door nanofiltratie of omgekeerde osmose te voorspellen, genaamd Aquapriori (Vries, Wols et al. 2017). De applicatie combineert een procesmodel met de stofeigenschappen en berekent op basis daarvan het verwijderingsrendement. Op basis van circa 60 bekende stof-membraancombinaties en circa 100 adsorptie-isothermen, kan de applicatie het verwijderingsrendement voor elke willekeurige stof in de meegeleverde databank van ca. 2500 stoffen bepalen. Kritieke, stofafhankelijke modelparameters voor permeabiliteit (omgekeerde osmose) zijn gerelateerd aan moleculaire stofeigenschappen. De stofeigenschappen kunnen voor bekende, reeds gemeten of eerder bepaalde modelparameters van een (relatief kleine) set aan stoffen met statistisch gereedschap in verband worden gebracht. De verkregen regressierelatie staat bekend als Quantitative Structure Property Relationships (QSPRs), waarbij 'property' refereert naar een procesparameter zoals bijvoorbeeld een permeabiliteitsconstante of adsorptieconstante. Het complete model, bestaande uit de QSPR en een procesvergelijkingen die rekening houdt met procescondities is gegoten in een softwareapplicatie met grafische interface. Daarmee kan een gebruiker een stof invoeren, als ook de procescondities en -configuratie. Informatie over stoffen, materialen (membranen en koolsoorten) en brongegevens zijn opgeslagen in een database die onderdeel uitmaakt van de applicatie.

Er is voor een nanofiltratiemembraan en een omgekeerde osmose membraan gekeken naar het verwijderingsrendement van de stoffen in het verdunde referentiewater. Hierbij is verondersteld dat er geen invloed is van onderlinge interactie van de stoffen. Dat is een gevalideerde aanname voor lage concentraties stoffen (1-10 µg/l). Of het een rol speelt bij de concentraties zoals aanwezig in het referentiewater (0,35 – 5 mg/l) is moeilijk te voorspellen. Er is geen rekening gehouden met mogelijke vervuiling van het membraan. Bij referentiewater zou dit wel een rol kunnen spelen. Ook is er geen rekening gehouden met mogelijke matrixinteracties, zoals interactie tussen de stoffen onderling of interactie van de stof met de matrix waardoor bijvoorbeeld de oppervlakte lading anders zou kunnen zijn. Tabel 3-1 geeft de procesparameters aan die in het model zijn gebruikt, en Tabel 3-2 geeft berekende het verwijderingsrendement. Zoals verwacht is de verwijdering bij het omgekeerde osmose membraan hoger dan bij het nanofiltratie membraan. De verwijdering van carbendazim is significant lager dan de verwijdering van de andere stoffen. Carbendazim heeft een veel lager molgewicht dan de andere stoffen. Bij het gebruik van omgekeerde osmose met het gegeven membraan en onder de gegeven omstandigheden kan een verwijdering van alle stoffen behalve carbendazim, van > 95%, en van een aantal stoffen zelfs van >99% behaald worden.

Tabel 3-1: proces parameters gebruikt in Aquapriori modellering

Kentallen RO configuratie		
Membraaninstallatie:	1 stage (1 vat, 6 membranen per vat)	
Recovery	80,00	%
Feed flow	5	m ³ /h
Oppervlakte membraan	40	m ²
Temperatuur	16	C
Membraan 1	Desal HL	MWCO=225
Membraan 2	Hydranautics ESPA2-4040	MWCO=140

Gebruik gemaakt van AquaPriori model ontwikkeld door KWR

Tabel 3-2: verwijderingsrendement van de stoffen in referentiewater door een nanofiltratiemembraan (membraan 1) en een reverse osmosis membraan (membraan 2) onder de omstandigheden zoals aangegeven in Tabel 3-1

CAS	PREFERRED_NAME	%verwijdering membraan 1	%verwijdering membraan 2
67747-09-5	Prochloraz	90	98
178928-70-6	Prothioconazole	90	98
133-07-3	Folpet	87	98
175013-18-0	Pyraclostrobin	97	99
23564-05-8	Thiophanate-methyl	97	99,6
133-06-2	Captan	90	98
138261-41-3	Imidacloprid	90	98
40487-42-1	Pendimethalin	97	99,6
163515-14-8	Dimethenamid-P	80	96
87674-68-8	Dimethenamid	80	96
10605-21-7	Carbendazim	33	78

Wanneer er gekozen wordt voor het toepassen van membraanfiltratie, ontstaat een stroom waarbij de gewasbeschermingsmiddelen in grote mate verwijderd zijn, en een kleine geconcentreerde stroom. In de bovenstaande berekening is uitgegaan van een recovery van 80%. Dat betekent dat er per m³ ingaand water, 0,8 m³ relatief schoon water wordt geproduceerd (permeaat), en 0,2 m³ zeer vervuild water, zie Tabel 3-3. Dit vervuilde water zal alsnog behandeld moeten worden.

Veel technieken die geschikt zijn voor de behandeling van spoelwater maar ook van de geconcentreerde stroom, zoals AOP, zijn efficiënter bij hogere concentraties, en er hoeft dan maar een kleine stroom behandeld te worden. Daarom kan het alsnog gunstig zijn om een combinatie van membraanfiltratie en een afbraaktechnologie toe te passen. Dat is in dit onderzoek niet getest.

Tabel 3-3: concentraties in permeaatstroom en concentraatstroom bij een recovery van 80%

		membraan 1		membraan 2	
	Verdund referentie water influent	permeaat	concentraat	permeaat	concentraat
Concentratie	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
prochloraz	1,8	0,180	8,280	0,036	8,856
prothioconazool	0,96	0,096	4,416	0,019	4,723
folpet	4,5	0,585	20,160	0,090	22,140
pyraclostrobine	1,5	0,045	7,320	0,015	7,440
thiofanaat-methyl	5	0,150	24,400	0,020	24,920
Captan	5	0,500	23,000	0,100	24,600
imidacloprid	0,35	0,035	1,610	0,007	1,722
pendimethalin	2,5	0,075	12,200	0,010	12,460
dimethamid	2,12	0,424	8,904	0,085	10,261
carbendazim	1,455	0,975	3,376	0,320	5,995

4 Geavanceerde oxidatie met UV en peroxide

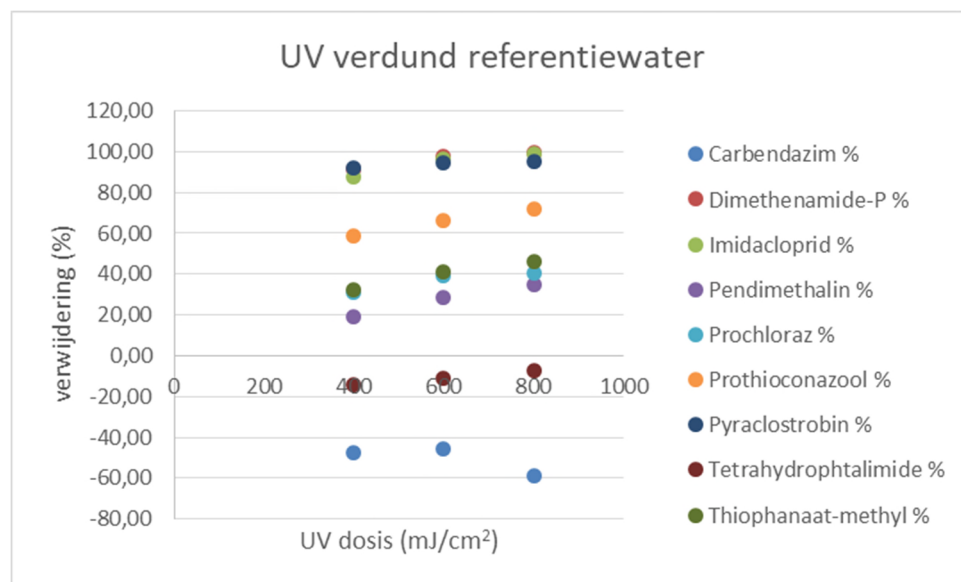
4.1 Materiaal en methode UV opstelling

De testen zijn uitgevoerd met verdund referentiewater (samenstelling in Bijlage). De absorptie bij 254 nm was $0,761 \text{ cm}^{-1}$. Het spreadsheet van Jim Bolton ("Unweighted" Fluence (UV Dose) Calculations for a Medium Pressure UV Lamp) werd gebruikt om de bestralingstijd te bepalen om de juiste dosering te krijgen (Bolton and Linden 2003). De testen zijn uitgevoerd met een collimated beam UV-opstelling (Harmsen 2004). Hierbij wordt een volume van 150 ml in een petrischaal bestraald met een gedefinieerde hoeveelheid UV licht. Voor de experimenten is een lage druk UV lamp gebruikt (type PLL90W). De gebruikte UV dosis was 400, 600 en 800 mJ/cm^2 . Bij een aantal experimenten is ook waterstofperoxide toegevoegd tot een concentratie van 10 mg/l .

Er zijn geen UV en UV-peroxide experimenten uitgevoerd met geconcentreerd referentiewater. Het water heeft zo'n hoge UV adsorptie dat een zeer lange bestralingstijd (dagen) nodig zou zijn om een dosering van 400 – 800 mJ/cm^2 te bereiken. Dit is onpraktisch en de temperatuur van het water zou erg stijgen (gaan koken).

4.2 Resultaten UV en peroxide

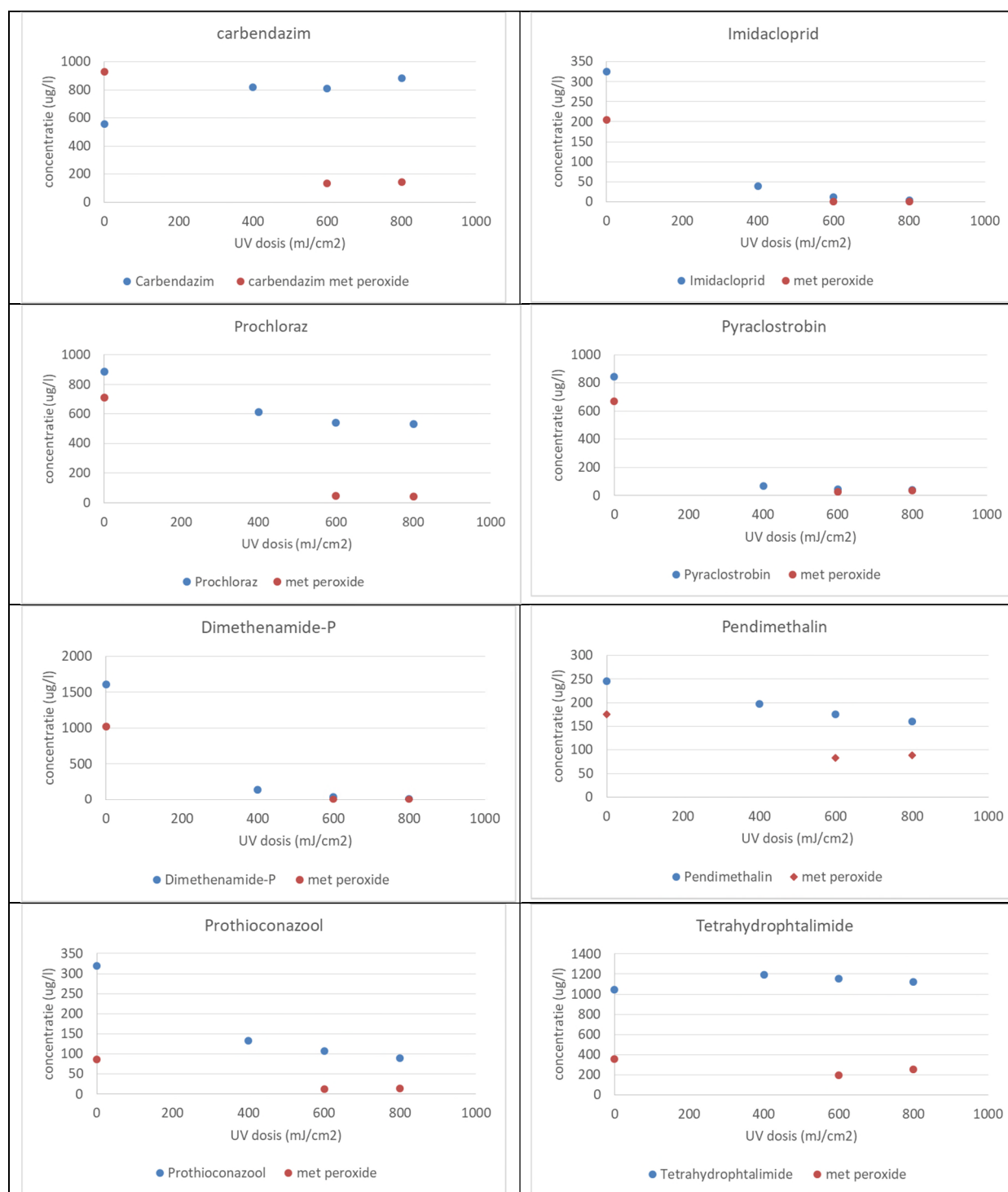
Figuur 4-1 laat de verwijdering van de actieve stoffen door fotolyse zien in verdund referentiewater bij de gebruikte dosering UV straling.

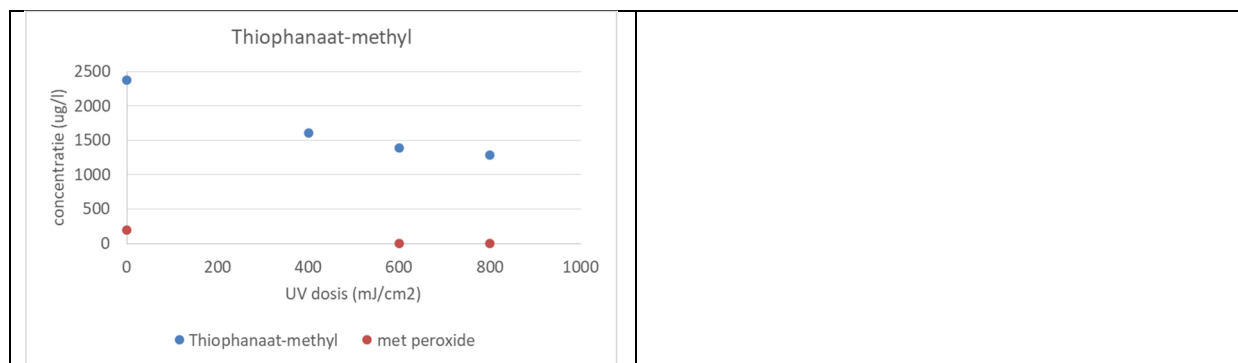


Figuur 4-1: verwijdering door UV fotolyse, verdund referentiewater

Met de gebruikte dosering van UV worden de meeste stoffen slechts gedeeltelijk verwijderd. Imidacloprid, Dimethenamide-P en pyraclostrobine worden meer dan 90% verwijderd. De overige stoffen worden bij de gebruikte dosering minder verwijderd. Er is een toename (negatieve verwijdering) van tetrahydrophtalimide (afbraakproduct van folpet) en carbendazim (afbraakproduct van thiofanaat methyl). Doordat dit beide afbraak producten zijn, is een toename mogelijk.

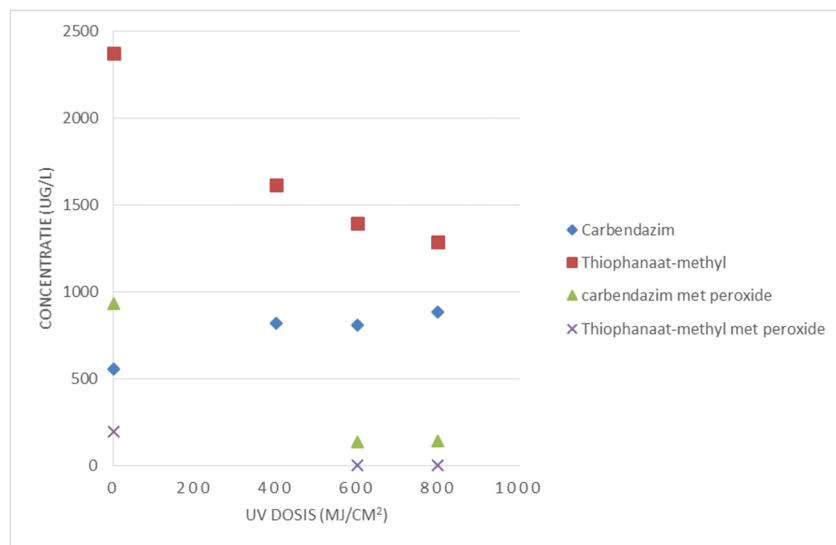
Bij 600 en 800 mJ/cm² is ook 10 mg/l waterstofperoxide toegevoegd. Dit heeft tot gevolg dat er een verhoogde verwijdering van alle stoffen is. Het waterstofperoxide heeft zelf ook al een oxiderend effect. Zonder UV dosis, maar wel met peroxide dosis, zien we een toename van carbendazim concentratie door afbraak van thiofanaatmethyl. Van de overige componenten zien we al een verlaagde concentratie ten opzichte van het referentiewater (Figuur 4-2 Bij een dosis van 0 mJ/cm² is er niets toegevoegd (blauw) of 10 mg/l peroxide (rood)). Bij prochloraz, prothioconazool en thiofanaat-methyl neemt de verwijdering toe tot >90% door toevoeging van waterstofperoxide.





Figuur 4-2: concentraties GBM na behandeling met UV of UV + peroxide

Carbendazim is toegevoegd aan het referentiewater, maar is ook een afbraakproduct van thiofanaatmethyl. Figuur 4-3 geeft de concentraties van beide stoffen aan bij de verschillende behandelingen. Wanneer er alleen UV toegepast wordt, neemt de concentratie thiofanaatmethyl af van 6,94 naar 3,7 $\mu\text{mol/l}$, een afname van 3,18 $\mu\text{mol/l}$, en neemt de concentratie carbendazim toe van 2,9 naar 4,6 $\mu\text{mol/l}$ een toename van 1,70 $\mu\text{mol/l}$. Dit is niet proportioneel, dus niet alle thiofanaatmethyl die verdwijnt, wordt volledig omgezet naar carbendazim. Een gedeelte reageert door naar een ander afbraakproduct, of een gedeelte van het carbendazim wordt omgezet naar een ander afbraakproduct. Het toevoegen van waterstofperoxide aan het referentiewater (UV dosis = 0 mJ/cm²) heeft tot gevolg dat de thiofanaatmethyl concentratie afneemt van 2375 $\mu\text{g/l}$ (6,94 $\mu\text{mol/l}$) naar 195 $\mu\text{g/l}$ (0,57 $\mu\text{mol/l}$), maar de carbendazim concentratie toeneemt ten opzichte van het referentiewater. Ook dit is niet proportioneel maar laat weer zien dat thiofanaatmethyl, ten minste gedeeltelijk, omgezet wordt naar carbendazim. Wanneer waterstofperoxide in combinatie met UV wordt toegepast, breekt ook carbendazim af, en nemen de concentraties van beide stoffen af. Carbendazim met >75% en thiofanaatmethyl met >99%.



Figuur 4-3: thiofanaatmethyl en carbendazim bij UV radiatie en waterstofperoxide dosering

5 Ozon

Ozonisatie is een methode om organische componenten in water te oxideren. Wanneer hieraan ook waterstofperoxide wordt toegevoegd, wordt het geavanceerde oxidatie genoemd, omdat er hydroxyl radicalen worden gevormd, die reageren met de organische stof.

5.1 Materiaal en methode ozon

De ozonisatie experimenten zijn uitgevoerd met een BMT-laboratorium opstelling (Figuur 5-1). Deze bestaat uit een BMT 803 BT ozon generator en twee BMT 964 ozon analysers (BMT MESSTECHNIK GMBH, Stahnsdorf, Germany). Voor elk experiment werd de ozongenerator gevuld met 1L watermonster van verdund referentiewater. De ozon werd geproduceerd uit pure zuurstof. De ozongenerator werd gestart met een continu debiet van ~ 1.7 N-L/min (normaal liter, 1 liter gas onder 1 bar druk bij 20°C), en het water werd continu gerecirculeerd in de tegengestelde richting van het gas. De ingaande en uitgaande ozonconcentratie in de gasfase werd iedere seconde gelogd en het verschil hiertussen, verrekend met het debiet en de beluchtingstijd, is de opgenomen hoeveelheid ozon. Dit wordt dan het ozonverbruik.

$$\text{ozonverbruik} = \frac{(C_{\text{gas,in}} - C_{\text{gas,uit}}) * Q_{\text{gas}} * t}{V_{\text{effluent}}}$$

Er vindt dus een overdosering plaats.

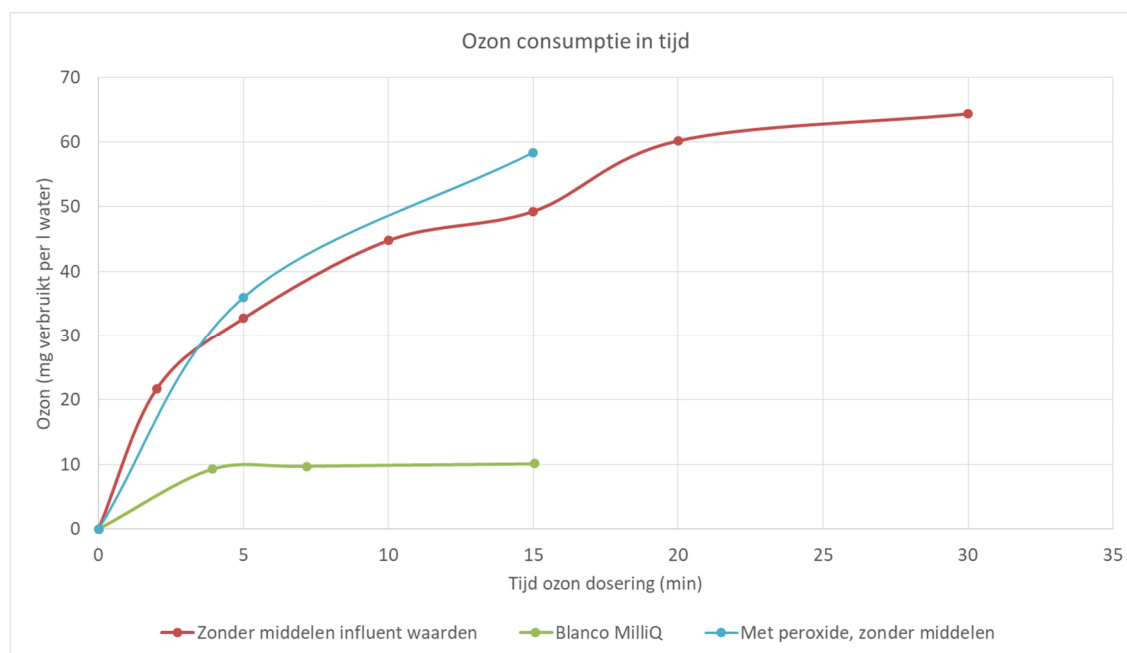
De watermonsters zijn hadden de volgende contacttijden: 0, 2, 5, 10, 15, 20 en 30 minuten. Er zijn ook twee experimenten gedaan waarbij 10 mg/l waterstofperoxide aan het referentiewater is toegevoegd bij de start van het experiment. De contacttijd met ozon was hierbij 5 en 15 minuten.



Figuur 5-1: ozoninstallatie voor lab-experimenten. Rechts de kolom met het water belucht met ozon.

5.2 Resultaten ozon

Door het doseren van ozon worden de gewasbeschermingsmiddelen afgebroken. Door langer ozon toe te voegen wordt meer ozon gedoseerd en wordt er meer organische stof geoxideerd. De ozonconsumptie in de tijd is weergegeven in Figuur 5-2. Wanneer er ook waterstofperoxide is gedoseerd aan het begin van het experiment, vindt er sneller reactie plaats met de organische stof en is de ozonconsumptie bij dezelfde contacttijd hoger. Bij 15 minuten ozoneren is de ozon consumptie 50 mg/l terwijl in aanwezigheid van waterstofperoxide 58 mg/l ozon is geconsumeerd. De blanco geeft aan dat er gedurende de eerste 4-5 minuten ozon oplost in het water, maar daarna wordt er niet meer geconsumeerd.

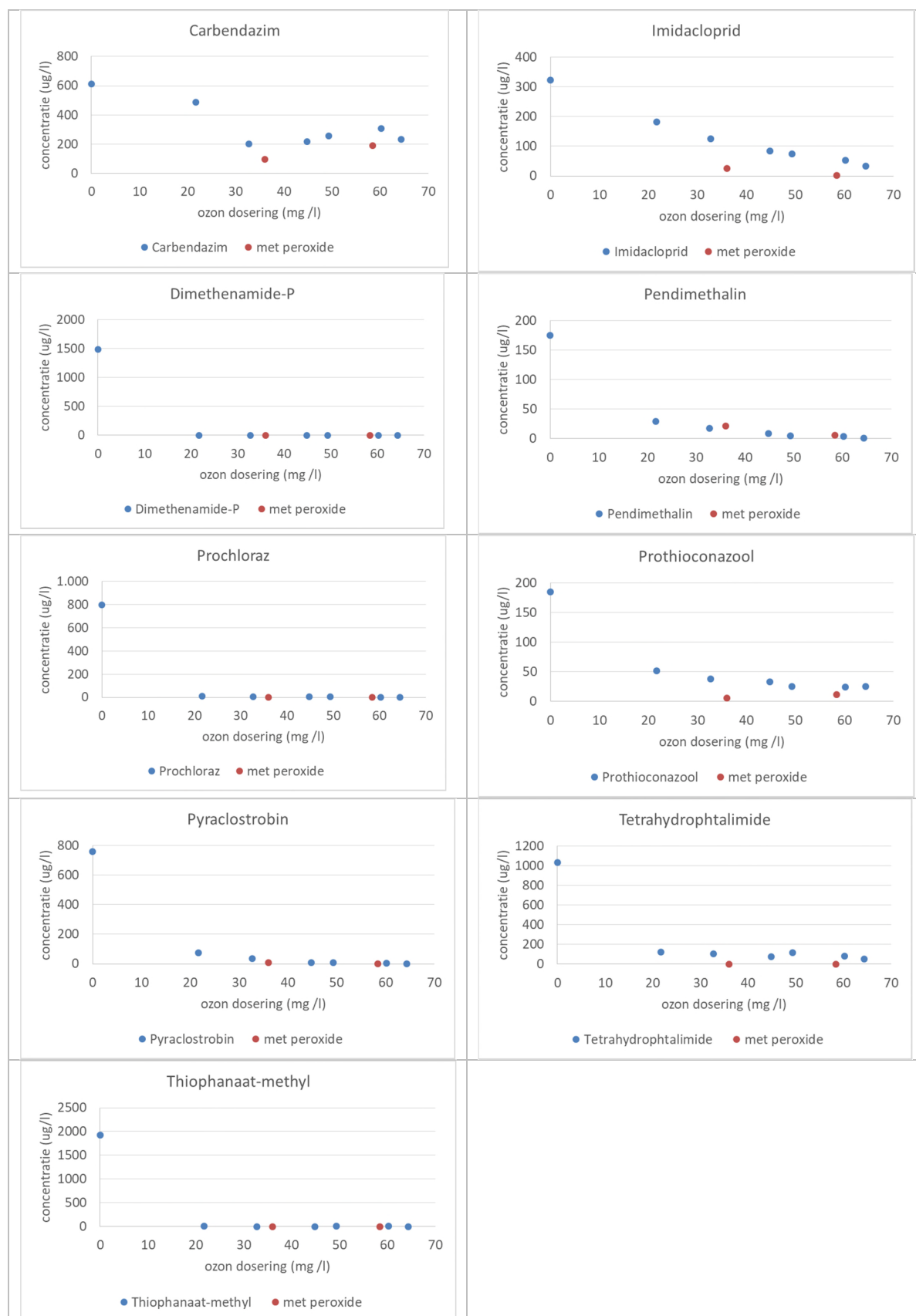


Figuur 5-2: ozonconsumptie in de tijd bij verdund referentiewater

Bij een hogere ozondosering, is ook een hogere afbraak te verwachten. In Figuur 5-3 zijn de concentraties weergegeven van de stoffen na dosering van verschillende hoeveelheden ozon. Al bij 20 mg/l ozon is de afbraak voor veel stoffen >70%. Er is ook een duidelijk verloop te zien in concentratie als functie van de ozondosering voor een aantal stoffen zoals imidacloprid.

Carbendazim is een afbraakproduct van thiofanaatmethyl. Thiofanaatmethyl breekt af tot zeer lage concentraties (van 1925 → <5 µg/l). Bij carbendazim lijkt de afbraak veel minder. Een deel van het toegevoegde carbendazim wordt waarschijnlijk afgebroken. Echter wordt een groot deel van thiofanaatmethyl omgezet naar carbendazim, wat vervolgens weer verder kan reageren. Het is daardoor verklaarbaar dat carbendazim niet lineair met de ozondosering afbreekt, terwijl dat bij veel andere stoffen wel wordt gezien.

De toevoeging van waterstofperoxide leidt tot een grotere verwijdering bij dezelfde ozondosering, als zonder toevoeging van peroxide. Dit is ook te verwachten.



Figuur 5-3: Concentratie gewasbeschermingsmiddelen in verdund referentiewater na ozonatie.

Tabel 5-1: relatieve verwijdering van GBMs m.b.v. ozon en ozon+10 mg/l peroxide

verwijdering t.o.v. blanco	Carbendazim	Dimethenamide-P	Imidacloprid	Pendimethalin	Prochloraz	Prothioconazole	Pyraclostrobin	Tetrahydrophthalimide	Thiophanate-methyl
Ozonverbruik (mg/l)	%	%	%	%	%	%	%	%	%
21,7	20,1	100,0	43,4	83,4	98,7	71,9	90,1	87,9	99,9
32,7	67,2	100,0	61,2	90,0	99,5	79,5	95,4	89,9	100,0
44,8	64,3	100,0	74,0	95,2	99,6	82,2	98,7	92,7	100,0
49,3	58,2	100,0	77,2	97,1	99,5	86,5	99,0	88,6	99,8
60,2	50,0	100,0	83,9	98,0	99,7	86,8	99,5	92,1	99,9
64,4	61,9	100,0	89,9	99,3	99,8	86,5	99,8	95,3	100,0
Met 10 mg/l peroxide									
Ozonverbruik (mg/l)	%	%	%	%	%	%	%	%	%
36,0	84,5	100,0	92,2	88,0	99,8	96,7	98,7	97,6	100,0
58,4	68,9	100,0	99,3	96,8	99,9	93,5	99,8	96,6	100,0

6 Elektrolyse

6.1 Materiaal en methode elektrolyse

Voor de testen met elektrolyse is gebruik gemaakt van een Oxigreen opstelling geleverd door Brightspark (Figuur 6-1). In deze opstelling is een innovatieve elektrode aanwezig waaraan de elektrolyse plaatsvindt. De instellingen waren gezet op een maximale stroomsterkte van 90A en een maximale spanning van 18V. 75L verdund referentiewater werd batch-gewijs gedurende een vastgestelde tijd behandeld: 30, 60, 120min. Na deze tijd werd een monster genomen van het behandelde water en werd een nieuwe batch gestart. Na deze drie experimenten is er NaCl toegevoegd aan het verdunde referentiewater zodat een oplossing ontstond met een geleidbaarheid van 10,6 mS/cm. Wanneer de geleidbaarheid van het water hoger is, is er minder elektrische weerstand en is het proces efficiënter. Met deze gezouten oplossingen zijn weer batch-gewijze experimenten gedaan met een behandeltime van 15, 30, 60, 90 en 120 min.



Figuur 6-1: elektrolyse opstelling. A: behuizing voor elektrodes waarover gerecirculeerd wordt. B: 75L batch voor het experiment. Dit wordt gerecirculeerd over de elektrode. C: paneel met de actuele spanning en stroomsterkte. D: Verdund referentiewater. E: Afvoervaten van behandeld referentiewater.

6.2 Resultaten elektrolyse

Het verdunde referentiewater heeft een lichtgele kleur. Wanneer er langer behandeld werd, werd de kleur ook minder (Figuur 6-2).



Figuur 6-2: Verdund referentiewater, na verschillende behandelzeiten. V.l.n.r.: 0, 15, 60, 120 min

Na starten van het experiment, werd vrij snel een constante spanning behaald. De stroomsterkte nam licht toe in de tijd bij de experimenten met het verdunde referentiewater. Bij de experimenten waarbij extra zout was toegevoegd, werd vrij snel een constante stroomsterkte gezien, terwijl de spanning gedurende het experiment iets daalde. De eindwaardes zijn te zien in Tabel 6-1.

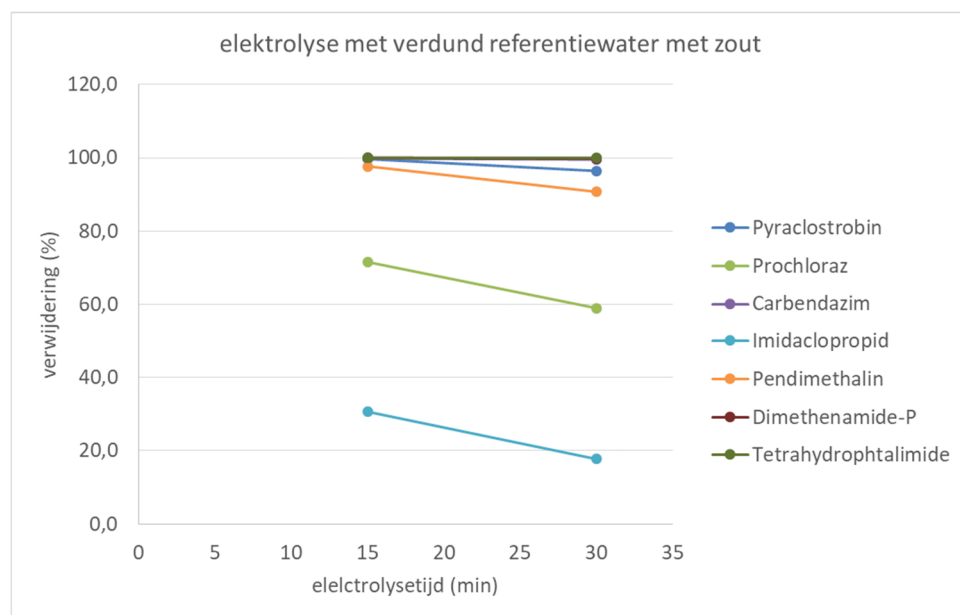
Tabel 6-1: enkele parameters aan het eind van het experiment.

test	EC	electrolysetijd (min)	V (V)	I (A)	P (W)	PH	EC (mS/cm)	ORP (mV)	T (°C)	Ladingstransport (mol)
t=0	1,7					7,8	1,801	9,1		
t=0	9,4					7,79	10	-106	19,6	
1	1,7	30	18	39	702	7,56	1,836	115,6		0,73
2	1,7	60	18	44	792	7,6	2,02	590	27,7	1,64
3	1,7	120	18	48	864	7,96	1,757	681	32	3,58
4	9,4	15	9,4	82	770,8	7,93	10,25	687	22,6	0,77
5	9,4	30	9,3	82	762,6	8,25	10,9	710	23	1,53
6	9,4	60	9,3	82	762,6	8,45	10,26	702	25,9	3,06
8	9,4	90	8,6	82	705,2	8,55	10,09	732	29,7	4,59
7	9,4	120	8,5	83	705,5	8,57	10,27	735	29,5	6,20

De temperatuur neemt toe gedurende het experiment. Dit zal voornamelijk komen door de recirculatiepompen. Bij een stroomsterkte van 83A gedurende 120 min vindt een ladingstransport plaats van 6,97 mol elektronen. Tijdens elektrolyse vindt deels oxidatie van chloride ionen naar chloor plaats.

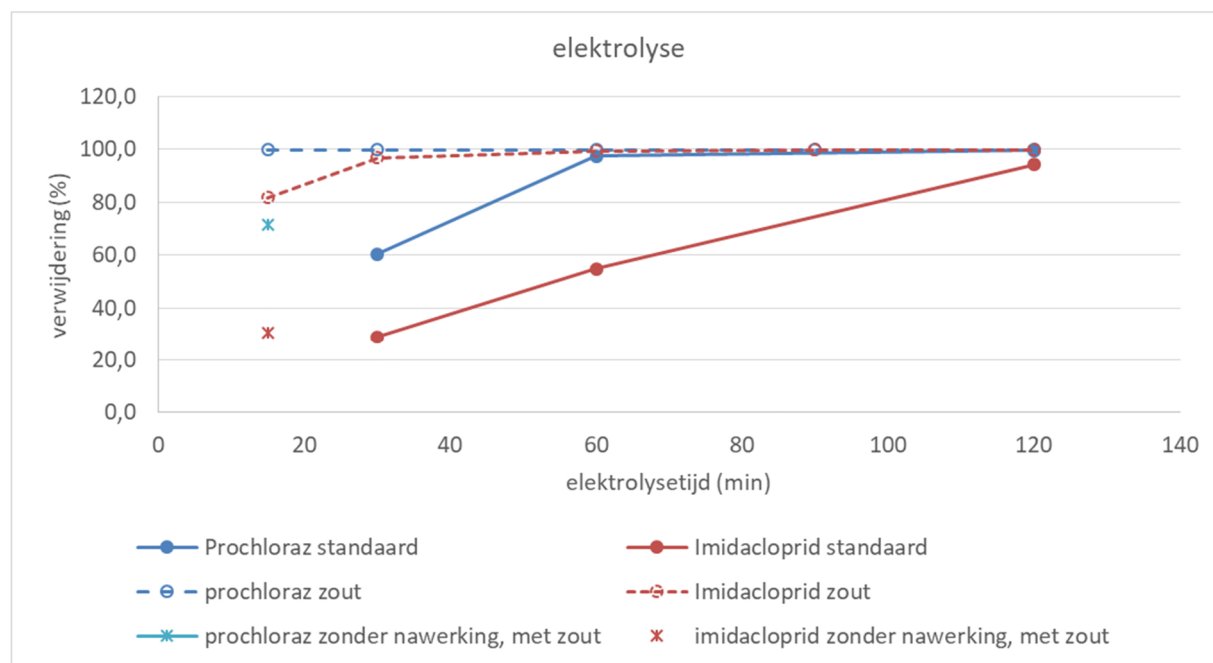
Bij twee monsters is direct na monstername natriumsulfiet (Na_2SO_3) toegevoegd om de reactie te stoppen. Bij de andere monsters is dat niet gedaan. Bij de monsters waarbij geen Na_2SO_3 is toegevoegd, is nog een nadering vastgesteld en zelfs na invriezen was het monster zo actief dat ook de interne standaard van het analyselaboratorium weggeëerde. Dit geeft aan dat een relatief korte elektrolyseperiode, gevolgd door een stand tijd, zou kunnen leiden tot vergaande verwijdering van de componenten.

Imidacloprid en prochloraz worden slechts gedeeltelijk verwijderd tijdens de elektrolyse. Van thiophanaat-methyl en prothioconalzoel kon geen betrouwbaar resultaat worden gegeven. De overige componenten worden vergaand verwijderd.



Figuur 6-3: verwijdering van GBMs na elektrolyse en toevoeging Na₂SO₃

Wanneer de reactie niet werd gestopt direct na de elektrolyse, kon de afbraak doorgaan in het monster. Voor prochloraz en imidacloprid werd een verdere verwijdering waargenomen (zie Figuur 6-4, sterretje ten opzichte van cirkel bij 15 min). Wanneer het monster een hogere geleidbaarheid had (onderbroken lijn in Figuur 6-4), kon een hogere stroomsterkte bereikt worden ten opzichte van een lagere geleidbaarheid (doorlopende lijn). Dit geeft meer reactief product. Dit is ook te zien in de hogere verwijdering bij een zelfde contacttijd.



Figuur 6-4: verwijdering van imidacloprid (rood) en prochloraz (blauw) door elektrolyse, zonder nawerking in het monster (sterretje) en met nawerking in het monster (cirkels)

7 Plasma

De Plasma experimenten zijn uitgevoerd door Flowrox (Finland).

7.1 Materiaal en methode

De experimenten zijn uitgevoerd met 50L verdund referentiewater. Water wordt van bovenaf in de opstelling gebracht. De bodem van de bak is geperforeerd, waardoor het water in de plasmareactor kan stromen. Wanneer de waterdruppels in contact komen met het plasmaveld, worden continu OH-radicalen gevormd. De radicalen zijn zo reactief dat ze in feite alleen voorkomen aan het plasma-water grensvlak, d.w.z. tijdens de vlucht van de waterdruppels door het plasmavolume. Het water wordt gerecirculeerd waardoor een batch water gedurende langere tijd behandeld kan worden. De oplossing werd bereid en in de watertank gedaan. Daarna mocht die in het systeem circuleren met terwijl het plasma actief was, en werden monsters genomen op vooraf bepaalde tijdsintervallen. De cumulatieve behandeltime geeft dus een precieze cumulatieve energiedosis volgens de formule:

$E = P * t / V$, waar

E = energiedosis (kWh/ m³)

P = plasma vermogen (kW/m³)

t = behandeltime (uur)

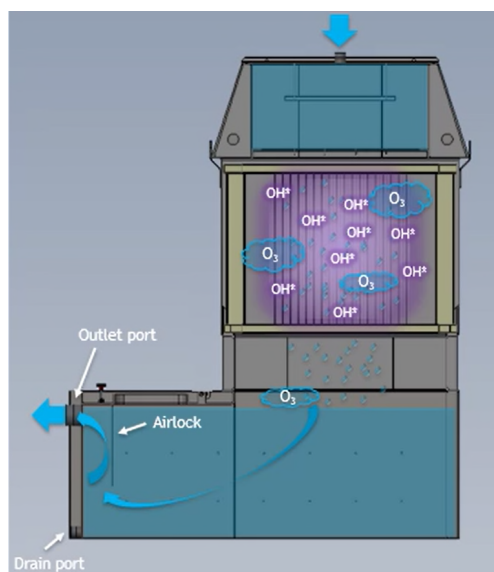
V = volume (m³)

Het gebruikte vermogen voor het plasma is 6,5 kW/m³.

Figuur 7-1 en Figuur 7-2 geven een foto en een schematische weergave van de opstelling.



Figuur 7-1: Plasma opstelling



Figuur 7-2: schematische weergave van de Plasma opstelling met bovenin de inlaat, in het paarse gedeelte het plasmaveld, en onderin de verzamel-tank

7.2 Resultaten

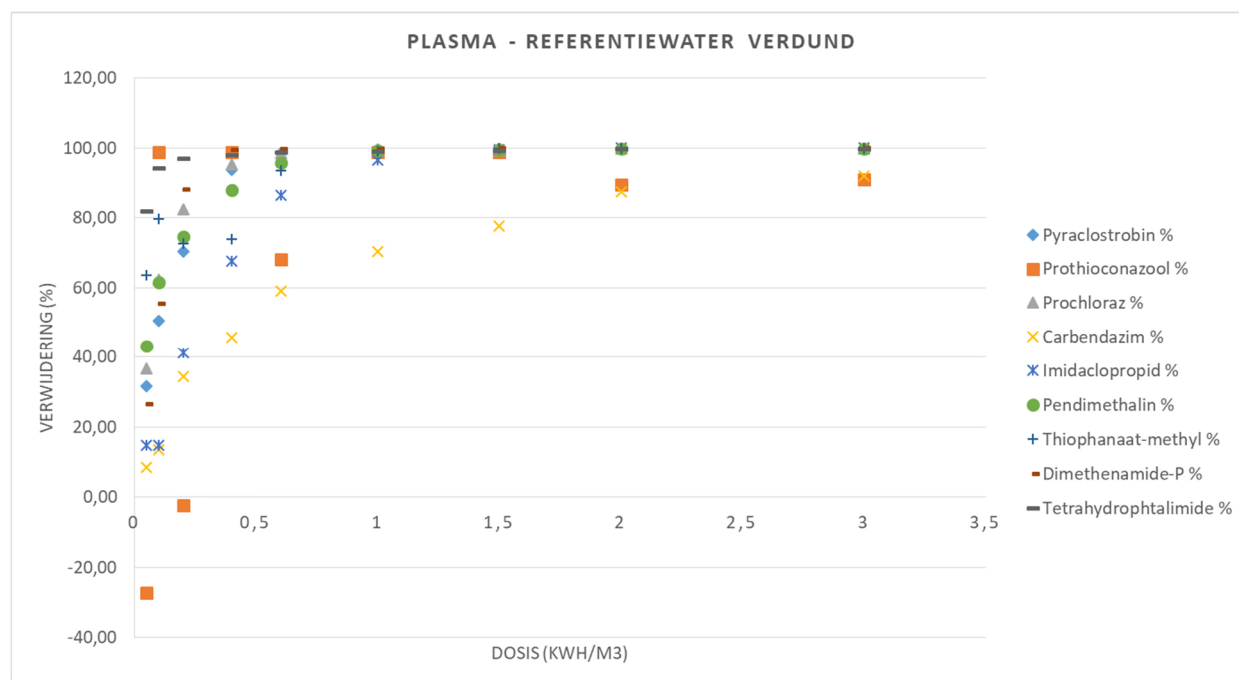
Gedurende een half uur is het water gerecirculeerd over het plasmaveld en zijn op vooraf bepaalde tijdstippen monsters genomen. Door het plasma is de temperatuur tijdens het experiment licht gestegen (kan ook door de pomp gekomen zijn), en is de pH licht gedaald.

Tabel 7-1: resultaten plasma experiment

Monster #	Dosis kWh/m ³	Behandeltijd hh:mm:ss	Cumulatief hh:mm:ss	Zuurstof %	T °C	pH
0	0	00:00:00	00:00:00	75	17,7	7,93
1	0,05	00:00:29	00:00:29	75	18,5	7,92
2	0,1	00:00:28	00:00:57	75	18,7	7,89
3	0,2	00:00:57	00:01:54	75	19,5	7,81
4	0,4	00:01:53	00:03:47	75	20,5	7,7
5	0,6	00:01:52	00:05:39	74	21	7,57
6	1	00:03:42	00:09:21	74	21,9	7,51
7	1,5	00:04:35	00:13:56	74	22,4	7,39
8	2	00:04:34	00:18:30	74	22,9	7,34
9	3	00:09:04	00:27:34	75	23,8	7,23

Van de genomen monsters is de verwijdering van de gewasbeschermingsmiddelen bepaald, zie Figuur 7-3.

Door plasma worden de GBMs verwijderd. Enkele componenten zoals thiofanaat methyl worden al redelijk makkelijk verwijderd (bij 0,1 kWh/m³, eind concentratie <1 µg/l), terwijl carbendazim zelfs na een dosis van 3 kWh/m³ nog niet volledig verwijderd is (eind concentratie =110 µg/l). Alle componenten werden bij deze dosis wel voor meer dan 90% verwijderd.



Figuur 7-3: verwijdering door plasma van GBMs in verdund referentiewater

8 Poeder actieve kool

Door middel van adsorptie kan organische stof verwijderd worden. Er zijn veel verschillende adsorbentia. Van actieve kool is bekend dat het onder meer gewasbeschermingsmiddelen kan adsorberen. De mate waarin adsorptie plaatsvindt is erg afhankelijk van de matrix waarin een stof zich bevindt.

8.1 Materiaal en methode poeder actief kool adsorptie

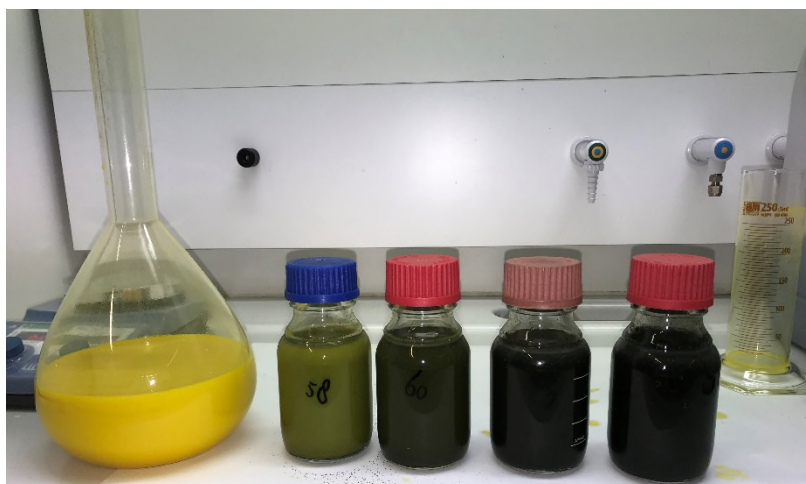
De testen zijn gedaan met Pulsorb WP235 als poederkool. Dit is een poederkool van Chemviron en geschikt voor toepassing in afvalwater. Er is aangetoond dat deze kool geschikt is voor de adsorptie van GBMs die toegepast worden in de tuinbouw, onder andere imidacloprid (Koeman-Stein, Palmen et al. 2018). De adsorptie isothermen zijn bepaald door verschillende concentraties actieve kool in evenwicht te laten komen met het referentiewater. De volgende concentraties actieve kool zijn toegevoegd aan verdund referentiewater (g/l): 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1; 2. Deze experimenten zijn in duplo uitgevoerd.

Aan geconcentreerd referentiewater zijn de volgende concentraties toegevoegd: 2, 8, 24, 40, 60, 80 g/l. De experimenten met 40 en 60 g/l zijn in duplo uitgevoerd.

Gedurende minimaal 2 uur heeft adsorptie plaats kunnen vinden. De aanname bij poeder actieve kool is dat dan een evenwichtssituatie is opgetreden. Hierna zijn de monsters gefiltreerd over een 1-3 μm filter (Whatman), en vervolgens over een 0,45 μm filter. Door de kool af te filtreren, wordt de adsorptie aan de kool gestopt. De analyse van de gewasbeschermingsmiddelen heeft plaatsgevonden in het filtraat.

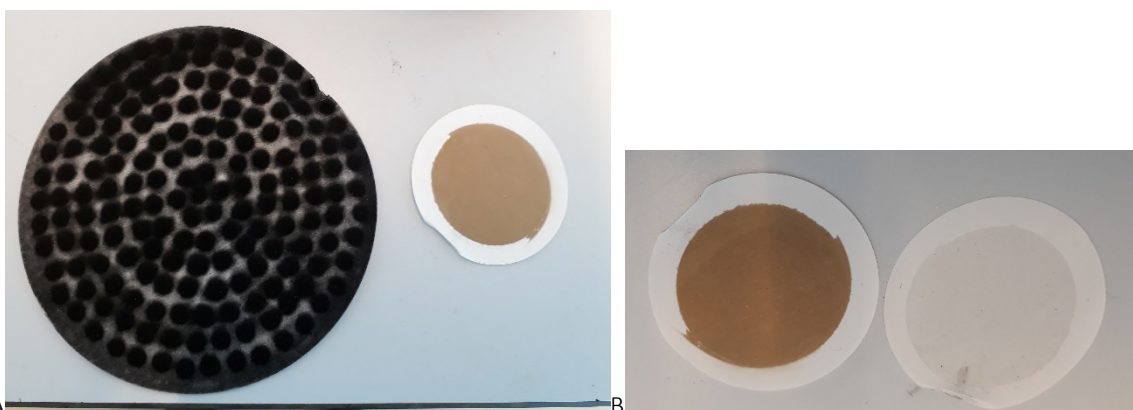
8.2 Resultaten actieve kool

De flessen met geconcentreerd referentiewater en 2 en 8 g/l actieve kool zijn niet geanalyseerd op gewasbeschermingsmiddelen. Het was visueel al duidelijk dat er nog steeds in hoge mate gewasbeschermingsmiddelen (of ten minste een van de gewasbeschermingsmiddelen) aanwezig waren (Figuur 8-1, gelige kleur en olieachtige glans). Ook was het lastig om deze monsters goed te kunnen filtreren. Bij alle experimenten met geconcentreerd referentiewater was er een laagje bellen en een gele/olieachtige substantie op de vloeistof te zien. Ook op de kool die achterblijft op het filter, was nog een gele olieachtige laag te zien.



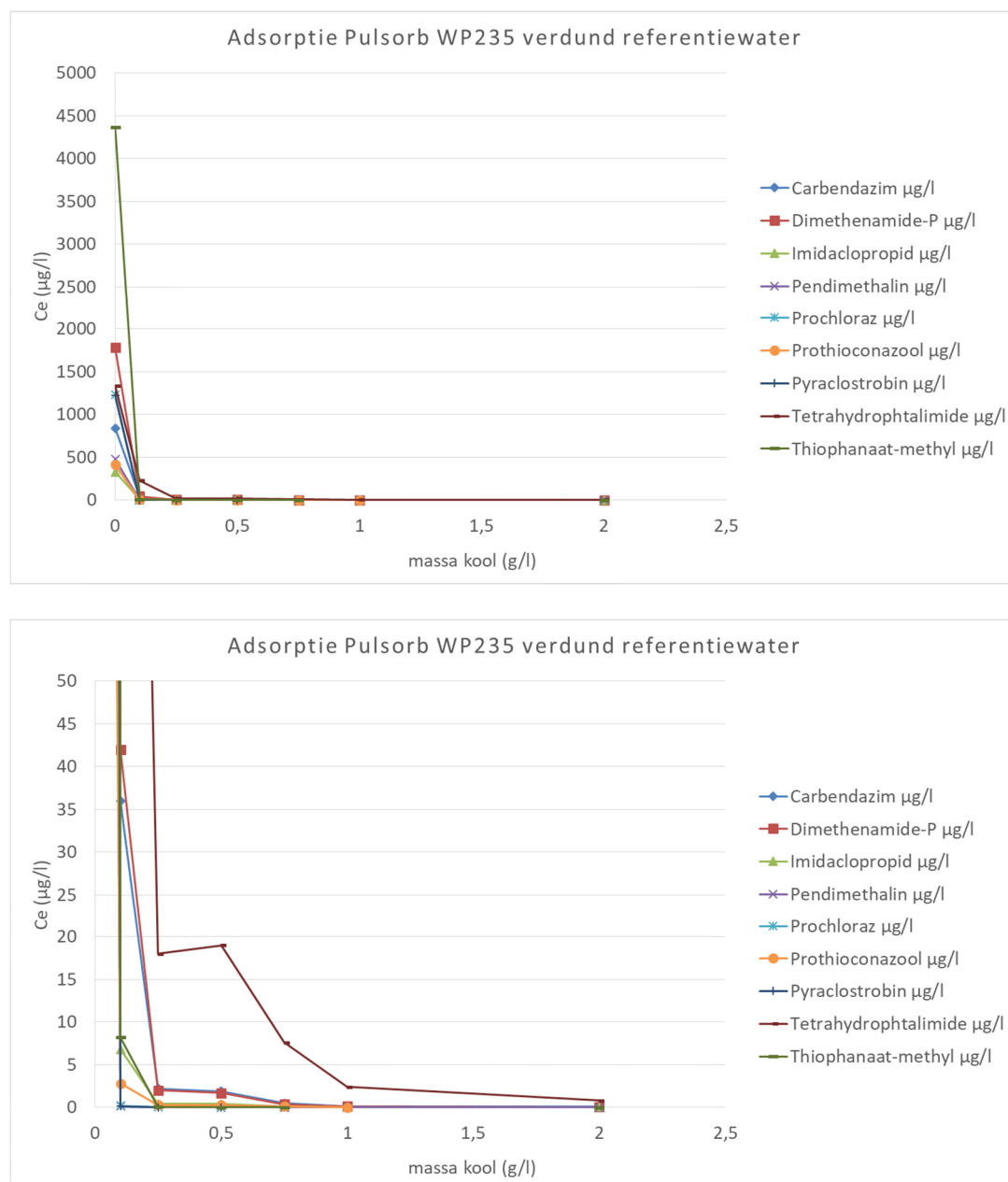
Figuur 8-1: adsorptietest met actieve kool. v.l.n.r.: (maatkolf) geconcentreerd referentiewater, (58) 2 g/l actieve kool, (60) 8 g/l actieve kool, 24 g/l actieve kool, 40 g/l actieve kool.

Bij experimenten met verdund referentiewater was het filtraat in alle gevallen kleurloos. Het grove filter was zwart en het fijne filter was bruin-grijs en werd lichter wanneer er meer kool in de fles had gezeten (Figuur 8-2). Dit kan betekenen dat niet alle organische stof geadsorbeerd is aan de actieve kool, en dat een deel hiervan achterblijft op het filter. De analyses zouden daarom een lichte onderschatting kunnen geven van de concentraties in de vloeistof na adsorptie.



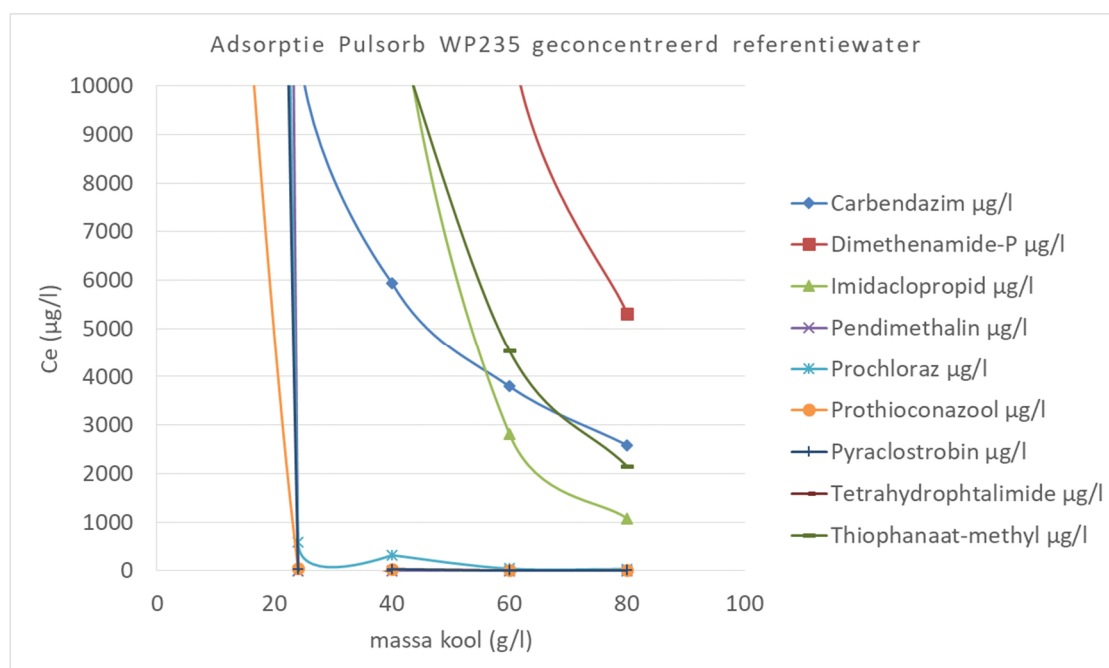
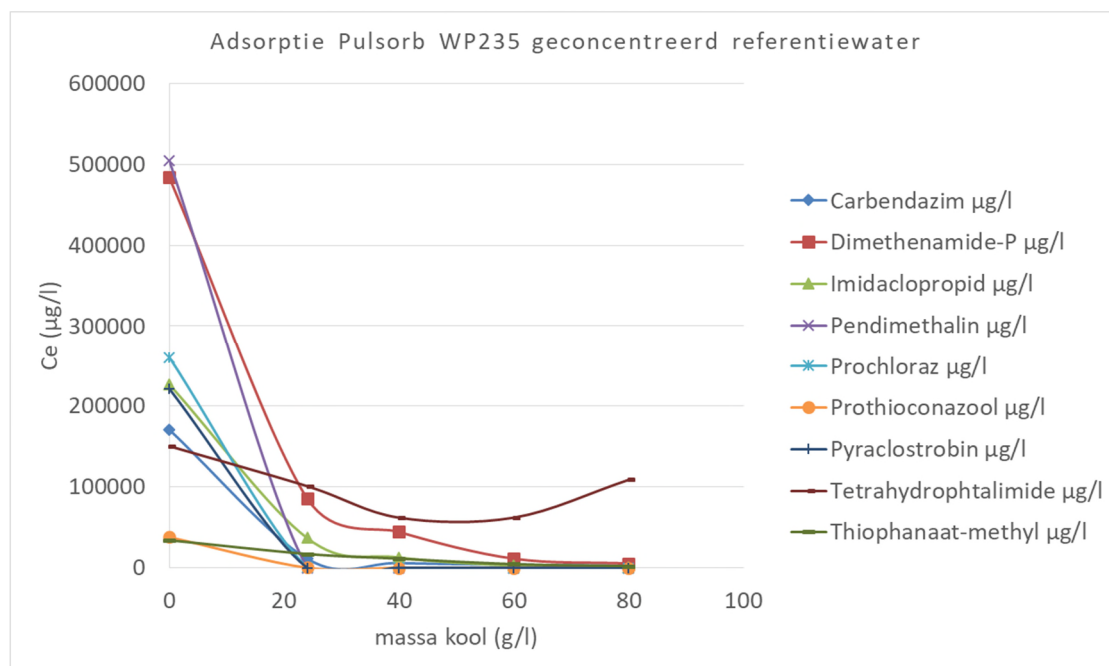
Figuur 8-2: Filters na actief kool adsorptie: A: grof filter en fijn filter bij 0.1 g/l kool. B: fijn filter bij 0.1 g/l (links) en 2 g/l (rechts) kool in verdund referentiewater.

Door het toevoegen van de actieve kool, worden de concentraties gewasbeschermingsmiddel in het water verlaagd. Bij verdund referentiewater wordt al bij dosering van 0,25 g/l kool een GBM concentratie bereikt van 2 $\mu\text{g/l}$ of lager (zie Figuur 8-3). Alleen de concentratie tetrahydrophthalimide (afbraak product van folpet) blijft hoog. Pas bij dosering van 1 g/l daalt de concentratie naar 2,4 $\mu\text{g/l}$. Alle stoffen behalve tetrahydrophthalimide worden bij 0,1 g/l voor >95% verwijderd uit verdund referentiewater.



Figuur 8-3: Concentraties na adsorptie van gewasbeschermingsmiddelen uit verdund referentiewater aan Pulsorb WP235. Boven: volledige curve, onder: uitsnede

Bij dosering van actieve kool aan geconcentreerd referentiewater worden de meeste stoffen ook goed verwijderd. De meeste stoffen worden bij een dosering van 24 g/l (laagste dosering) al voor > 80% verwijderd. Doordat de startconcentraties in het geconcentreerde referentiewater echter erg hoog zijn, is de resterende concentratie van een aantal stoffen nog steeds erg hoog (mg/l range).



Figuur 8-4: Concentraties na adsorptie van gewasbeschermingsmiddelen uit geconcentreerd referentiewater aan Pulsorb WP235. Boven: volledige curve, onder: uitsnede

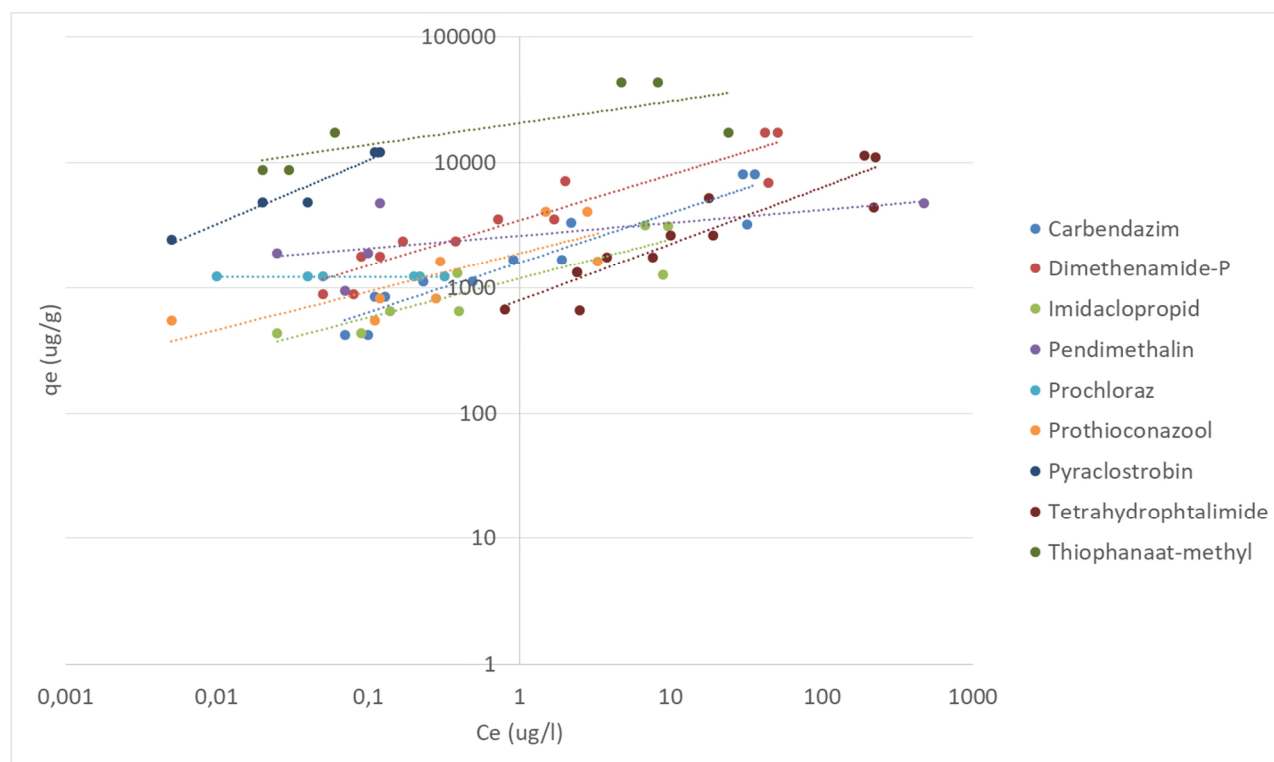
Het is mogelijk om alle geselecteerde stoffen vergaand te verwijderen door de dosering van actief kool.

Van de data zijn ook adsorptie isothermen gemaakt (). De grafieken van de afzonderlijke isothermen staan in II. Van de experimenten met actieve kool zijn ook adsorptie isothermen gemaakt. Hiermee is het mogelijk om uit te rekenen hoeveel actief kool nodig is om aan een bepaalde te halen eindconcentratie te komen. Wanneer een zuiveringseis bekend is, kunnen de isothermen gebruikt worden om de benodigde hoeveelheid actieve kool te berekenen.

De Freundlich isotherm is gedefinieerd als volgt:

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n}$$

waarbij q_e = belading in bij de evenwichtsconcentratie ($\mu\text{g/g}$), K = Freundlich coëfficiënt en $1/n$: Freundlich constante (-)



Figuur 8-5: adsorptie isothermen van gewasbeschermingsmiddelen adsorptie aan actieve kool in verdund referentiewater

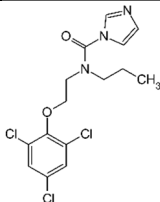
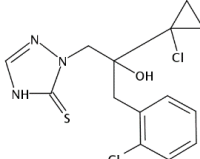
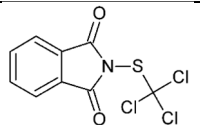
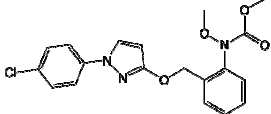
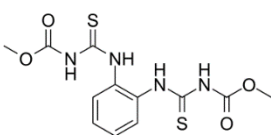
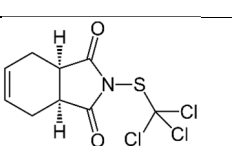
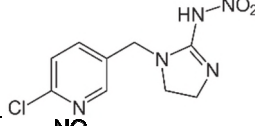
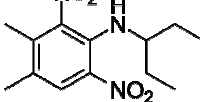
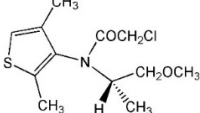
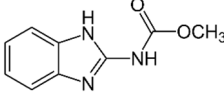
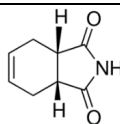
Tabel 8-1: waarde van Freundlich constante n en K , en van R^2 voor de adsorptie isothermen bij verdund referentiewater

	$1/n$	n	K	R^2
Carbendazim	0,3982	2,511301	1665,5	0,8911
Dimethenamide-P	0,3637	2,749519	3476,3	0,8896
Imidaclopropid	0,3334	2,9994	1163,1	0,7536
Pendimethalin	0,7936	1,260081	23682	0,7517
Prochloraz	0,4669	2,141786	17068	0,7368
Prothioconazool	0,3068	3,259452	1890	0,6473
Pyraclostrobin	0,5075	1,970443	33576	0,9419
Tetrahydrophtalimide	0,4519	2,212879	794,99	0,8537
Thiophanaat-methyl	0,1886	5,302227	20247	0,7462

8.3 Verklaring resultaten

Adsorptie wordt door meerdere zaken verklaard. Onder andere de mate van hydrofobiciteit en de grootte van de moleculen spelen een rol (Tabel 8.2). De stoffen die het beste verwijderd worden zijn prothioconazool, pyraclostrobine en prochloraz en pendimethalin. Deze stoffen hebben de hoogste $\log K_{ow}$ waarde. Tetrahydrophtalimide wordt het slechtste verwijderd en heeft de laagste $\log K_{ow}$.

Tabel 8-2: gewasbeschermingsmiddelen met werkzame stoffen, structuurformule en enkele eigenschappen die invloed kunnen hebben op de verwijdering met actieve kool.

	Merknaam	Werkzame stof	Structuurformule	log KOW	massa	Aromatische groepen	Mate van vertakking
1	Mirage Elan	prochloraz		3,71	376,66	2	0
2	Rudis	prothioconazool		2,75	344,25	2	+
3	Securo	folpet		2,59	296,55	2	+
	Securo	pyraclostrobin		4,00	387,82	3	+
4	Topsin M	thiofanaat-methyl		1,37	342,39	1	-
5	Captosan	Captan		2,69	300,58	2	-
6	Admire	imidacloprid		0,62	255,66	2	-
7	WING P/ Stomp	pendimethalin		5,03	281,31	1	+
	WING P	Dimethenamid-P		2,28	275,8	1	++
8	afbraakproduct van thiofanaat-methyl	carbendazim		1,38	191,18 7	2	0
		tetrahydrophtalimide		0,3	151,16	2	-

9 Chemische Coagulatie

Het water in het spoelbassin, maar ook het water van de boldompeling, bevat aanzienlijke hoeveelheden vaste deeltjes. Hoewel aan het referentiewater slechts 6 mg/l illiet (klei) als vaste deeltjes is toegevoegd, zijn bij praktijkmetingen concentraties van 400 mg/l in het spoelwater gevonden. De aanwezigheid van vaste deeltjes maakt het water troebel, en zal er voor zorgen dat sommige behandelingsmethodes minder effectief zijn. Een voorbehandeling met als doel de verwijdering van vaste deeltjes, is dan ook gewenst. Een bijeffect van de verwijdering van de vaste deeltjes, is dat ook een deel van de organische fractie, o.a. in de vorm van gewasbeschermingsmiddelen, verwijderd kan worden. Er is onderzocht wat het effect is van coagulatie op de verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen door coagulatie. Coagulatie wordt vaak gecombineerd met flocculatie, door het toevoegen van een extra stof, vaak een polymeer om de vlokvorming te bevorderen.

9.1 Materiaal en methode

In een bekglasapparaat is het effect onderzocht van de dosering van verschillende coagulanten en de pH van de oplossing, op de verwijdering van de GBMs. Voor de coagulatie proeven is er gebruik gemaakt van een bekglas opstelling, hierin konden 6 coagulatie experimenten van 1,6 L tegelijk worden uitgevoerd. De parameters die gevarieerd werden waren de pH en de concentratie gebruikte coagulant. Andere parameters zoals temperatuur, roersnelheid en duur waren constant bij alle proeven. Eerst werd natronloog (0,1M) toegevoegd tot de gewenste pH-waarde waarna er 2 minuten snel werd geroerd. Hierna werd het coagulant toegevoegd en nog 5 minuten snel geroerd. Hierna werd er 20 minuten langzaam geroerd om vlokken te vormen en daarna kreeg het mengsel 40 minuten tijd om te bezinken. Er is bemonsterd op ongeveer 10 cm van het oppervlak. Tabel 9-1 geeft een overzicht van de verschillende coagulanten die zijn gebruikt, en de geteste pH range. Door middel van een ijklijn van de UV absorptie van referentiewater, werd de cumulatieve verwijdering van GBMs geschat. De testen met de beste verwijdering (90 mg/l FeCl_3 , 200 mg/l $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 40 en 50 mg/l poly-ijzer-sulfaat (PFS), 2-12 ml Vamfloc pH7) zijn herhaald waarbij ook de daadwerkelijke concentraties GBM zijn gemeten. Vamfloc is een op aluminium gebaseerd coagulant, de overige gewasbeschermingsmiddelen zijn op ijzer gebaseerd. De concentratie van de coagulant in Vamvloc is niet bekend bij KWR. Dit middel is geleverd door VAM-Watertech. Bijlage Tabel 3 laat enkele voor en nadelen van verschillende coagulaten zien.

Tabel 9-1: Overzicht van coagulant, met bijbehorende concentraties en pH range.

	FeCl_3	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Poly-ijzer-sulfaat (PFS)	Vamfloc
concentratie (mg/l)	5, 30, 60, 90, 120, 150	50, 100, 150, 200, 250	10, 20, 30, 40, 50	2-12 ml
pH	4 - 9,5	5 – 10	6,9 - 8,9	7

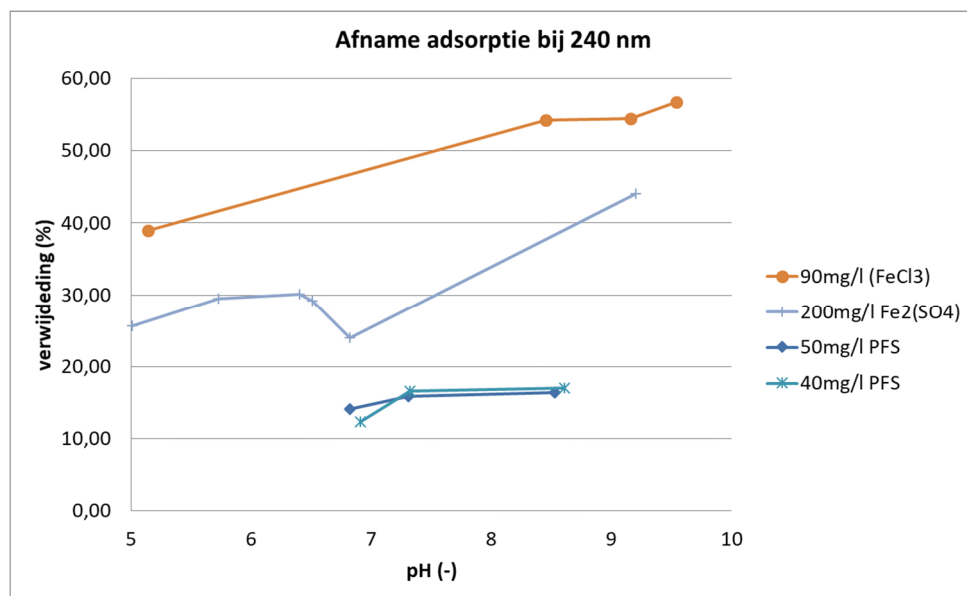
Bij alle experimenten zijn ook de volgende parameters geanalyseerd:

- pH
- Elektrische geleidbaarheid
- Redoxpotentiaal
- Troebelheid
- UV-VIS
- Totaal organische koolstof
- Chemisch zuurstofverbruik

9.2 Resultaten coagulatie

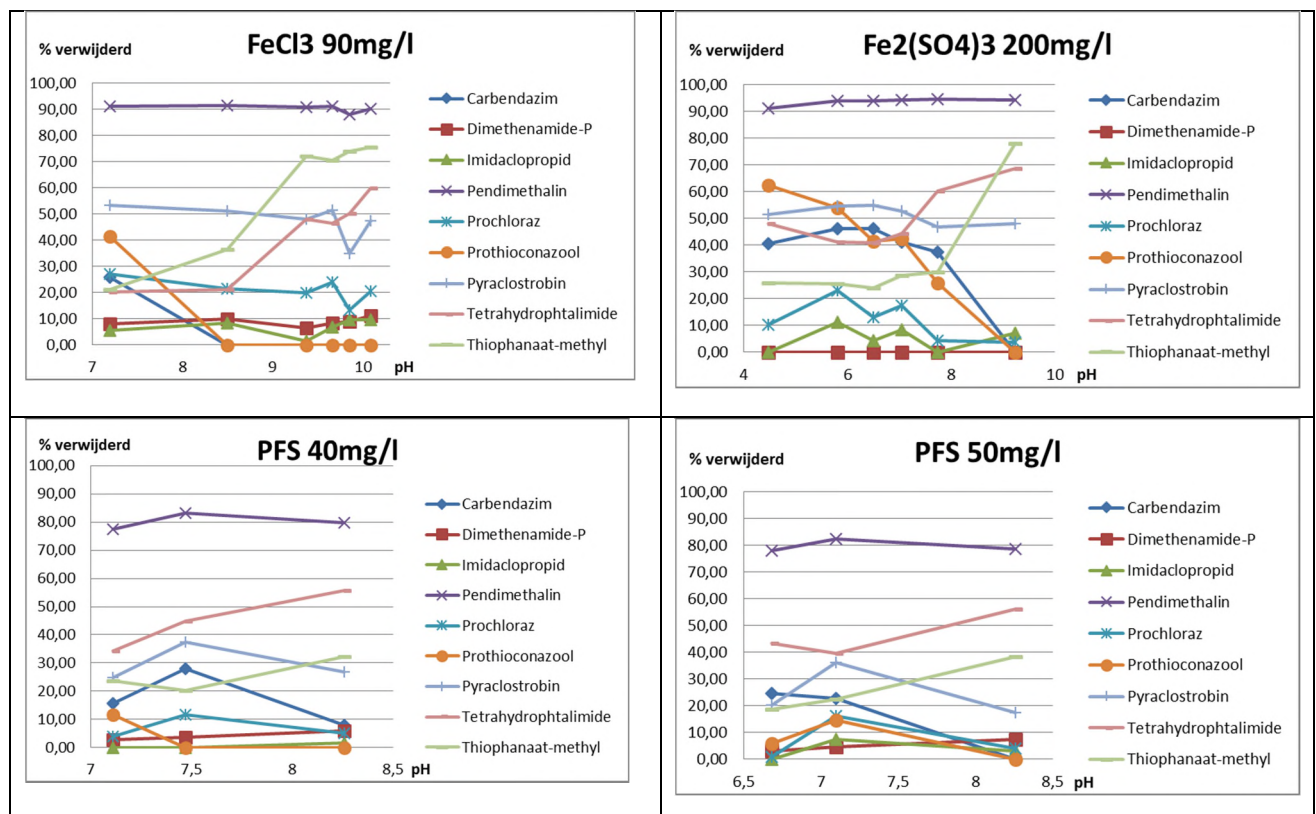
De toevoeging van coagulant leidt tot een afname van de concentraties van een groot aantal stoffen uit het referentiewater. In Figuur 9-1 zijn de resultaten van de geschatte cumulatieve afname, op basis van UV adsorptie, opgenomen bij verschillende doseringen van FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ en PFS. Een dosering van 90 mg/l FeCl_3 was optimaal. Bij hogere dosering werd geen hogere afname van UV-adsorptie gemeten. Toenemende pH leidde tot toenemende verwijdering. Bij $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ was tot een pH van 6,4 een dosering van 200 mg/l optimaal. Een hogere dosering gaf geen hogere afname. Bij pH-waarden van 6,65 en hoger werd de hoogste verwijdering echter gezien bij 250 mg/l. Bij PFS was de verwijdering het hoogst bij 40 mg/l bij pH 7,3 en 8,6. Bij een lagere pH was de verwijdering bij 50 mg/l PFS het hoogste. De percentages lagen echter dicht bij elkaar en de UV absorptie geeft alleen een indicatie van de verwijdering van de gewasbeschermingsmiddelen. Figuur 9-1 laat de verwijdering van UV absorptie zien, als maat voor de verwijdering van GBM, bij vier concentraties coagulant, als functie van pH. De hoogste verwijdering werd bereikt bij dosering van 90 mg/l FeCl_3 voor alle pH-waarden.

Vamfloc is alleen getest bij pH 7 omdat de leverancier aangaf dat dat de optimale pH is voor dit soort toepassingen. Alleen de coagulant is toegepast. Het polymeer dat zorgt voor flocculatie is niet toegepast.

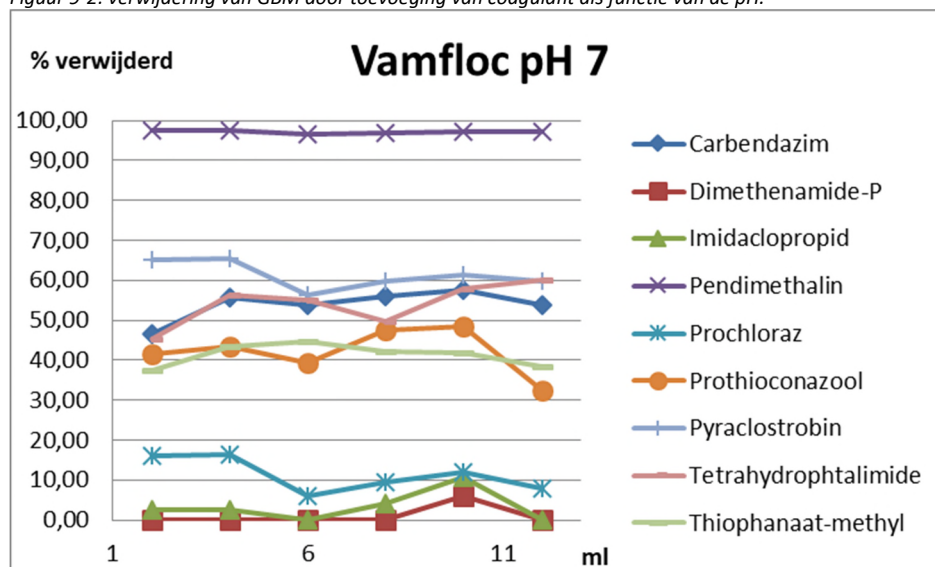


Figuur 9-1: de geschatte verwijdering op basis van UV absorptie bij 240 nm na coagulant dosering bij 4 concentraties, als functie van pH.

In Figuur 9-2 is de verwijdering van de concentraties GBM ten opzichte van referentiewater te zien, als gevolg van dosering van 90 mg/l FeCl_3 , 200 mg/l $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 40mg/l en 50 mg/l PFS als functie van de pH. Pendimethalin wordt in alle gevallen erg ver verwijderd, zelfs tot 97%. Dimethenamid -P en imidacloprid worden bijna niet verwijderd. De verwijdering van een aantal stoffen lijkt niet echt pH-afhankelijk. Echter neemt de verwijdering van thiofanaatmethyl en tetrahydrophtalimide toe als functie van de pH, en neemt de verwijdering van prothioconazool af met toenemende pH.



Figuur 9-2: verwijdering van GBM door toevoeging van coagulant als functie van de pH.



Figuur 9-3: verwijdering van GBM door coagulatatie met Vamfloc als functie van de dosering Vamfloc.

Er zijn geen experimenten uitgevoerd met chemische coagulatatie bij het geconcentreerde referentiewater. De verwachting is dat het technisch mogelijk is om chemische coagulatatie toe te passen. Het doel is om vaste deeltjes te verwijderen. Het geconcentreerde referentiewater is een suspensie en verwacht wordt dat door middel van coagulatatie de suspensie instabiel wordt en deeltjes gaan bezinken. Hiermee zullen mogelijk ook gewasbeschermingsmiddelen verwijderd worden. Ook nu wordt verwacht dat pendimethalin het best verwijderd wordt en de stoffen die bij verdund referentiewater het minst verwijderd worden, ook bij geconcentreerd referentiewater het minst verwijderd worden. Welke dosering nodig is voor dit proces, is lastig te voorspellen.

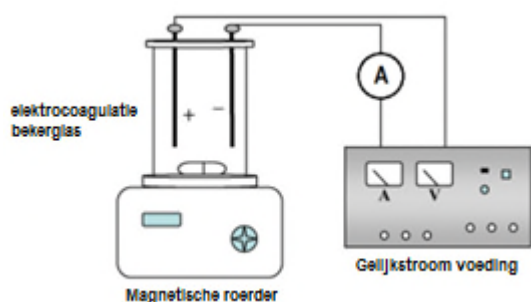
10 Elektrocoagulatie

Voorbehandeling kan ook gedaan worden door middel van elektrocoagulatie waarbij elektrodes oplossen door een stroombron, en de metaalionen en hydroxyl radicalen die ontstaan, reageren met het organische materiaal.

10.1 Materiaal en methode

Voor de elektrocoagulatie experimenten is er gebruik gemaakt van een eenvoudige opstelling bestaande uit een 2 liter bekglas voorzien van een magnetische roerder ingesteld op 250rpm. Hierin werden twee ijzeren elektroden van 10x10 cm (200 cm² omdat zowel voor als achterkant meedoen in de reactie) geplaatst op een afstand van 2 centimeter van elkaar. Deze elektrodes werden verbonden aan een gelijkstroomvoeding (0-40 V, 0-6 A) waarbij een ampère meter in serie aangesloten werd tussen de negatieve elektrode en de voeding. Het bekglas werd gevuld met 1,6 L referentiewater, waarna de pH werd ingesteld op 6 of 9 met behulp van 0,1 M natronloog en 0,1 M zoutzuur terwijl er werd geroerd met behulp van een magneetroerder.

Hierna werd de voeding aangezet en werd de stroomsterkte ingesteld volgens het meetplan. Na het verstrijken van de tijdsduur voor het experiment werden de magnetische roerder en de voeding uitgezet, waarna het mengsel 60 minuten kon bezinken.



Figuur 10-1: schematische weergave van elektrocoagulatie opstelling.

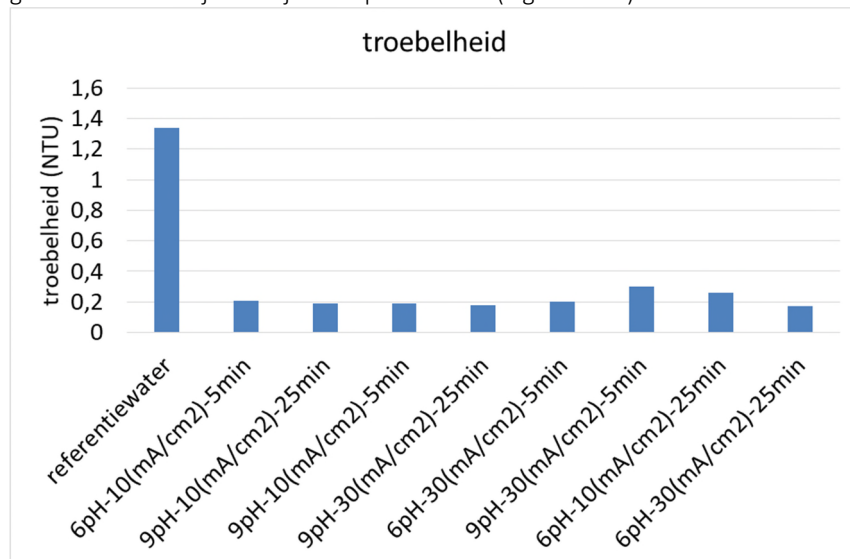
De volgende experimenten werden uitgevoerd:

Tabel 10-1: Overzicht van elektrocoagulatie experimenten

Exp nr	pH	I (mA/cm ²)	tijd (min)	Ladingtransport (mol)
1	6	10	5	0,006221
2	9	10	25	0,031104
3	9	10	5	0,006221
4	9	30	25	0,093312
5	6	30	5	0,018662
6	9	30	5	0,018662
7	6	10	25	0,031104
8	6	30	25	0,093312

10.2 Resultaten

Elektrocoagulatie is bedoeld als voorbehandeling voor de verwijdering van troebelheid. De troebelheid wordt grotendeels verwijderd bij alle experimenten (Figuur 10-2):



Figuur 10-2: troebelheid van het referentiewater en na de experimenten met elektrocoagulatie

Bij het verwijderen van de troebelheid (onopgeloste deeltjes) kan er ook verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen optreden. Deze componenten kunnen coaguleren maar bij elektrocoagulatie vinden ook chemische reacties plaats die kunnen leiden tot afbraak van de componenten. De meeste componenten worden onder de geteste omstandigheden goed verwijderd (>90%). Carbendazim neemt eerst toe in concentratie, en bij langere reactietijd, of hogere stroomsterkte neemt de concentratie alsnog af. Dit geeft aan dat er behalve coagulatie ook afbraak van gewasbeschermingsmiddelen is. Thiofanaatmethyl wordt (gedeeltelijk) afgebroken tot carbendazim. Bij chemische coagulatie gebeurt dat niet. Bij toenemend ladingtransport (hogere stroomsterkte of langere tijd) neemt de verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen toe. Een hogere pH heeft een gunstig effect op de verwijdering. Aangezien de verwijdering ook bij pH 6 al behoorlijk hoog is voor de meeste componenten, is het niet opportuun om de pH van het water aan te passen. Dat vergt veel chemicaliën (afgezien van mogelijke effecten op de bloembollen) terwijl het geen significant positief effect heeft.

Tabel 10-2: verwijderingsrendement van de GBM door elektrocoagulatie

		Pyraclostrobin	Prothionazool	Prochloraz	Carbendazim	Imidaclopropid	Pendimethalin	Thiophanatemethyl	Dimethenamid-P	Tetrahydrophthalimide
	Ladingtransport (mol)	% verwijdering	% verwijdering	% verwijdering	% verwijdering	% verwijdering	% verwijdering	% verwijdering	% verwijdering	% verwijdering
6pH-10(mA/cm²)-5min	0,006221	75,8	98,9	23,7	-30,6	-10,3	90,0	100,0	92,4	95,8
6pH-30(mA/cm²)-5min	0,018662	83,1	98,7	57,9	-54,1	0,0	92,4	100,0	97,4	91,9
6pH-10(mA/cm²)-25min	0,031104	99,4	100,0	71,1	56,8	10,3	93,5	100,0	100,0	100,0
6pH-30(mA/cm²)-25min	0,093312	84,4	99,1	57,0	-15,3	86,7	98,5	100,0	99,7	88,8
9pH-10(mA/cm²)-5min	0,006221	57,3	95,4	30,7	-105,4	-33,3	87,1	100,0	67,0	71,6
9pH-30(mA/cm²)-5min	0,018662	90,8	100,0	59,6	57,7	-30,8	91,8	100,0	99,9	98,8
9pH-10(mA/cm²)-25min	0,031104	89,7	100,0	70,2	51,4	10,3	91,8	100,0	99,9	97,6
9pH-30(mA/cm²)-25min	0,093312	95,5	100,0	93,3	80,2	69,7	94,1	100,0	99,9	96,9

Elektrocoagulatie is dus effectief als voorbehandelingsmethode, maar daarnaast verwijdert het ook veel van de gewasbeschermingsmiddelen. Elektrocoagulatie is niet toegepast op geconcentreerd referentiewater. Het is niet duidelijk of het mogelijk is om dit toe te passen. Bij elektrocoagulatie ontstaat gas aan de elektrodes. Dit zou schuimvorming kunnen veroorzaken, maar of dat bij de benodigde stroomsterktes een rol speelt, is lastig te voorspellen.

11 Vergelijking behandelingstechnieken

In totaal zijn zeven verschillende methodes bestudeerd voor de verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen uit afvalwater van bloembollenbedrijven.

- 1 Membraanfiltratie
- 2 UV met en zonder peroxide
- 3 Ozon met en zonder peroxide
- 4 Elektrolyse
- 5 Plasma
- 6 Adsorptie met poeder actieve kool
- 7 Coagulatie (chemisch en elektrocoagulatie)

Hiervan zijn zes technologieën getest middels laboratoriumexperimenten, en is de verwijdering via membraanfiltratie berekend. Met alle technologieën was het mogelijk om het verdunde referentiewater te behandelen. Het was niet mogelijk om het geconcentreerde referentiewater met alle technologieën te behandelen. De UV-transmissie was te laag voor behandeling met UV. Voor behandeling met ozon begon het geconcentreerde referentiewater teveel te schuimen en lukte het niet om een experiment uit te voeren. Bij elektrolyse, plasma en coagulatie is niet getest of dit water te behandelen is. De verwachting is dat chemische coagulatie mogelijk is. De behandeling van geconcentreerd referentiewater met poeder actieve kool was mogelijk.

Tabel 11-1 geeft een aantal instellingen van de geteste technologieën en de verwijdering van de gewasbeschermingsmiddelen die daarbij bereikt wordt. De verwijdering kan verhoogd worden door optimalisatie van het proces zoals de keuze van het membraan, een verhoging van dosering bij adsorptie, optimalisatie van dosering bij (geavanceerde) oxidatie, of verhoging van gedoseerd vermogen bij plasma, zoals is aangegeven in eerdere hoofdstukken.

Voorbehandeling door middel van coagulatie kan ook al een deel van de gewasbeschermingsmiddelen verwijderen (Tabel 11-2). Bij elektrocoagulatie vindt verwijdering plaats door coagulatie, maar daarnaast zijn er ook andere processen actief, zoals hydroxyl vorming en radicaalvorming. Hierdoor zal ook gedeeltelijke chemische afbraak plaatsvinden.

Carbendazim, tetrahydrophthalimide en pendimethalin worden in vergelijking met de andere gewasbeschermingsmiddelen minder goed verwijderd door de verwijderingstechnologieën (Tabel 11-1). In de voorbehandeling worden deze stoffen echter wel relatief goed verwijderd (Tabel 11-2). Carbendazim en tetrahydrophthalimide zijn afbraakproducten die ontstaan tijdens de oxidatieve processen. Deze stoffen zijn al in de afvalwaterstromen aanwezig maar worden ook gevormd tijdens oxidatieve processen. Bij behandeling met membraanfiltratie of adsorptie na de coagulatie zijn het aanvullende technieken. Bij oxidatieve processen na coagulatie zal het in de praktijk een kleine verbetering geven, doordat deze stoffen juist geproduceerd worden tijdens de behandeling met de oxidatieve methodes. Voor pendimethalin, is echter duidelijk dat voorbehandeling door middel van coagulatie al een deel van de stof kan verwijderen, waarna een van de andere gekozen technologieën de stof nog verder verwijderd. Zo kan in totaal toch een ruime verwijdering behaald worden.

Tabel 11-1: verwijderingsrendement (%) van verschillende behandelingen van verdund referentie water. De kleur geeft de mate van verwijdering aan

methode	membraan filtratie		UV	UV + peroxide	ozon	ozon + peroxide	elektrolyse	Plasma	adsorptie
Dosering/ instelling	NF membraan	RO membraan	600 mJ/cm ²	600 mJ/cm ² + 10 mg/l	20 mg/l ozon	35 mg/l ozon + 10 mg/l peroxide	15 min 8,5V, 83A, EC=9,6	1kWh/m ³	0,1 mg/l Pulsorb WP235
Tetrahydrophtalimide			-10,8	81,1	87,9	97,6	100,0	99,2	83,1
Imidacloprid	90	98	96,2	99,6	43,4	92,2	30,6	96,5	97,9
Thiophanaat-methyl	97	99,6	41,4	99,9	99,9	100,0		99,1	99,8
Carbendazim	33	78	-45,5	76,1	20,1	84,5	99,8	70,4	95,7
Dimethenamide-P	80	96	97,6	100,0	100,0	100,0	100,0	99,8	97,6
Prothioconazool	90	98	66,4	96,1	71,9	96,7	-	98,9	99,3
Prochloraz	90	98	39,3	94,7	98,7	99,8	71,1	99,2	100,0
Pyraclostrobin	97	99	94,7	96,8	90,1	98,7	99,7	99,6	100,0
Pendimethalin	97	99,6	28,6	66,3	83,4	88,0	97,7	99,3	100,0
Captan	90	98							
Folpet	87	98							

Tabel 11-2: verwijderingsrendement met chemische en elektrocoagulatie van verdund referentiewater. De kleur geeft de mate van verwijdering aan.

methode	chemische coagulatie				elektrocoagulatie	
Dosering	40 mg/l PFS, pH 7,11	90 mg/l FeCl ₃ , pH 7,2	200 mg/l Fe ₂ (SO ₄) ₃ , pH 7,05	8 ml Vamfloc, pH 7,0	pH6-30(mA/cm ²)-25min	pH9-30(mA/cm ²)-25min
Tetrahydrophtalimide	34,1	20,1	44,4	49,7	88,8	96,9
Imidacloprid	0,0	5,5	8,3	4,1	86,7	69,7
Thiophanaat-methyl	23,6	21,3	28,6	42,3	100,0	100,0
Carbendazim	15,6	26,0	41,0	55,9	-15,3	80,2
Dimethenamide-P	2,7	8,2	0,0	0,0	99,7	99,9
Prothioconazool	11,8	41,6	42,3	47,5	99,1	100,0
Prochloraz	4,0	27,1	17,4	9,5	57,0	93,3
Pyraclostrobin	24,9	53,4	52,8	59,7	84,4	95,5
Pendimethalin	77,5	91,2	94,4	96,9	98,5	94,1
troebelheid	73,6	75,0	75,6	85,8		

In

Tabel 11-3 is aangegeven of een technologie, na testen, geschikt is voor de behandeling van verdunde waterstromen zoals spoelwater, of geconcentreerde waterstromen zoals dompelbadwater. Er is ook aangegeven welke instelling nodig is om minimaal 7 stoffen te verwijderen met een rendement van 90%. Het is de vraag of dit verwijderingsrendement ook voor de waterbeheerder toereikend is. Op basis van systematiek uit de glastuinbouw (minimaal 95% verwijdering van 11 individuele componenten) en op basis van de systematiek van de Stowa (minimaal 7 van de 11 componenten voor minimaal 70% verwijderd), is hier gekozen om de instellingen te tonen van minimaal 90% verwijdering van minimaal 7 van de 9 stoffen. Hierbij is het over het algemeen zo dat door optimalisatie van de procesomstandigheden (onder andere een dichter membraan, of van optimalisatie dosering), een hoger verwijderingsrendement gehaald kan worden.

Zoals hierboven beschreven zijn er meerdere technologieën geschikt voor de behandeling van spoelwater. Telers zullen daarom hun keuze baseren op andere aspecten zoals footprint, energiegebruik en kosten voor aanschaf (Capex) en bedrijfsvoering (Opex). Doordat de bovenstaande technologieën nog niet geoptimaliseerd zijn, zijn deze parameters niet exact bekend. Toch kan er in het algemeen wel een uitspraak over gedaan worden. Ook de mate van innovativiteit kan een rol spelen.

Tabel 11-3: mate van geschiktheid voor toepassing op spoelwater en dompelbadwater, en de instelling waarbij de technologie toegepast kan worden om bij minimaal 7 componenten een verwijdering van >90% te bereiken.

	minimaal 7 stoffen voor minimaal 90% verwijderd			
technologie	geschikt voor verdunde waterstromen	instelling verdunde waterstromen	geschikt voor geconcentreerde stromen?	instelling geconcentreerde stromen
ozon	ja	bij 45 mg/l O ₃ , 6 stoffen >90% afbraak	nee	teveel schuimvorming
ozon + peroxide	ja	36 mg/l O ₃ en 10 mg/l H ₂ O ₂	nee	teveel schuimvorming
UV	matig	bij 800 mJ/cm, 3 stoffen >90% afbraak	nee	te lange bestralingstijd nodig/ te hoge UV adsorptie
UV + peroxide	matig	bij 600 en 800 mJ/cm en 10 mg/l H ₂ O ₂ 6 stoffen > 90% verwijdering. Verhogen H ₂ O ₂ dosis heeft mogelijk gewenste effect	nee	te lange bestralingstijd nodig/ te hoge UV adsorptie
adsorptie	ja	0,1 g/l	ja	40 g/l
membraan filtratie	Ja, mits membraanvervuiling geen grote rol speelt	NF membraan	niet getest	
elektrolyse	?	analyses voor sommige parameters instabiel na elektrolyse, nawerking in monster	niet getest	
Plasma	ja	1 kW/m ³	niet getest	

11.1 Pathogenen

Voor telers kan ook de verwijdering van pathogenen een belangrijke rol spelen. Op basis van literatuur en praktijktesten kan een verwachte verwijdering vastgesteld worden. Over het algemeen kan gesteld worden dat de UV dosis die nodig is voor de verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen door middel van UV fotolyse ongeveer 10x zo groot is als de dosis die nodig is voor de verwijdering van bacteriën. Virussen zijn over het algemeen iets persistenter dan bacteriën tegen Uv-licht, en schimmels zijn het meest persistent. Hoe dat echter voor specifieke pathogenen in de bollenteelt is, in deze matrix, is niet uitgezocht. De aanwezigheid van vaste deeltjes zal een negatief effect hebben op de mate van desinfectie.

Vrijwel alle fytopathogenen zijn gevoelig voor Uv-licht, en bacteriën worden relatief gemakkelijk geïnactiveerd en zullen daarom waarschijnlijk niet maatgevend zijn. Schimmels en hun sporen kunnen het meest persistent zijn tegen Uv-licht, maar virussen komen mogelijk in hogere aantallen voor in het water bij een uitbraak. Het is daarom niet op voorhand te zeggen welk organisme maatgevend zal zijn voor UV desinfectie. Bij *Fusarium graminearum* (een schimmel die in veel bolgewassen een probleem vormt) vond een log 1 inactivatie plaats bij een UV-dosis van 313 mJ/cm² (Urban, Motteram et al. 2011). De meeste fytopathogenen worden bij een dosis van 300 mJ/cm² al minimaal 3 logeenheden geïnactiveerd. (Koeman-Stein, Huiting et al. 2020)

Bij toepassing van ozon is voor verschillende humane pathogenen (*Pseudomonas fluorescens*, *E. coli*, and *Leuconostoc mesenteroides*) een log 5-6 reductie aangetoond bij 40sec blootstelling aan water met 2,5 mg/l ozon (Kim and Yousef 2000). Sporen van de bacterie *Bacillus cereus* werden met een log 3 gereduceerd bij 3 mg/l ozon (Ding, Jin et al. 2019). De verwachting is dan ook dat bij toepassing van de concentraties die nodig zijn voor verwijdering van de gewasbeschermingsmiddelen (30-40 mg/l ozon), er ook een significante reductie van pathogenen plaatsvindt.

De combinatie van waterstofperoxide met UV of met ozon kan de desinfectie effectiever maken doordat er meer radicalen schade zullen aanbrengen aan de organismen. Bij het toepassen van nanofiltratie en omgekeerde osmose membranen worden virussen, bacteriën en schimmels volledig tegengehouden, mits het membraan integer is. De integriteit van een membraan kan gevolgd worden middels een geleidbaarheid meting of door meting van het aantal natuurlijke virussen.

Wanneer de technologieën worden geoptimaliseerd voor de verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen met de minimaal vereiste rendementen, is er keuze voor telers. Zij baseren hun keuze op verschillende parameters. Tabel 11-4 geeft van een aantal parameters aan in hoeverre die van toepassing zijn bij de onderzochte technologieën.

Tabel 11-4: parameters die meespelen bij keuze van een technologie

Technologie	Footprint (oppervlak (m ²))	energiegebruik	Chemicaliën gebruik	innovatief	Verwijdering van pathogenen
ozon	0	++	-	0	Ja
ozon + peroxide	0	++	+	0	Ja
UV	+	++	-	0	Matig
UV + peroxide	+	++	+	0	Ja
adsorptie	+	0	+	0	Nee
membraan filtratie	+	+	-	0	Ja
elektrolyse	0	++	-	+	
Plasma	?	+++	-	++	

12 Testen met praktijkwater

Nadat in het laboratorium testen zijn gedaan met standaard water, is er ook water verzameld bij telers. Hiermee zijn praktijktesten gedaan. Het spoelwater is in augustus verzameld. Het spoelen heeft plaatsgevonden in juli. Het spoelwater had de volgende samenstelling (Tabel 12-1):

Tabel 12-1: samenstelling spoelwater bedrijf Anna Paulowna

Datum monstername		01-09-2020	Referentiewater
Matrix		Proceswater (behandeld)	Gemiddelde verdunde referentiewater samenstelling labtesten
Pyraclostrobin	µg/l	1,5	905
Prothioconazool	µg/l		259
Prochloraz	µg/l		918
Carbendazim	µg/l	6,5	753
Thiofanaat-methyl	µg/l	<0.01	2401
Tetrahydroftalimide	µg/l	0,07	925
Imidacloprid	µg/l	0,22	300
Pendimethalin	µg/l	<0.01	351
Metobromuron	µg/l	<0.01	
Asulam	µg/l	0,88	
Dimethenamid	µg/l	<0.01	1496

Het spoelwater bevatte significant lagere concentraties dan het referentiewater. Het water van het schuimbad voor bolontsmetting is gemeten in juli. Het schuimbad is ingezet in november. Het water heeft in de tussentijd in IBC vaten van 1000L binnen in een hal gestaan. Hier was geen rechtstreeks zonlicht wat op de vaten scheen, maar het is er niet donker. Het water van het schuimbad had de volgende samenstelling (Tabel 12-2). Ook hier zijn de concentraties van de toegepaste gewasbeschermingsmiddelen lager dan zoals toegepast op het etiket. Wel zijn er concentraties carbendazim en tertrahydroftalimide gemeten. Het is waarschijnlijk dat er in de tijd dat het water is opgeslagen, (gedeeltelijke) afbraak van de gewasbeschermingsmiddelen heeft plaatsgevonden.

Tabel 12-2: samenstelling schuimbad bedrijf Anna Paulowna

Datum monstername		15-07-2020	Concentratie bij toediening zoals op etiket
Matrix		Proceswater (behandeld)	
Pyraclostrobin	mg/l	43,7	1500
Prothioconazool	mg/l	48,3	960
Prochloraz	mg/l	262,1	1800
Carbendazim	mg/l	465,1	Afbraakproduct, niet toegepast
Thiofanaat-methyl	mg/l	56,3	5000
Tetrahydroftalimide	mg/l	567,0	Afbraakproduct, niet toegepast

13 Behandeling van schuimvloeistof met actief kool

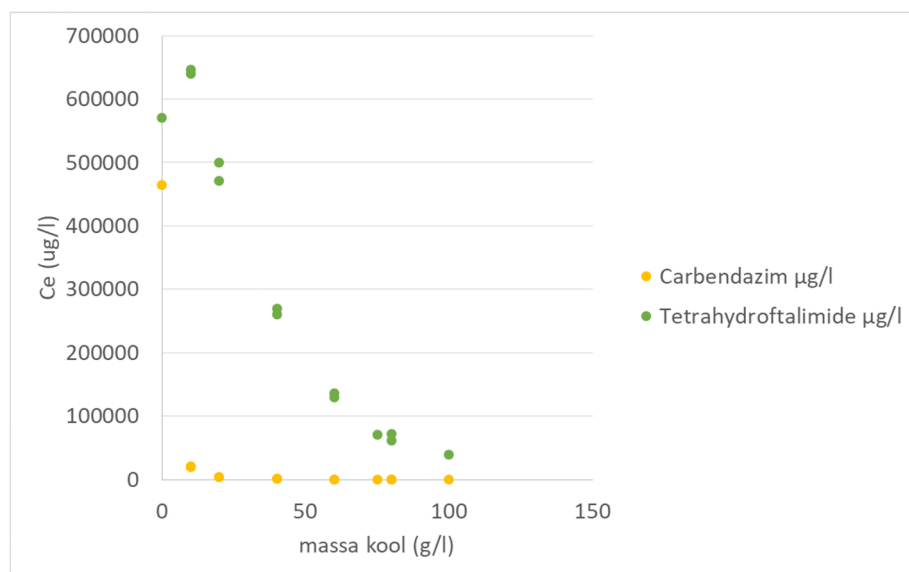
Bij een bedrijf in Anna Paulowna is water verzameld wat is overgebleven na het schuimen van bloembollen. Dit bedrijf teelt hyacinten en tulpen en een klein deel calla en amaryllis. Alleen de tulpen krijgen een schuimbehandeling. In dit water zitten de volgende gewasbeschermingsmiddelen: Securo, captan, Mirage, Topsin M, tulipfoam. Er is een adsorptie isotherm gemaakt met deze schuimvloeistof met actief kool.

13.1 Resultaten adsorptie

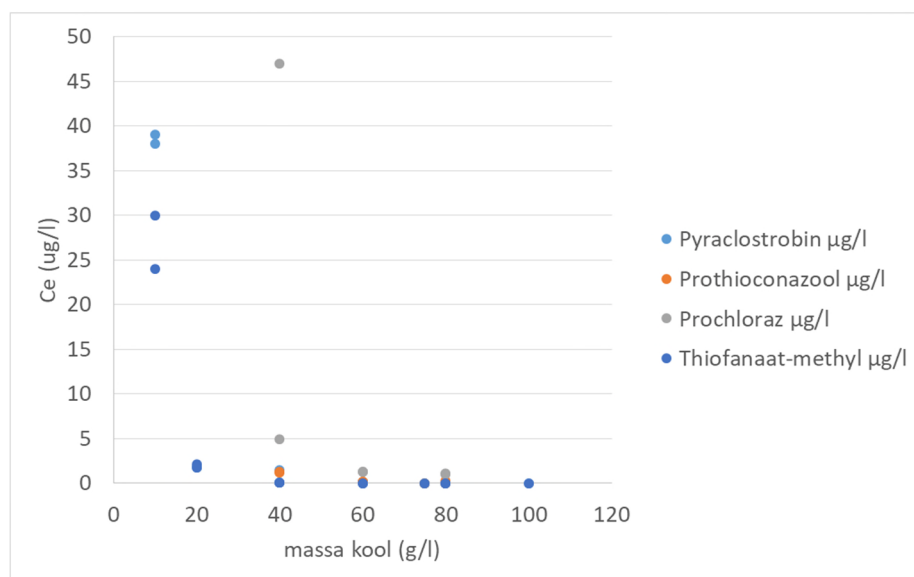
De concentraties van de gewasbeschermingsmiddelen in het schuimbadwater zijn in de mg/l range. Na behandeling met 10 g/l actief kool nemen deze concentraties al af met minimaal 95%, behalve voor tetrahydroftaalimide. Dit is het afbraakproduct van Folpet. Deze stof is echter in zeer hoge concentraties aanwezig en bij toenemende dosering van actieve kool, neemt deze stof verder af.

Tabel 13-1: concentraties in schuimbadwater na toevoeging van poeder actieve kool

	Securo	Rudis	Mirage Elan	afbraakproduct Topsin M	afbraakproduct Topsin M Thiofanaat- methyl	afbraakproduct Folpet = Securo Tetrahydroftal- imide
massa kool	Pyraclostrobin	Prothioconazool	Prochloraz	Carbendazim		
g/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
0	44*10 ³	48*10 ³	262*10 ³	465*10 ³	56*10 ³	570*10 ³
10	39			19660	24	639*10 ³
10	38			20335	30	646*10 ³
20	1,8			3695	2,1	500*10 ³
20	1,7			3745	1,7	471*10 ³
40	1,5	1,3	47	870	0,03	260*10 ³
40	0,05	1,2	4,9	965	0,06	270*10 ³
60	0,11	0,19	1,3	340	<0,01	137*10 ³
60	0,02	0,14	1,3	425	<0,01	130*10 ³
75	<0,01			235	<0,01	71*10 ³
80	0,02	<0,01	1,1	140	<0,01	62*10 ³
80	0,07	0,23	1,0	220	<0,01	72*10 ³
100	<0,01			100	<0,01	39*10 ³

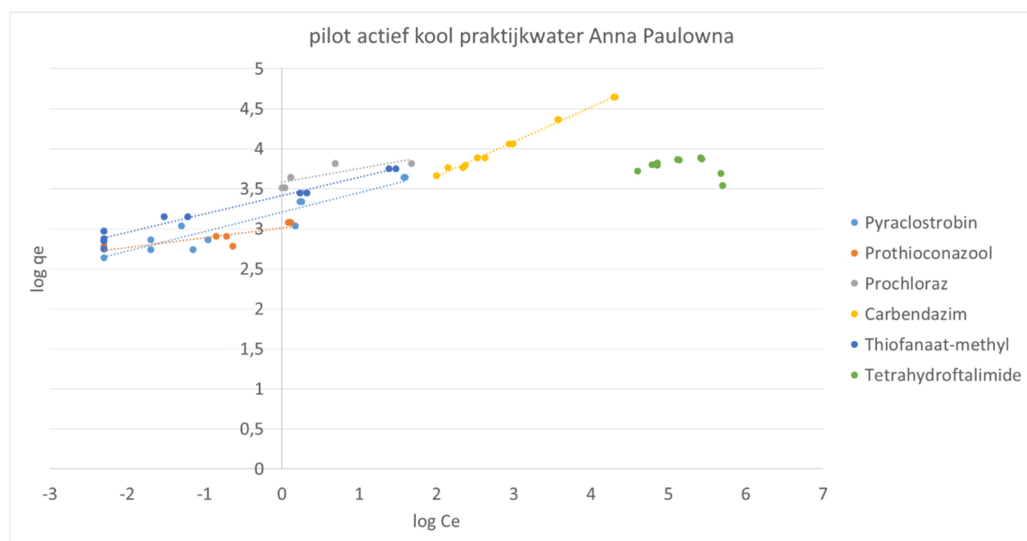


Figuur 13-1: evenwichtskoncentratie na toevoeging van poeder actieve kool.



Figuur 13-2: evenwichtskoncentraties na toevoegen van poeder actieve kool

Ook van deze data zijn isothermen gemaakt en uitgezet in Figuur 13-3.



Figuur 13-3: Freundlich isothermen van de experimenten met praktijkwater uit Anna Paulowna

De stoffen pyraclostrobin, prothioconazool, prochloraz, carbendazim en thiofanaatmethyl, nemen af volgens een goed fittende Freundlich isotherm. Tetrahydroftalimide gedraagt zich echter anders. Het is een afbraakproduct van folpet en er kan tijdens het experiment behalve adsorptie ook nog steeds productie van de stof plaats vinden. Het experiment heeft maar enkele uren geduurd terwijl de IBC al enkele maanden stond. Het is daarom de vraag of dit een echt significante rol heeft gespeeld. Door het experiment heeft er wel weer nieuw contact met lucht plaatsgevonden waardoor dit wel degelijk mogelijk is.

13.2 Vergelijking met referentiewater

De resultaten met praktijkwater geven hetzelfde beeld als met referentiewater. De component die het slechtst verwijderd wordt is in beide gevallen tetrahydroftalimide. Bij dosering van 40 mg/l actief kool zijn de concentraties al gedaald tot de 1 µg/l range. Bij de testen met referentiewater was deze dosering ook toereikend.

13.3 Praktische toepassing

Het overpompen van de schuimvloei stof zou problemen kunnen geven door het schuimmiddel wat aanwezig was. Door de kleine hoeveelheden die gebruikt zijn voor deze testen, is dit niet goed bestudeerd. Bij de kleine hoeveelheden waren er geen problemen met schuimvorming. De monsters zijn gefiltreerd door een filter van 10 micron, waarbij een deel van de kool achterbleef, en daarna door een fijn filter van 0,45 micrometer. Het filtraat was helder. Wanneer de gedoseerde hoeveelheid kool lager was, was de vloeistof lastiger te filtreren. Er leek een olieachtige laag aanwezig die het filtreren bemoeilijkt, en door de actieve kool (gedeeltelijk) wordt afgevangen. Er zijn ook testen gedaan met filtratie met een doek met een fijnheid van 20-40 micron. Dit hield nauwelijks actieve kool tegen (was ook niet te verwachten). Er is ook een korte test gedaan met het toevoegen van een op aluminium gebaseerde coagulant. Dit is echter niet geoptimaliseerd en er is ook geen flocculant toegevoegd. Het is echter wel mogelijk om met een vlokmiddel en bandfilter een aanzienlijk deel van de actieve kool te verwijderen, zoals beschreven in (van Ruijven, van der Staaij et al. 2018). Hierna zal nog wel een fijnere filtratie moeten plaatsvinden om de overige actief-kool deeltjes te verwijderen.

Wanneer afvalwater van een schuimbad direct na gebruikt behandeld wordt, zal er minder afbraak plaats hebben gevonden van de gewasbeschermingsmiddelen dan in het geteste monster. Juist het afbraakproduct tetrahydroftalimide vraagt een relatief hoge dosering actieve kool voor verwijdering. Wanneer deze stof nog minder aanwezig is, kan dit gunstig zijn voor de benodigde hoeveelheid actief kool. Natuurlijk is de oorspronkelijke stof dan nog aanwezig en zal daarvoor meer actieve kool gebruikt moeten worden dan in deze test gezien.

14 Behandeling van spoelwater met behulp van ozon

Bij een teler uit Anna Paulowna is spoelwater verzameld en behandeld met een ozoninstallatie na filtratie met een kaarsenfilter. Daarnaast is er bij een teler in de Noordoostpolder een fullscale ozon installatie aanwezig voor behandeling van het spoelwater.

Het spoelwater uit Anna Paulowna is behandeld volgens twee instellingen:

1 = werken op setpoint Redox 400 mV met 20 minuten na behandelen

2 = werken op setpoint 1.000 mV met 20 minuten na behandelen

Bij beide instellingen werden de componenten in het spoelwater verwijderd tot onder de detectiegrens.

Het spoelwater uit de Noordoostpolder is behandeld met ozon. Bij het spoelwater uit de Noordoostpolder werden 33 componenten uit gewasbeschermingsmiddelen aangetroffen. Hiervan hadden 8 componenten een concentratie $>1 \mu\text{g/l}$. De componenten werden gemiddeld voor 93% verwijderd. Er werden 23 componenten voor meer dan 90% verwijderd. Van de componenten met een concentratie hoger dan $1 \mu\text{g/l}$ werden 4 componenten met $>90\%$ verwijderd.

Ook microbiologische verwijdering is geanalyseerd. Er waren 34.000 KVE/ml bacteriën aanwezig en deze zijn verwijderd tot onder het detectieniveau van 10 KVE/ml. Dat betekent dat een minimale verwijdering van log 5 voor deze bacteriën kon worden aangetoond. Er waren 480 KVE/ml schimmels aanwezig en deze zijn ook tot onder de detectiegrens van 10 KVE/ml verwijderd. Er is dus een minimale verwijdering van log 2 voor deze schimmels aangetoond.

De concentraties van het spoelwater uit de Noordoost polder waren hoger dan de concentraties in het spoelwater uit Anna Paulowna. Carbendazim had in Anna Paulowna een concentratie van $0,65 \mu\text{g/l}$ en werd verwijderd tot onder de detectiegrens. In de Noordoost polder was de concentratie carbendazim $40,8 \mu\text{g/l}$ en werd verwijderd tot $0,046 \mu\text{g/l}$, een verwijdering 99,9%. Prothioconazool wordt in Anna Paulowna verwijderd van 8,2 naar $2,7 \mu\text{g/l}$, een verwijdering van 67%. Ook bij de laboratoriumtesten werd deze component minder goed verwijderd dan de meeste anderen. Door het verhogen van de ozondosering werd wel een toename van de verwijdering gezien. Ook het toevoegen van waterstofperoxide leverde een flinke toename van de verwijdering op.

15 Behandeling van spoelwater met ozon en UV

Bij een teler in de Noordoostpolder staat een fullscale installatie bestaande uit een voorzuivering met een lamellenseparator (Figuur 15-1 links) waaraan een coagulant en vlokmiddel wordt toegediend (een op aluminium gebaseerd coagulant, en VamFloc 106, een anionisch vlokmiddel, Figuur 15-1 rechts) en een zuivering door middel van ozon en UV (Figuur 15-2). Deze installatie behandelt het water uit het spoelbassin. Gedurende langere tijd is de waterkwaliteit na installatie gemeten. Hierbij is gedurende een langere tijd een afname van gewasbeschermingsmiddelen gezien. Nu de installatie een aantal jaar draait, is een goede verwijdering aangetoond. Doordat het water continu gerecirculeerd wordt over de installatie, is niet direct een vergelijking te maken met de andere experimenten. Het aanbod van gewasbeschermingsmiddelen in het water is laag, doordat er continu gezuiverd wordt en de aanvoer van gewasbeschermingsmiddelen via de bollen, zich niet ophoopt in het water.



Figuur 15-1: Lamellenseparator (links) en vlokmiddeldosering (rechts).



Figuur 15-2: contactvat voor ozon. UV-buis is niet te zien op deze foto maar is linksonder het contactvat. .

16 Waterkwaliteitsnormen

Voor enkele componenten zijn waterkwaliteitsnormen bepaald. Voor oppervlaktewater wat bestemd is voor drinkwaterproductie geldt voor alle gewasbeschermingsmiddelen, biociden en hun relevante afbraakproducten per afzonderlijke stof een norm van 0,1 µg/l. Voor andere wateren geldt deze norm niet. De waterkwaliteitsnorm voor de jaargemiddelde waarde van de concentratie van carbendazim is 0,6 µg/l, voor dimethnamid-P is 0,13 µg/l en voor imidacloprid is 0,0083 µg/l (data uit Regeling monitoring kaderrichtlijn water).

Het is niet toegestaan om afvalwaterstromen onbehandeld te lozen op het oppervlaktewater. Op dit moment is het ook nog niet toegestaan om behandeld afvalwater te lozen op het oppervlaktewater. Wanneer kan worden aangetoond dat het behandelde water een kwaliteit heeft die voldoet aan de oppervlaktewaternormen, zou een waterschap kunnen overwegen om een vergunning voor lozing af te geven. Bij de testen met praktijkwater is gebleken dat het mogelijk was om vergaand te zuiveren. De laboratoriumtesten hebben ook aangetoond dat de componenten te verwijderen zijn, en dat bij een toenemende dosis de concentraties in het referentiewater verder afnemen. Bij niet alle technologieën zijn instellingen getest waarbij verwijdering tot onder de norm is aangetoond. Door optimalisatie is de verwachting dat dit wel bereikt kan worden.

Tabel 16-1: instellingen waarbij voor alle componenten de norm voor oppervlaktewaterkwaliteit wordt bereikt.

technologie	Instelling om 0,1 µg/l te bereiken per individuele component in verdund referentiewater
membraan filtratie	Omgekeerde osmose membraan
UV	verwijdering onvoldoende
UV + peroxide	verwijdering onvoldoende
ozon	verwijdering onvoldoende
ozon + peroxide	>>60 mg/l ozon en 10 mg/l waterstofperoxide. Vooral carbendazim concentratie is hoog.
elektrolyse	onduidelijk
Plasma	>3 kWh/m ³ , bij 3kWh/m ³ zijn 2 van de 9 stoffen < 0,1 µg/l en 7 van de 9 stoffen <1 µg/l
Adsorptie	1 g/l → alle componenten behalve tetrahydroflatimide

17 Conclusies

Uit de testen op laboratoriumschaal is gebleken dat er meerdere technologieën geschikt zijn voor de behandeling van verdunde waterstromen van de bloembollenteelt. Directe behandeling met UV of ozon is minder effectief dan geavanceerde oxidatie. Het was bij geavanceerde oxidatie en de overige technologieën mogelijk om een verwijdering van minimaal 90% bij minimaal 7 stoffen te behalen.

Door het uitvoeren van coagulatie als voorzuivering, worden vaste delen verwijderd wat de werking van de verwijderingstechnologieën kan bevorderen, maar er vindt tijdens de coagulatie ook al verwijdering van de gewasbeschermingsmiddelen zelf plaats. De combinatie van voorzuivering en zuivering zal dus positief effect hebben op het totale verwijderingsrendement.

Ook de testen met praktijkwater gaven een positief resultaat. Het lukte ook om met praktijkwater een hoge verwijdering te bereiken. Op full scale wordt door VAM ook een voorzuivering met een lamellenseparator toegepast. Het effect van deze voorzuivering is niet apart onderzocht.

18 Referenties

Bolton, J. R. and K. G. Linden (2003). "Standardization of methods for fluence (UV Dose) determination in bench-scale UV experiments." Journal of Environmental Engineering **129**(3): 209-215.

Ding, W., W. Jin, S. Cao, X. Zhou, C. Wang, Q. Jiang, H. Huang, R. Tu, S. F. Han and Q. Wang (2019). "Ozone disinfection of chlorine-resistant bacteria in drinking water." Water Research **160**: 339-349.

Harmsen, D. (2004). Protocol Collimated Beam UV, KWR.

Kim, J. G. and A. E. Yousef (2000). "Inactivation kinetics of foodborne spoilage and pathogenic bacteria by ozone." Journal of Food Science **65**(3): 521-528.

Koeman-Stein, N., L. Palmen and J. v. Ruijven (2018). Actief koolfiltratie voor de glastuinbouw, KWR.

Koeman-Stein, N. E., H. Huiting and P. W. M. H. Smeets (2020). Fytosanitaire veiligheid meststoffenwater na AOP behandeling. Nieuwegein, KWR: 36.

Urban, M., J. Motteram, H. C. Jing, S. Powers, J. Townsend, J. Devonshire, I. Pearman, K. Kanyuka, J. Franklin and K. E. Hammond-Kosack (2011). "Inactivation of plant infecting fungal and viral pathogens to achieve biological containment in drainage water using UV treatment." J Appl Microbiol **110**(3): 675-687.

van Ruijven, J. P. M., M. van der Staaij, B. Eveleens-Clark, E. A. M. Beerling, N. E. Koeman and L. J. Palmen (2018). Actieve kool voor verwijdering gewasbeschermingsmiddelen uit lozingswater van de glastuinbouw. Wageningen, Wageningen University & Research: 44.

Vries, D., B. Wols, M. Korevaar and E. Vonk (2017). AquaPriori: a priori het verwijderingsrendement bepalen KWR Water.

Yu, Y., Y. H. Choi, J. Choi, S. Choi and S. K. Maeng (2018). "Multi-barrier approach for removing organic micropollutants using mobile water treatment systems." Science of The Total Environment **639**: 331-338.

I Samenstelling referentiewater

In de beschreven testen is gewerkt met Referentiewater (voor de totstandkoming hiervan zie rapport 2021.014). Er zijn twee watertypen samengesteld: geconcentreerd en verdund referentiewater, wat representatief is voor boldompeling (geconcentreerd) en bolspoeling (verdund). Dit is synthetisch samengesteld water met de volgende samenstelling:

Bijlage Tabel 1: gewasbeschermingsmiddelen in Referentiewater

	Middel	Werkzame stof	Concentratie in referentiewater Geconcentreerd	Concentratie in referentiewater Verdund
1	Mirage Elan	prochloraz	1,8 g/l	1,8 mg/l
2	Rudis	prothioconazole	0,960 g/l	0,96 mg/l
3	Securo	folpet	4,5 g/l	4,5 mg/l
		pyraclostrobine	1,5 g/l	1,5 mg/l
4	Topsin M	thiofanaat-methyl	5 g/l	5 mg/l
5	Captosan	Captan	5 g/l	5 mg/l
6	Admire	imidacloprid	0,35 g/l	0,35 mg/l
7	Wing P	pendimethalin	2,5 g/l	2,5 mg/l
		dimethamid	2,12 g/l	2,12 mg/l
8	afbraakproduct van thiofanaat-methyl	carbendazim	1,455 g/l	1,455 mg/l

Bijlage Tabel 2: Opgeloste stoffen in referentiewater

Bepaling	eenheid	Geconcentreerd	Verdund
EC	mS/cm		1,7
pH		6	6
NH ₄ ⁺	mmol/l	1	0,25
K ⁺	mmol/l	15	3,75
Na ⁺	mmol/l	19	4,75
Ca ²⁺	mmol/l	8	2
Mg ²⁺	mmol/l	3,5	0,875
Si	mmol/l	<0,01	<0,01
NO ₃ ⁻	mmol/l	2	0,5
Cl ⁻	mmol/l	39	9,75
SO ₄ ²⁻	mmol/l	7	1,75
HCO ₃ ⁻	mmol/l	1	0,25
PO ₄ ³⁻	mmol/l	1	0,25
Fe	μmol/l	100	25

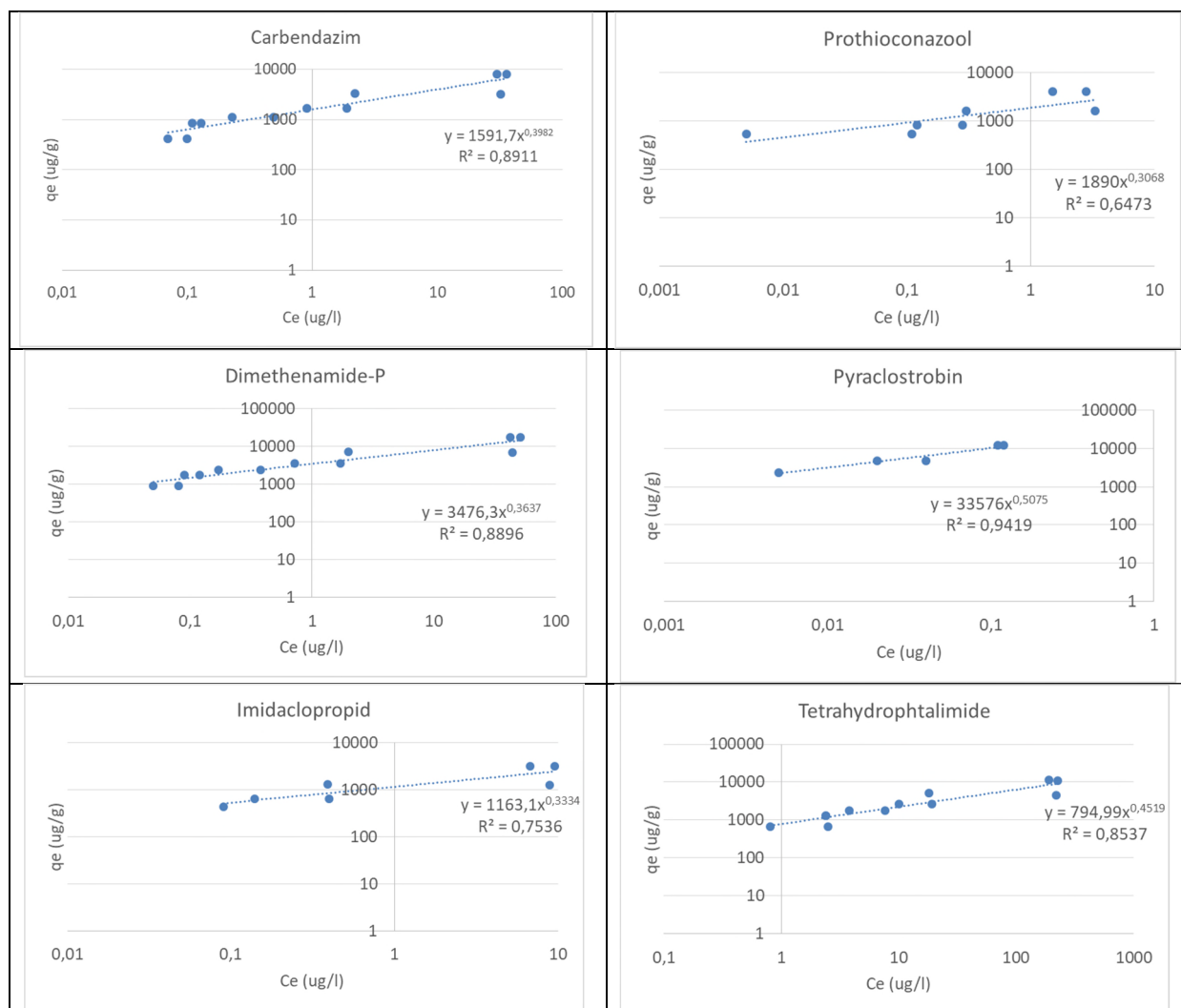
Daarnaast is er 6 mg/l illiet (klei) en 10 mg/l humuszuren toegevoegd. De hoeveelheid klei laag is ten opzichte van de praktijk. Er is gekozen om in de laboratoriumtesten weinig toe te voegen om de effectiviteit van de technologie ten behoeve van de afbraak van de GBMs te testen. Hierbij is de invloed van de gesuspendeerde deeltjes geminimaliseerd. Gesuspendeerde deeltjes kunnen de werking van een technologie wel beïnvloeden maar verondersteld wordt dat een voorzuivering die deeltjes, indien nodig voor de optimale werking van de technologie, verwijdt.

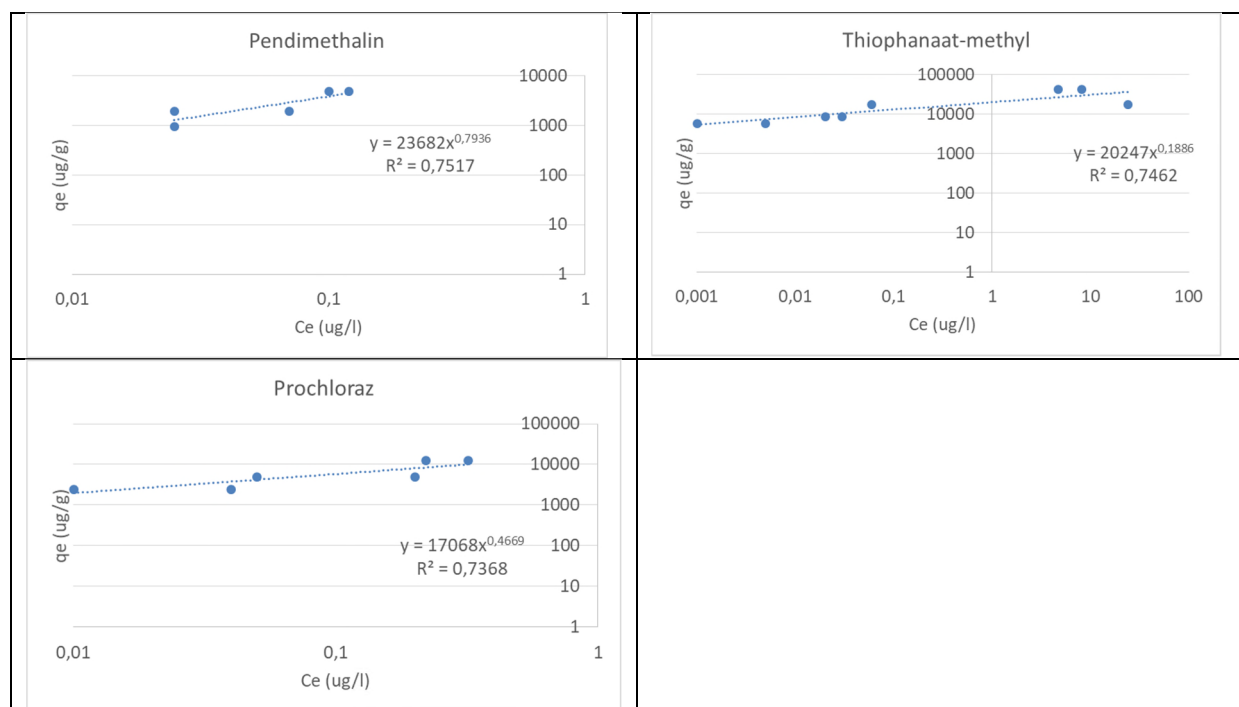
II Adsorptie isothermen poeder actief kool

Van de experimenten met actieve kool zijn ook adsorptie isothermen gemaakt. Hiermee is het mogelijk om uit te rekenen hoeveel actief kool nodig is om aan een bepaalde te halen eindconcentratie te komen. Wanneer een zuiveringseis bekend is, kunnen de isothermen gebruikt worden om de benodigde hoeveelheid actieve kool te berekenen. De trendlijn geeft de Freundlich isotherm aan, met de R2 als maat van hoe goed de grafiek fit. De Freundlich isotherm is gedefinieerd als volgt:

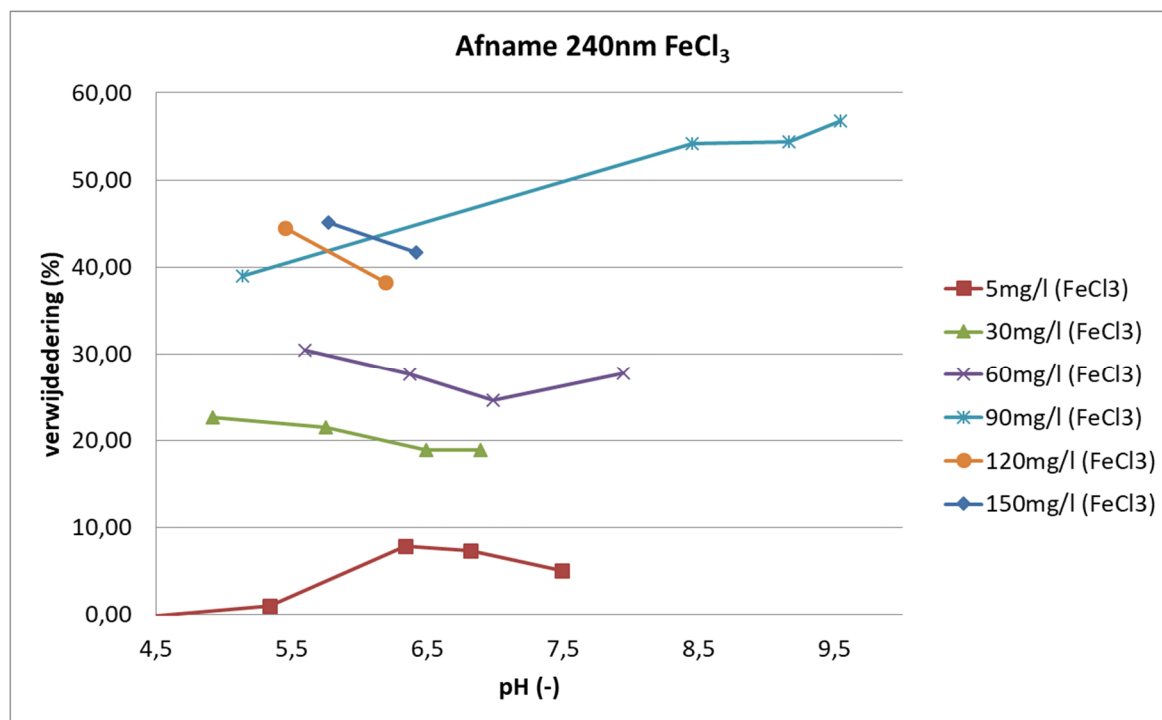
$$q_e = K \cdot C_e^{1/n}$$

waarbij q_e = belading in bij de evenwichtsconcentratie ($\mu\text{g/g}$), K = Freundlich coëfficiënt en $1/n$: Freundlich constante (-)

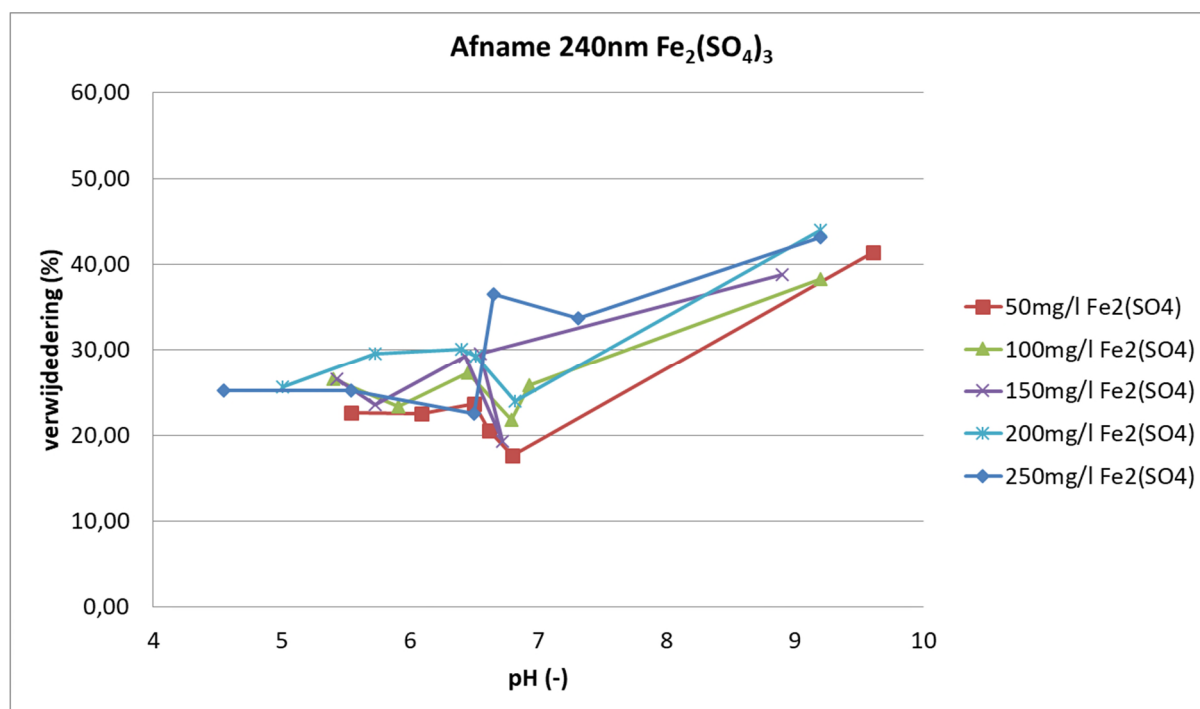




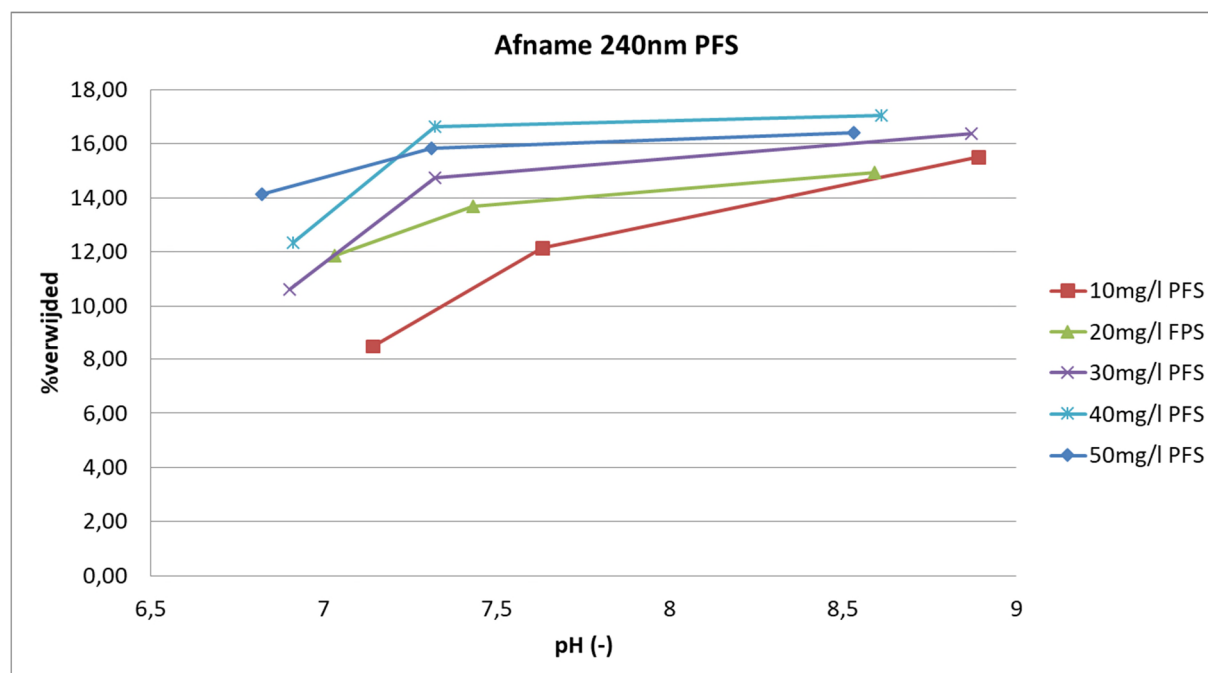
III Cumulatieve verwijdering GBM door chemische coagulatie



Bijlage grafiek 1: verwijdering van UV-adsorptie bij 240 nm t.o.v. referentiewater bij dosering van FeCl_3



Bijlage grafiek 2: verwijdering van UV-adsorptie bij 240 nm t.o.v. referentiewater bij dosering van $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$



Bijlage grafiek 3: verwijdering van UV-adsorptie bij 240 nm t.o.v. referentiewater bij dosering van PFS

Bijlage Tabel 3: Voor- en nadelen van chemische coagulanten

Coagulant	Voordelen	Nadelen
FeCl_3	- Lage concentratie nodig voor coagulatie - Goede verwijdering van TOC - Werking tussen een grote pH range 4-11 - Snelle bezinksnelheid	- Slib vorming - Relatief prijzig tegenover Aluin - Twee keer zoveel OH^- nodig als Aluin - Introduceert ijzer en chloor zout toe aan referentiewater
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	- Goedkoper dan FeCl_3 - Minder slib vorming - Minder OH^- nodig dan FeCl_3 - Effectiviteit tussen pH 4-9	- Slechtere TOC verwijdering dan FeCl_3 - Introduceert ijzer en Sulfaat zout toe aan referentiewater
PFS	- Geen tot weinig OH^- nodig - Goede effectiviteit bij pH 7 - Goede verwijdering van TOC	- Slecht verkrijgbaar - Prijzig - Bezinkt slecht, mogelijk toepassing polymeer nodig
AlCl_3	- Goede Troebelheid verwijdering - Goede kleur verwijdering - Weinig slib vorming	- Introduceert Aluminium en chloor zout toe aan referentiewater - Slechte TOC verwijdering in vergelijking van ijzer coagulanten
Aluin (aluminium sulfaat)	- Goed verkrijgbaar - Goedkoop - Makkelijk toepasbaar - Goede NTU verwijdering	- Introduceert Aluminium en Sulfaat zout toe aan referentiewater - Slechte verwijdering van TOC in vergelijking van ijzer coagulanten - Klein pH bereik 6.5-7.5
ACH	- Betere TOC verwijdering dan Aluin en AlCl_3 - Geen tot weinig OH^- nodig - Goede effectiviteit bij pH 7	- Prijzig - Bezinkt slecht, mogelijk toepassing polymeer nodig - Middelmatige TOC verwijdering in tegenstelling tot PFS en FeCl_3

PACS	• Betere TOC verwijdering dan Aluin en AlCl_3 • Geen tot weinig OH^- nodig • Goede effectiviteit bij pH 7 • Anionisch geladen betere effectiviteit bij positief geladen colloïden	• Pijzig • Bezinkt slecht, mogelijk toepassing polymeer nodig • Middelmatige TOC verwijdering in tegenstelling tot PFS en FeCl_3
------	---	--