A network diagram consisting of various sized light blue circles connected by thin white lines, set against a solid blue background. The circles vary in size and are scattered across the page, with some larger circles acting as hubs.

KWR 2020.049 | juli 2020

**Adsorptieve en
biologische zuivering
van collectief
ingezameld water van
glastuinbouwbedrijven**

Adsorptieve en biologische zuivering van collectief ingezameld water van glastuinbouwbedrijven

KWR 2020.049 | Juli 2020

Opdrachtnummer

402367

Projectmanager

Luc Palmen, Anthony Verschoor

Opdrachtgever

TKI Watertechnologie, TKI Tuinbouw en
uitgangsmaterialen

Auteur(s)

Nienke Koeman, Anthony Verschoor, Thommy
Verschuren (Orvion), Jim van Ruijven (WUR)

Kwaliteitsborger(s)

Jan Hofman

Verzonden naar

Projectpartners, TKI Watertechnologie

Keywords

microverontreinigingen, gewasbeschermingsmiddelen,
glastuinbouw, biologische zuivering

Jaar van publicatie
2020

Meer informatie

Nienke Koeman
T
E nienke.koeman@kwrwater.nl

PO Box 1072
3430 BB Nieuwegein
The Netherlands

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

KWR

Juli 2020 ©

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevens bestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier, zonder

Samenvatting

Sinds 2018 moeten kwekers in de Nederlandse glastuinbouw ervoor zorgen dat tenminste 95% van de gewasbeschermingsmiddelen uit het effluent verwijderd wordt. Dit moet gebeuren door gebruik te maken van een installatie die is beoordeeld volgens een protocol waarmee een minimale afbraak van 95% van geselecteerde gewasbeschermingsmiddelen in een standaard samenstelling water is aangetoond. Dit water is representatief voor een worst case afvalwater van glastuinbouwbedrijven. De kwekers hebben hiervoor drie opties: 1. Plaatsen van een zuiveringsinstallatie op het eigen bedrijf; 2. Inschakelen van een loonwerker met een mobiele installatie als er te zuiveren water is; 3. Verzamelen van effluentwater van een groep bedrijven in een regio, met een centrale zuivering. In collectieven georganiseerde glastuinders (kortweg collectieven) hebben tot 1 januari 2021 de tijd om deze oplossing te organiseren en te installeren. Om deze deadline te halen, maken collectieven over het algemeen gebruik van het reeds aanwezige rioolstelsel, waar op een centraal punt al het water bij elkaar komt om te worden weggepompt naar de hoofdriolering. Op deze plaats kan dan een zuiveringsinstallatie worden geplaatst die al het water van de telers behandelt voor de 95% verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen. In dit rioolstelsel wordt echter ook huishoudelijk afvalwater van de bedrijven en bedrijfswoningen afgevoerd, zodat de behandeling van het water complexer wordt. Doordat dit water afwijkt van de omstandigheden van goedkeuring van individuele installaties op de lijst van de Beoordelingscommissie Zuiveringsinstallaties Glastuinbouw (BZG-lijst), is nagenoeg altijd een aparte goedkeuring nodig voor collectieven. Dit onderzoek richt zich daarom op alternatieve technologieën voor kwekerscollectieven, met als doel het ontwikkelen van een technologieconcept dat voldoet aan de zuiveringsplicht en geschikt is voor collectieven.

In dit project is een alternatief zuiveringsconcept onderzocht. Hierbij is eerst een inventarisatie gemaakt van bestaande kennis en processen, en laboratoriumproeven leveren een selectie op van bacteriegemeenschappen die gewasbeschermingsmiddelen kunnen afbreken. Door het gebruik van verschillende entmaterialen zijn de meeste gewasbeschermingsmiddelen afgebroken.

Middels biologische zuivering kunnen de meeste stoffen gewasbeschermingsmiddelen zoals aanwezig in het geteste water of geheel of gedeeltelijk verwijderd worden. Optimalisatie van de procesomstandigheden kan de verwijdering nog verder verhogen, evenals het vinden van een cultuur die deze stoffen kan verwijderen. Door de combinatie van twee verschillende entmaterialen, konden meer stoffen verder verwijderd worden, dan bij het gebruik van slechts een van deze culturen. Bij het gebruik van biomassa uit een biologisch langzaam zandfilter, werd ook methoxyfenozide verwijderd. Op die manier konden 10 van de 11 gedoseerde stoffen verwijderd worden.

Het is lastig gebleken om imidacloprid biologisch te verwijderen. Deze stof is een neonicotinoïde. Door de ecologische impact die deze stof op de omgeving heeft, is het gebruik van deze stof al niet meer toegestaan in de open teelt, en het lijkt waarschijnlijk dat de toelating van imidacloprid voor de bedekte teelt ook niet verlengd zal worden na 31-7-2023.

In de experimenten is gebruikt gemaakt van biologische zandfiltratie. Het toevoegen van materialen die de stoffen tijdelijk binden zoals biochar, zou kunnen leiden tot een langere beschikbaarheid van de stof voor de microorganismen, die daardoor een hogere afbraak realiseren. (Paredes, Fernandez-Fontaina et al. 2016, Maas, Veenendaal et al. 2020)

Wanneer niet alle stoffen in voldoende mate verwijderd worden bij de biologische zuivering, kan een actief kool filter geplaatst worden als nabehandeling. Deze heeft een standtijd die ongeveer 3x zo lang is als een koolfilter waarop het tuinbouwfalwater gelijk door geleid zou worden, zonder biologische afbraak.

Dit onderzoek heeft aangetoond dat biologische zuivering, eventueel in combinatie met adsorptie, een succesvolle strategie kan zijn voor de behandeling van afvalwater uit de tuinbouw. In andere sectoren worden vergelijkbare stoffen gebruikt, zoals in de boomteelt, de bloembollenteelt of landbouw. Wanneer ook in deze sectoren gezocht wordt voor mogelijke zuiveringsopties van het water, bijvoorbeeld erfafspoelwater, waarin ook gewasbeschermingsmiddelen aanwezig zijn, is biologische zuivering met de juiste micro-organismen een relevante optie.

Inhoud

| | |
|---|-----------|
| Samenvatting | 4 |
| Inhoud6 | |
| 1 Inleiding | 8 |
| 2 Literatuurstudie | 9 |
| 3 Samenstelling water collectief West 10 | 10 |
| 4 Voorstel aangepast protocol collectieve zuivering WEST10 | 15 |
| 5 Kolommen Orvion | 16 |
| 6 Factoren die de afbraaksnelheid van gewasbeschermingsmiddelen kunnen beïnvloeden | 17 |
| 6.1 Materiaal en methode - effect zuurstof en C-bron | 17 |
| 6.1.1 Analyse methodes: | 19 |
| 6.2 Adsorptie aan zand | 20 |
| 6.3 Resultaten effect zuurstof en C-bron | 22 |
| 6.3.1 Gewasbeschermingsmiddelen | 22 |
| 6.3.2 Biomassa | 24 |
| 6.4 Effect van temperatuur | 25 |
| 6.5 Conclusie invloed verschillende factoren op afbraak GBM | 27 |
| 7 Kolomproeven | 27 |
| 7.1 Materiaal en methode kolomproeven | 27 |
| 7.2 Resultaten kolomtesten | 28 |
| 7.2.1 Populatie analyse | 31 |
| 8 Biomassa selectie voor imidacloprid en methoxyfenozide | 34 |
| 8.1 Materiaal en methode biomassa selectie | 34 |
| 8.1.1 Biomassa enten | 34 |
| 8.1.2 Test Setup | 34 |
| 8.1.3 Screening | 35 |
| 8.1.4 Spiketest | 36 |
| 8.2 Resultaten | 36 |
| 8.2.1 vervolg | 37 |
| 9 Adsorptie | 37 |
| 10 Conclusie en aanbevelingen | 42 |

| | | |
|----|--|----|
| 11 | Disseminatie | 42 |
| 12 | Referenties | 46 |
| I | Bijlage: Concentraties GBM in kolommen | 47 |

1 Inleiding

Sinds 2018 moeten kwekers in de Nederlandse glastuinbouw ervoor zorgen dat tenminste 95% van de gewasbeschermingsmiddelen uit hun afvalwater verwijderd wordt, voordat het geloosd wordt op het riool. De kwekers hebben hiervoor drie opties:

1. Plaatsen van een zuiveringsinstallatie op het eigen bedrijf;
2. Inschakelen van een loonwerker met een mobiele installatie als er te zuiveren water is;
3. Verzamelen van effluentwater van een groep bedrijven (collectieven) in een regio, met een centrale zuivering.

Voor de eerste twee opties staan inmiddels ongeveer 20 installaties op een lijst met hiervoor geschikte en goedgekeurde techniek (BZG-lijst), voornamelijk gebaseerd op geavanceerde oxidatie (ozon, UV-C i.c.m. H_2O_2) (BZG, 2020). In collectieven georganiseerde glastuinders, kortweg collectieven hebben tot 1 januari 2021 de tijd om de derde oplossing te organiseren en te installeren. Om deze deadline te halen, maken collectieven over het algemeen gebruik van het reeds aanwezige rioolstelsel, waar op een centraal punt al het water bij elkaar komt om te worden weggepompt naar de gemeentelijke hoofdriolering. Op deze plaats kan dan een zuiveringsinstallatie worden geplaatst die al het water van de telers behandelt voor de 95% verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen. In dit rioolstelsel wordt echter ook huishoudelijk afvalwater van de bedrijven en bedrijfswoningen afgevoerd, zodat de behandeling van het water complexer wordt. Doordat dit water afwijkt van de omstandigheden van goedkeuring van individuele installaties op de BZG-lijst, is nagenoeg altijd een aparte goedkeuring nodig voor collectieven. Dit onderzoek richt zich daarom op alternatieve technologieën voor kwekerscollectieven.

Als eveneens sanitaire verontreinigingen in het water aanwezig zijn, zou technologie zoals grootschalig toegepast bij rioolwaterzuiveringen (bijv. biologische zuivering) een logischere stap zijn. Extra stappen zijn nodig om het mogelijk te maken de gewasbeschermingsmiddelen uit het water te verwijderen, door de aanwezigheid van grote hoeveelheden organische stof en grove vervuilingen. Om te voorkomen dat collectieven van kwekers nu (te) snel kiezen voor een technologie die niet helemaal tegemoet komt aan huidige en toekomstige wensen, wordt in dit project onderzoek gedaan naar een alternatief zuiveringsconcept, gebaseerd op twee verschillende processen: biologische zuivering en adsorptie. Naast mogelijke voordelen op het gebied van kosten, veiligheid, milieuvriendelijkheid en duurzaamheid, zijn deze processen mogelijk ook in staat om andere ongewenste componenten (organische stof, stikstof, fosfaat) te verwijderen uit het effluent. Hierbij wordt vooruitgelopen op de zogenaamde nul-emissie die in 2027 van kracht wordt: hierbij mogen er naast gewasbeschermingsmiddelen ook geen andere milieubelastende stoffen meer worden geloosd.

Met name vanuit de drinkwaterzuivering is er al uitgebreide kennis opgedaan over de verwijdering van organische microverontreinigingen uit water. Dit wijst erop dat biologische zuivering en adsorptie veelbelovende processen zijn om organische verbindingen, zoals gewasbeschermingsmiddelen, uit water te verwijderen. Dit kan zorgen voor een hoger totaal zuiveringsrendement, lagere kosten en minder risico's voor mens en omgeving. Deze combinatie is nog niet eerder toegepast voor specifieke verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen uit tuinbouwwater en dient daarom verder onderzocht te worden op haalbaarheid van toepassing (Proof of Concept).

In dit project is een alternatief zuiveringsconcept onderzocht. Hierbij is eerst een inventarisatie gemaakt van bestaande kennis en processen (ho 2). Ook is de samenstelling van het water bij collectief WEST 10 geïnventariseerd om tot een representatieve samenstelling van het water voor de experimenten te komen (ho 3).

De werkwijze van de testen is voorgelegd aan de BZG om het (in een later stadium) makkelijker te maken om het zuiveringsconcept te laten goedkeuren door de BZG (ho4). De testen zijn uitgevoerd met entmateriaal van Orvion. De zuiveringscapaciteit van dit entmateriaal is omschreven in ho 5. Laboratoriumproeven hebben beschreven wat het effect is een aantal parameters en leveren een selectie op van bacteriegemeenschappen die gewasbeschermingsmiddelen kunnen afbreken. Door het gebruik van verschillende entmaterialen zijn de meeste gewasbeschermingsmiddelen afgebroken (ho 6 en 7). In ho 8 wordt een vertaling gemaakt van de resultaten van de biologische afbraak naar een combinatie van biologische afbraak met adsorptie.

2 Literatuurstudie

Veel gewasbeschermingsmiddelen zijn, onder de juiste omstandigheden en door de juiste micro-organismen, biologisch afbreekbaar. De uitdaging is om de juiste micro-organismen en omstandigheden te vinden die in staat zijn de verschillende middelen in glastuinbouw lozingswater in voldoende mate af te breken. Er is niet eerder onderzoek gedaan naar biologische afbraak van de gewasbeschermingsmiddelen in de matrix van Standaard Water (gestandaardiseerd synthetisch afvalwater voor de glastuinbouw in Nederland), maar er is wel literatuur beschikbaar over (een aantal van) de werkzame stoffen. Adsorptie van de aanwezige werkzame stoffen uit gewasbeschermingsmiddelen aan actieve kool is wel aangetoond voor alle stoffen uit Standaard Water. De adsorptiecapaciteit voor de verschillende stoffen is voor alle stoffen verschillend en zal ook voor ieder type actief kool anders zijn. Biologische afbraak is destijds niet onderzocht, maar het is bekend dat in actief koolfilters biologische afbraak van geadsorbeerde stoffen plaatsvindt.

Imidacloprid is een stof die wereldwijd onder een vergrootglas ligt, vanwege de vermeende toxiciteit voor bestuivende insecten. Voor deze stof is biologische afbreekbaarheid van 80% aangetoond door (Negi, Pankaj; et al. 2014) door een consortium van drie bacteriën (*Achromobacter sp.*, *Pseudomonas sp.*, *Microbacterium sp.*). Ook voor carbendazim en endosulfan (geen onderdeel van Standaard Water) is biologische afbraak vastgesteld van ongeveer 80% met een consortium van bacteriën. In (Hussain, Hartley et al. 2016) wordt een literatuuroverzicht gegeven van 13 bacteriestammen die in staat zijn om imidacloprid af te breken, met de optimale omstandigheden voor afbraak. De meeste van deze stammen zijn gevonden in landbouwbodems waarop deze of andere werkzame stoffen van gewasbeschermingsmiddelen zijn toegepast, zodat de bacteriën zich hebben kunnen aanpassen aan het omzetten van deze stof. Wel wordt aangegeven dat de afbraakroutes veel verschillen per bacteriesoort, maar dat ze vaak leiden tot toxische afbraakproducten, zoals olefin. De optimale condities voor biodegradatie voor al deze stammen is 30-40 °C. Ook (Geed, Shrirame et al. 2017) gebruikt een *Bacillus* stam geïsoleerd uit een landbouwbodem voor de afbraak van gewasbeschermingsmiddelen. Voor imidacloprid en methoxyfenozide is ook adsorptie of biologische verwijdering gerapporteerd door (De Werd, Wenneker et al. 2012) in biofilters met plantenbakken die ingepast zijn in een vul- en wasplaats voor spuitapparatuur op een boerderij. De microbiële samenstelling van deze zuiveringsinstallatie is niet bekend.

Een veelheid aan technieken wordt gebruikt om de meest geschikte omstandigheden te creëren voor de afbraak van werkzame stoffen uit gewasbeschermingsmiddelen. (Pinilla, Ruiz et al. 2008) immobiliseert *Pseudomonas fluorescens* op een keramische structuur (sepioliet) voor de afbraak van de herbicide oxadiazon, toegepast in het recirculerende water in een plantenkwekerij. (Shawaqfeh 2010) gebruikt een combinatie van een anaerobe (20 °C, geënt met slib uit anaerobe reactor RWZI) en een aerobe (30 °C, geënt met slib uit aerobe reactor RWZI) bioreactor gevuld met PET-korrels, waarop zich een biofilm kon vormen die voor afbraak van vydine zorgde. Ook membraan-bioreactoren worden gebruikt voor de afbraak van gewasbeschermingsmiddelen (bijvoorbeeld (Ghoshdastidar,

Saunders et al. 2012), heterotrofe bacteriën). In alle technieken zijn met name temperatuur, pH en zuurstofgehalte van belang voor de effectiviteit in de verwijdering van de werkzame stoffen.

3 Samenstelling water collectief West 10

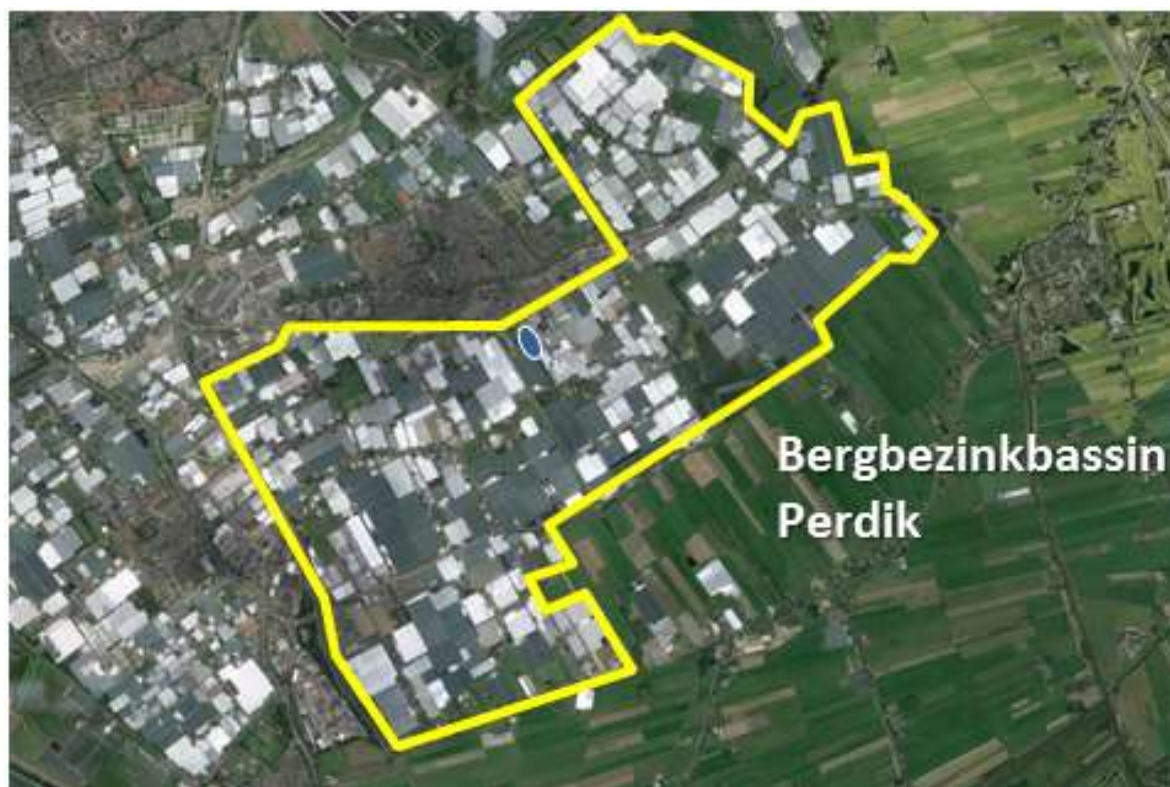
In dit project is het doel om een zuivering te vinden die geschikt is voor de behandeling van collectief ingezameld water van tuinbouwbedrijven. Om deze ontwikkeling te starten, is het noodzakelijk om inzicht te hebben in de mogelijke samenstelling van het water. Hierbij is als uitgangspunt de samenstelling van het collectief ingezamelde water van WEST 10 gebruikt. Dit collectief is partner in het project en heeft interesse getoond in de mogelijke toepassing van de te ontwikkelen technologie (mits positieve resultaten).

Bij de start van het project is een eerste inventarisatie gemaakt, waarop ook de samenstelling van het water van de proeven gebaseerd is. Het collectief WEST 10 ligt in de Lier, en deelnemende bedrijven zijn gevestigd aan de Scheeweg, Kreekrug en Laantje van Boekestijn (Figuur 3-1). Gedurende de looptijd van het project is het collectief uitgebreid met een aantal omliggende collectieven te weten WEST 33, MDEL04 en WEST 12, omdat de riolering van deze straten en de andere collectieven samenkomt in één rioolput genaamd 'Perdik' (Figuur 3-2). Het zou mogelijk zijn om het water wat hier samenkomt af te koppelen van het verdere riool, lokaal te behandelen om te voldoen aan de zuiveringseis van gewasbeschermingsmiddelen en vervolgens naar de hoofdriolering weg te pompen.

In Figuur 3-1 is een plattegrond gegeven van de bedrijven in het collectief (in 2017) in roze. De groene cirkel geeft aan waar het riool afgekoppeld zou kunnen worden en waar de waterbehandeling plaats zou kunnen vinden.



Figuur 3-1: Overzicht van collectief WEST10, 2017



Figuur 3-2: Overzicht van het collectief in 2020

Op het riool is ook een aantal bedrijven aangesloten wat niet deelneemt aan het zuiveringscollectief. Dit water zal wel door de zuivering gaan, maar voldoet al aan de zuiveringsplicht voor gewasbeschermingsmiddelen omdat de bedrijven hebben gekozen voor individuele waterbehandeling. Tabel 3-1 geeft een overzicht van het aantal bedrijven en huishoudens in het gebied en het collectief.

Tabel 3-1: overzicht van het aantal huishoudens en bedrijven van collectief WEST10 in 2017

| | Totaal | In collectief |
|--------------------|--------|---------------|
| Aantal bedrijven | 22 | 16 |
| Oppervlak (ha) | 75 | 64 |
| Aantal huishoudens | 37 | 30 |

De waterstromen in het totale water zijn geschat in Tabel 3-2.

Tabel 3-2: Waterstromen in collectief WEST10 in 2017

| | | Totaal (m ³ /jaar) | % van totale waterstroom |
|--|------------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| Warmte-kracht-koppeling installatie (WKK) condenswater | 20.000 m ³ | 20.000 | 50% |
| Spuiwater (excl. WKK condens) | 425 m ³ /ha | 11.875 | 30% |
| Huishoudelijk afvalwater bedrijven | 11 m ³ /fte/ jaar | 4125 | 10 % |

| | | | |
|------------------------|---|--------------|-----|
| Afvalwater huishoudens | 104 m ³ / huishouden/jaar | 3848 | 10% |
| Totaal | | 39848 | |

De samenstelling van de individuele waterstromen is (deels) bekend. Door het combineren van de waterstromen naar ratio, wordt ook de samenstelling van het collectief ingezamelde water berekend.

Van WKK condenswater zijn alleen waardes bekend van zware metalen, en de pH (Tabel 3-3). Andere componenten zoals CO₂, NO_x en SO₃ zullen waarschijnlijk ook aanwezig zijn, en vormen zuren die de lage pH veroorzaken. De buffercapaciteit zal minimaal zijn van dit water. De verwachting is dan ook dat de concentraties van deze zuren niet hoog zullen zijn, in vergelijking met de concentraties in andere waterstromen.

Tabel 3-3: samenstelling WKK condenswater (Maas, Winkel et al. 2013)

| Parameter | Waarde |
|-----------|-----------|
| Chroom | 0,25 mg/l |
| Nikkel | 0,25 mg/l |
| pH | 3,3 – 5,9 |

De samenstelling van spuiwater wisselt sterk door het jaar heen. Er is echter een worst-case (wat betreft GBM en vuillast) water samengesteld wat algemeen gebruikt wordt voor wateronderzoek in de glastuinbouw. Deze samenstelling (Standaard Water) wordt ook in dit onderzoek gebruikt. De samenstelling wordt weergegeven in Tabel 3-4 voor pH, elektrische geleidbaarheid en zouten, en in Tabel 3-5 voor de concentraties van gebruikte gewasbeschermingsmiddelen.

Tabel 3-4: Samenstelling spuiwater (nutriënten) volgens Standaard Water (Ruijven, Os et al. 2016)

| Bepaling | Eenheid | Streefwaarde | Grenswaarde |
|-------------------------------------|---------|--------------|-------------|
| EC | mS/cm | 3,0 | 2,5 – 3,5 |
| pH | | 5,5 | 5 – 6 |
| NH ₄ | mmol/l | 0,5 | 0,1 – 0,5 |
| K | mmol/l | 7,0 | 5 – 8 |
| Na | mmol/l | 6,0 | 4 – 8 |
| Ca | mmol/l | 8,0 | 5 – 8 |
| Mg | mmol/l | 3,5 | 2,5 – 4,5 |
| NO ₃ | mmol/l | 17,0 | 13 – 21 |
| Cl | mmol/l | 6,0 | 4 – 8 |
| SO ₄ | mmol/l | 6,0 | 3,5 – 6,5 |
| HCO ₃ | mmol/l | 1,0 | 0,1 – 1,0 |
| P (H ₂ PO ₄) | mmol/l | 0,7 | 0,5 – 1,5 |
| Fe (DTPA) | μmol/l | 37,5 | 30 – 45 |
| Mn | μmol/l | 20 | 15 – 25 |
| Zn | μmol/l | 5 | 3 – 10 |
| B | μmol/l | 50 | 35 – 65 |
| Cu | μmol/l | 2 | 0,5 – 3,5 |

| | | | |
|----|--------|---|-----------|
| Mo | µmol/l | 1 | 0,5 – 1,5 |
|----|--------|---|-----------|

Tabel 3-5: Samenstelling spuiwater (gewasbeschermingsmiddelen) volgens Standaard Water ((Ruijven, Os et al. 2016))

| Geformuleerd product | Werkzame stof | Concentratie |
|----------------------|------------------|--------------|
| | | µg/l |
| Vertimec | abamectine | 50 |
| Collis | boscalid | 10 |
| | kresoxim-methyl | 5 |
| Admire | imidacloprid | 4 |
| Runner | methoxyfenozide | 10 |
| Pirimor | pirimicarb | 2 |
| Plenum50WG | pymetrozine | 50 |
| Tracer | spinosad | 10 |
| Rizolex | tolclofos-methyl | 3 |
| Rovral Aquaflo | iprodion | 50 |
| Sumicidin | esfenvaleraat | 10 |

In het water is ook huishoudelijk afvalwater aanwezig.

Tabel 3-6: Samenstelling huishoudelijk afvalwater ((OECD 2001, OECD 2004))

| Parameter | | |
|------------------|------|----------------------|
| BZV | 172 | mg O ₂ /l |
| CZV | 545 | mg O ₂ /l |
| pH | 7 | |
| Opgeloste stof | 600 | mg/l |
| Onopgeloste stof | 275 | mg/l |
| P | 10 | mg/l |
| Organisch N | 17,5 | mg/l |
| NH ₄ | 37,5 | mg/l |
| NO ₃ | 1 | mg/l |
| Chlorides | 300 | mg/l |

De totale samenstelling van het water bij collectief WEST10 is als volgt:

4 Voorstel aangepast protocol collectieve zuivering WEST10

Iedere zuiveringsinstallatie voor de verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen moet goedgekeurd worden door de BZG. Voor installaties voor individuele bedrijven is een standaard testprotocol opgesteld. Voor installaties van collectieve zuiveringen moet een aparte goedkeuring worden verkregen. Door al in het voortraject de BZG te betrekken, verwacht het collectief dat de uiteindelijke goedkeuring van de installatie soepeler verloopt. Hieronder het voorstel voor het aangepaste protocol voor de collectieve zuivering bij WEST10 wat de partners aan de BZG hebben gestuurd.

Voorstel aangepast protocol collectieve zuivering WEST10

Jim van Ruijven (Wageningen University & Research), Nienke Koeman (KWR), Stefan Persoon (Inno-Agro)

In zuiveringscollectief WEST10 wordt het afvalwater van 22 bedrijven en 37 huishoudens verzameld in een rioolsysteem en via een centrale pompput afgevoerd naar het hoofdriool. De telers zijn voornemens om dit water als collectief te gaan zuiveren van gewasbeschermingsmiddelen met een systeem op basis van biologische zuivering. Hiervoor wordt het water na een voorfiltratie (techniek nog niet bekend) behandeld met een langzaam zandfilter geënt met gespecialiseerde bacteriën, nageschakeld met een actief koolfilter. In een onderzoekstraject zal het systeem ontwikkeld worden om te komen tot het juiste zuiveringsrendement. Uiteindelijk zal de installatie ook volgens een door de BZG goedgekeurd protocol getest moeten worden, voordat de telers bij goedkeuring van de installatie aan de zuiveringsplicht voldoen. Het is met name van belang om in deze fase van het ontwikkeltraject overeenstemming te hebben over de samenstelling van het te testen water in de BZG test. Het huishoudelijk afvalwater zorgt ervoor dat het water sterk afwijkt van de samenstelling van het Standaard Water.

Het rioolstelsel voert naast glastuinbouw lozingswater ook WKK-condenswater af en huishoudelijk afvalwater van de 37 huishoudens en de 22 bedrijven. Er wordt geen regenwater afgevoerd via dit systeem; dit gaat via straatkolken naar het oppervlaktewater. In een jaar tijd wordt ongeveer 60.000 m³ water via het rioolsysteem afgevoerd. Hiervan is 55% geloosd drainwater, 30% WKK-condenswater en 15% huishoudelijk afvalwater. De samenstelling van het afgevoerde water is niet jaarrond gelijk, met name door de spreiding van het geloosde drainwater. De lozingen van de telers zullen met name plaatsvinden rond de teeltwisseling (restant drainwater oude teelt, schoonmaken teeltsysteem en opstart nieuwe teelt) en in de zomer door een oplopende concentratie natrium in het recirculatiewater. De hoeveelheid huishoudelijk afvalwater is redelijk constant, met in de zomer een piek vanwege de seizoensarbeid. Bij een mix van teeltbedrijven zoals in collectief WEST10 zal de hoeveelheid WKK-condenswater ook niet veel variëren over het jaar, waarschijnlijk rond 60% van de totale hoeveelheid condenswater in de winter en 40% in de zomer. Bovenstaande zorgt ervoor dat het moment van monsternamen van invloed kan zijn op de samenstelling van het water. Voor een reproduceerbare test is het daarom van belang om een continue, worst-case situatie watersamenstelling vast te stellen. Het verzamelen van water van het collectief en daar de gewasbeschermingsmiddelen van het collectief aan toevoegen is niet voldoende reproduceerbaar.

Het geloosde drainwater zorgt voor de inbreng van de gewasbeschermingsmiddelen en wat organische stof en nutriënten die als voedingsbron voor de micro-organismen in het zandfilter kunnen dienen. Met het geloosde drainwater komen ook allerlei kas-gerelateerde micro-organismen door het filter heen. Het huishoudelijk afvalwater brengt veel organische stof, nutriënten en micro-organismen in. Het is de verwachting dat de met het

water ingebrachte micro-organismen de samenstelling van micro-organismen op het langzame zandfilter niet sterk zullen veranderen. De omstandigheden in het filter selecteren de micro-organismen die het meest effectief het organische materiaal uit het water kunnen verwerken. In een filter is altijd een verloop van micro-organismen afhankelijk van de (chemische) samenstelling van het te behandelen water. Het WKK-condenswater bevat geen voedingselementen, maar heeft een (onbufferd) lage pH en bevat wat zware metalen. Hierdoor verdunt het WKK-condenswater de te behandelen oplossing en zorgt hierdoor voor een relatief ongunstige situatie voor de micro-organismen in het biologisch actieve filter.

Op basis van bovenstaande redenering is gekozen voor een worst-case samenstelling van het te testen water van collectief WEST10, zonder inbreng van bijvoorbeeld huishoudelijk afvalwater uit een RWZI:

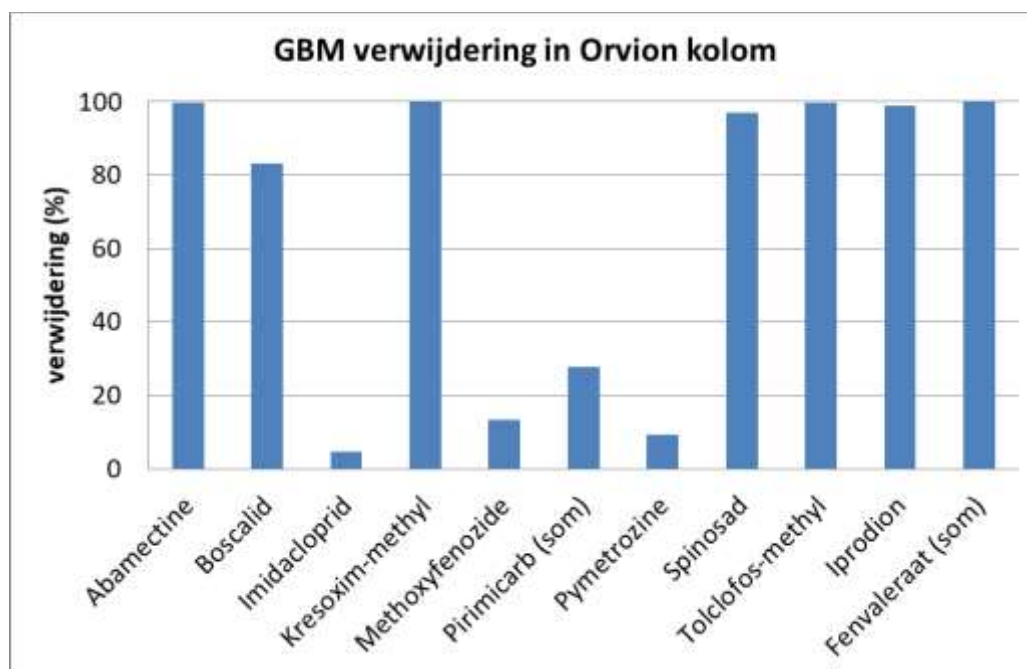
- 55% Standaard Water. Voor gewasbeschermingsmiddelen wordt de normale concentratie uit Standaard Water aangehouden als eindconcentratie in het testwater voor collectief WEST10.
- 30% WKK-condenswater
 - o Demiwater, in praktijk met lage pH, maar onbufferd
 - o Bevat ook zware metalen nikkel (0,2 mg/L), aluminium (0,2 mg/L) en chroom (0,2 mg/L) (Maas, Winkel et al. 2013)
- 15% huishoudelijk afvalwater
 - o OECD Standaard voor experimenten met afvalwater. Dit is synthetisch samengesteld water en bevat geen micro-organismen.
 - o Een alternatief voor dit water is gebruik maken van inkomend water bij een RWZI. Een groot nadeel hiervan is dat deze samenstelling niet constant is en er daarom bij experimenten die na elkaar uitgevoerd worden niet met gelijke omstandigheden gewerkt kan worden. Bovendien bevat het water uit de RWZI niet alleen huishoudelijk afvalwater, maar ook water uit glastuinbouw (lozingswater), regenwater en water uit andere industrieën. Hierdoor is het water uit de RWZI niet representatief voor alleen huishoudelijk afvalwater.

Op deze manier is er een eerlijke afspiegeling van de samenstelling qua nutriënten, zware metalen en organische vervuiling. Voor gewasbeschermingsmiddelen wordt een worst-case scenario bereikt door de concentratie gelijk te houden aan de concentratie in Standaard Water.

Een alternatieve methode is het verzamelen van water van het collectief en hieraan de gewasbeschermingsmiddelen uit Standaard Water toevoegen. Risico hierbij is dat de samenstelling van het water niet representatief is voor de worst case.

5 Kolommen Orvion

Orvion heeft voorafgaand aan dit project verschillende types biomassa getest en daaruit bleek dat een mengsel van grond-organismen de hoogste afbraak boden. Deze organismen zijn geënt op een kolom met zand waarin zowel een aerobe als anaerobe zone zijn gecreëerd (Verschuuren 2016). Deze kolom werd gevoed met standaard water (Ruijven, Os et al. 2016). Er werd bij de start van dit project voor een aantal stoffen een hoge verwijdering bereikt (>90%) en voor een aantal stoffen weinig tot geen verwijdering (Figuur 5-1).



Figuur 5-1: verwijdering van GBM door kolom Orvion, juli 2017

De kolom werd bedreven bij kamertemperatuur. Het materiaal uit deze kolommen is gebruikt als entmateriaal voor een deel van de experimenten uit het project.

6 Factoren die de afbraaksnelheid van gewasbeschermingsmiddelen kunnen beïnvloeden

Er zijn verschillende factoren onderzocht die een mogelijk effect kunnen hebben op de afbraaksnelheid van gewasbeschermingsmiddelen: de bron van het entmateriaal (bacteriegemeenschap die gebruikt wordt), aanwezigheid van zuurstof, aanwezigheid van andere koolstofbronnen, en temperatuur. De hypothese was dat sommige stoffen misschien beter werden afgebroken wanneer een van de genoemde factoren in meer of mindere mate aanwezig was. Ook kan door middel van gemeenschapsanalyse bij duidelijk verschil in afbraak nagegaan worden of er een verandering in bacteriële samenstelling ontstaat.

6.1 Materiaal en methode - effect zuurstof en C-bron

Om bovengenoemde hypothese te testen zijn flessen met zand en entmateriaal gedurende 14 dagen donker weggezet, bij 12°C. De flessen verschilden in entmateriaal, aanwezigheid van zuurstof, koolstofbron en aanwezigheid van gewasbeschermingsmiddelen. Het doel was om te onderzoeken welke factoren een bijdrage leveren aan de afbraak van de gewasbeschermingsmiddelen zoals in het standaard water aanwezig. Alle

experimenten zijn in duplo uitgevoerd. Tabel 6-1 geeft een overzicht van de flessentesten die gedaan zijn. Daarna volgt een beschrijving van de verschillende parameters.

Tabel 6-1: Overzicht van ingezette flessen

| exp nr | Naam | Herkomst entmateriaal | zuurstof | GBM | extra C-bron |
|--------|--------------------------|-----------------------|----------|-----|--------------|
| 1 | | - | ja | Ja | ja |
| 2 | Orvion standaard | Orvion | ja | Ja | ja |
| 3 | NWW standaard | nw waterweg | ja | Ja | ja |
| 4 | Orvion anaeroob | Orvion | nee | Ja | ja |
| 5 | NWW anaeroob | nw waterweg | nee | Ja | ja |
| 6 | | Orvion | ja | Nee | ja |
| 7 | | nw waterweg | ja | Nee | ja |
| 8 | Orvion geen extra C-bron | Orvion | ja | Ja | nee |
| 9 | NWW geen extra C-bron | nw waterweg | ja | Ja | nee |

Er is gebruik gemaakt van twee soorten entmateriaal: bacteriën uit de kolom van Orvion en slib van AWZI Nieuwe Waterweg. Op AWZI Nieuwe Waterweg wordt door veel tuinders hun spui geloosd. De verwachting is daardoor dat de bacteriën in deze zuivering regelmatig in aanraking komen met verschillende gewasbeschermingsmiddelen en (misschien) ook in staat zijn om deze af te breken.

Het entmateriaal uit de kolom van Orvion is opgedeeld in 2 gedeeltes: zand uit het aerobe deel van de kolom en zand + bovenstaande vloeistof uit het aerobe deel van de kolom. Van beide is het ATP-gehalte bepaald, een maat voor de hoeveelheid biomassa. De starthoeveelheid entmateriaal in de verschillende behandelingen is gestandaardiseerd aan de hand van het ATP-gehalte.

Tabel 6-2: concentratie biomassa op zand in kolom van Orvion

| | ATP op korrelvormig materiaal |
|---|-----------------------------------|
| | ATP op nat materiaal (pg/gr mat.) |
| Orvion Aeroob entmat. KWR gewasbesch. afbraak | 3,10E+03 |

Orvion Anaeroob entmat. KWR gewasbesch. afbraak

2,50E+03

Het slib afkomstig van AWZI Nieuwe Waterweg had een concentratie van 58000 pg ATP/ ml.

Aan de flessen met biomassa van Orvion is 135 g aeroob, en 135 gram anaeroob materiaal toegevoegd, en 10 ml bovenstaande vloeistof van het anaerobe materiaal. Hierin kan ook biomassa aanwezig zijn geweest, maar doorgaans bevindt de meeste biomassa zich in de biofilm. In totaal is er ongeveer 760000 pg ATP via levende cellen toegevoegd. Daarnaast is er 230 g zand toegevoegd. Totaal is dat ongeveer 300 ml zand. Bij de flessen met slib is er 300 ml schoon zand en 13,05 ml slib toegevoegd, wat ook ongeveer overeenkomt met 760.000 pg ATP.

Twee flessen zijn anaeroob gemaakt met stikstof gedurende enige uren door te borrelen. De overige flessen zijn iedere 2 - 3 dagen enkele minuten belucht m.b.v. perslucht om ze weer aeroob te maken. Helaas was continu doorborrelen met lucht niet mogelijk. Alle flessen zijn iedere 2-3 dagen omgeschud voor goede menging/ toegang tot de middelen.

Bij twee experimenten is zijn geen gewasbeschermingsmiddelen toegevoegd om te kunnen bepalen of er groei van bacteriën plaatsvond, en of de gewasbeschermingsmiddelen remmend werkten op de groei.

Bij twee experimenten is geen organisch substraat toegediend. De veronderstelling was dat bij een medium zonder andere C-bron dan de gewasbeschermingsmiddelen, deze misschien beter verwijderd zouden worden omdat de gewasbeschermingsmiddelen dan de enige C-bron is.

De flessen zijn gevuld met 1,2L medium. De samenstelling van het medium is gebaseerd op de samenstelling van het water bij collectief WEST 10 en bevat 15% synthetisch huishoudelijk afvalwater ((OECD 2001)), 55% synthetisch drainwater (Ruijven, Os et al. 2016), en 30% gedemineraliseerd water (als vervanger voor WKK condenswater). Er is gekozen om gedemineraliseerd water te gebruiken i.p.v. WKK condenswater omdat de verwachting is dat de zware metalen een negatieve invloed kunnen hebben op de groei van de bacteriën en de afbraak van de middelen, terwijl het doel van de proef is om te onderzoeken wat het effect is van een aantal fysieke omstandigheden op de afbraak. Doordat WKK condenswater niet gebufferd is, en de lage pH voor een deel veroorzaakt wordt door CO₂ is verondersteld dat de pH van dit water weinig invloed zal hebben op de totale pH.

6.1.1 Analyse methodes:

ATP wordt aangetoond door reacties tussen ATP (in 0,1 ml watermonster) en toegevoegd luciferine en luciferase. Bij deze reactie komt licht vrij. Met behulp van een gevoelige fotometer wordt de hoeveelheid licht bepaald. Aan de hand van een calibratiecurve wordt vervolgens het ATP-gehalte berekend. De aantoonbaarheidsgrens in water is 1 ng/l. In korrelvormige materialen wordt het ATP-gehalte opgegeven in ng per 1 ml filtermateriaal. De aantoonbaarheidsgrens is 0,01 ng per ml filtermateriaal, hetgeen overeen komt op ca. 50 cellen per ml filtermateriaal.

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

Tabel 6-3: analysemethode door Groen Agro Control, inclusief rapportagegrenzen.

| Actieve stof | Meetmethode | Rapportagegrens (µg/l) |
|--------------|-------------|------------------------|
| Boscalid | LC-MSMS | 0,1 |

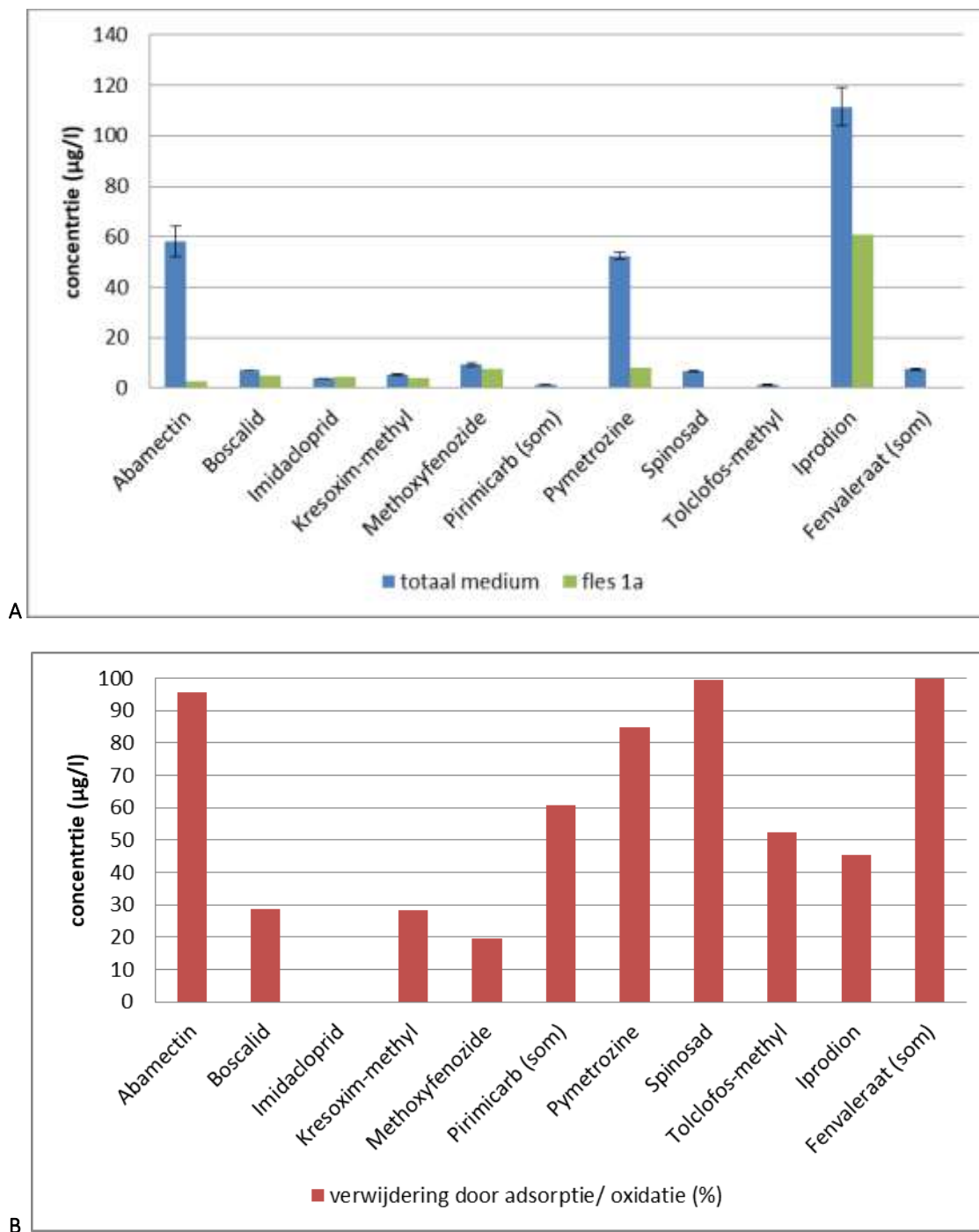
| | | |
|-------------------|---------|-----|
| Kresoxim-methyl | LC-MSMS | 0,1 |
| Abamectine | LC-MSMS | 0,1 |
| Imidacloprid | LC-MSMS | 0,1 |
| Methoxyfenozide | LC-MSMS | 0,1 |
| Pirimicarb | LC-MSMS | 0,1 |
| Pymetrozine | LC-MSMS | 0,1 |
| Spinosad | LC-MSMS | 0,1 |
| Tolclofos-methyl | LC-MSMS | 0,1 |
| Ipridion | GC-MSMS | 0,1 |
| Fenvaleraat (som) | GC-MSMS | 0,1 |

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

6.2 Adsorptie aan zand

Bij een biologisch zandfilter spelen meerdere processen. Er kan adsorptie aan het zand plaatsvinden, er kan oxidatie door lucht plaatsvinden, en er kan biologische afbraak plaatsvinden. Als deze processen niet plaatsvinden, blijft de concentratie van een stof in het effluent gelijk aan het influent. Het doel van het project is om gewasbeschermingsmiddelen te verwijderen, bij voorkeur door biologische afbraak. Er is echter ook gekeken in hoeverre er adsorptie aan het zand plaatsvindt.

Hiertoe werd 1 fles gevuld met zand en medium waarin gewasbeschermingsmiddelen aanwezig waren, maar ook nutriënten en andere C-bronnen. Er werd echter geen biomassa toegevoegd (fles 1, Tabel 6-1).



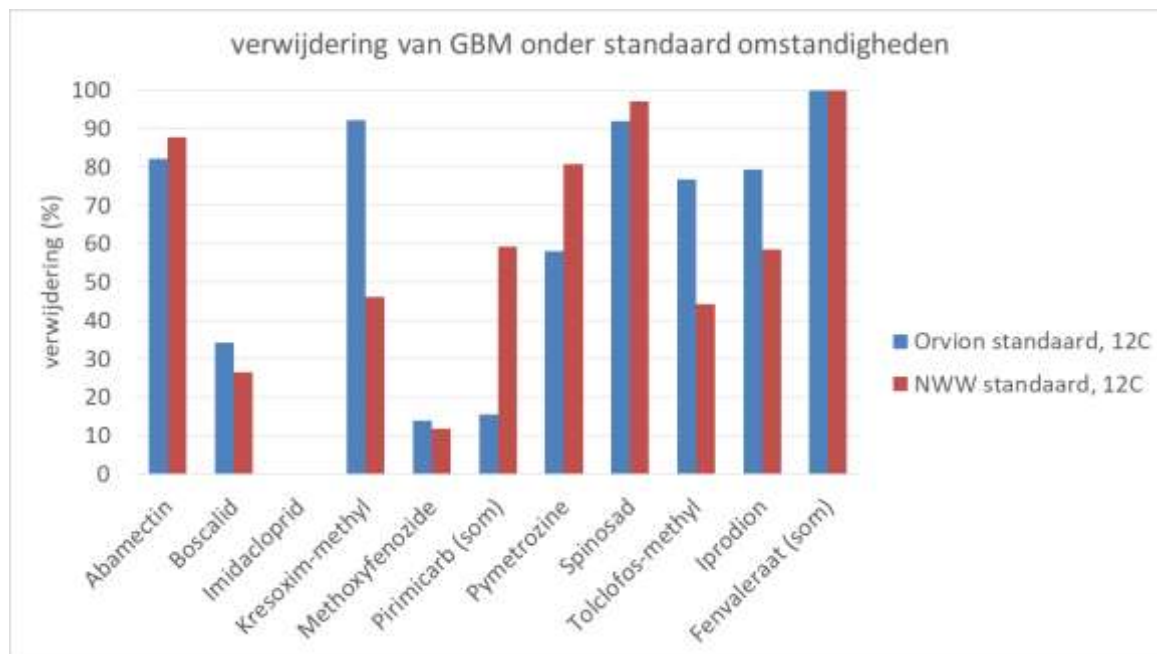
Figuur 6-1: A: concentratie van gewasbeschermingsmiddelen in het medium bij de start van het experiment en in fles 1a (blanco, geen biomassa toegevoegd). Foutbalken geven de standaard deviatie aan. B: relatieve verwijdering van de middelen zonder biologische activiteit

Van een aantal stoffen (abamectine, pirimicarb, pymetrozine, spinosad en fenvaleraat) zien we al een zeer grote afname van de stof, zonder biologische activiteit. Hoewel biologische activiteit niet volledig is uit te sluiten, is de verwachting dat dit te verwaarlozen is doordat er geen biomassa actief is toegevoegd (Figuur 6-1). De fles is niet gesteriliseerd na toevoeging van zand en medium. Verwijdering vindt dus plaats door adsorptie, of niet-biologische afbraak door oxidatie aan de lucht, of afbraak door hydrolyse.

6.3 Resultaten effect zuurstof en C-bron

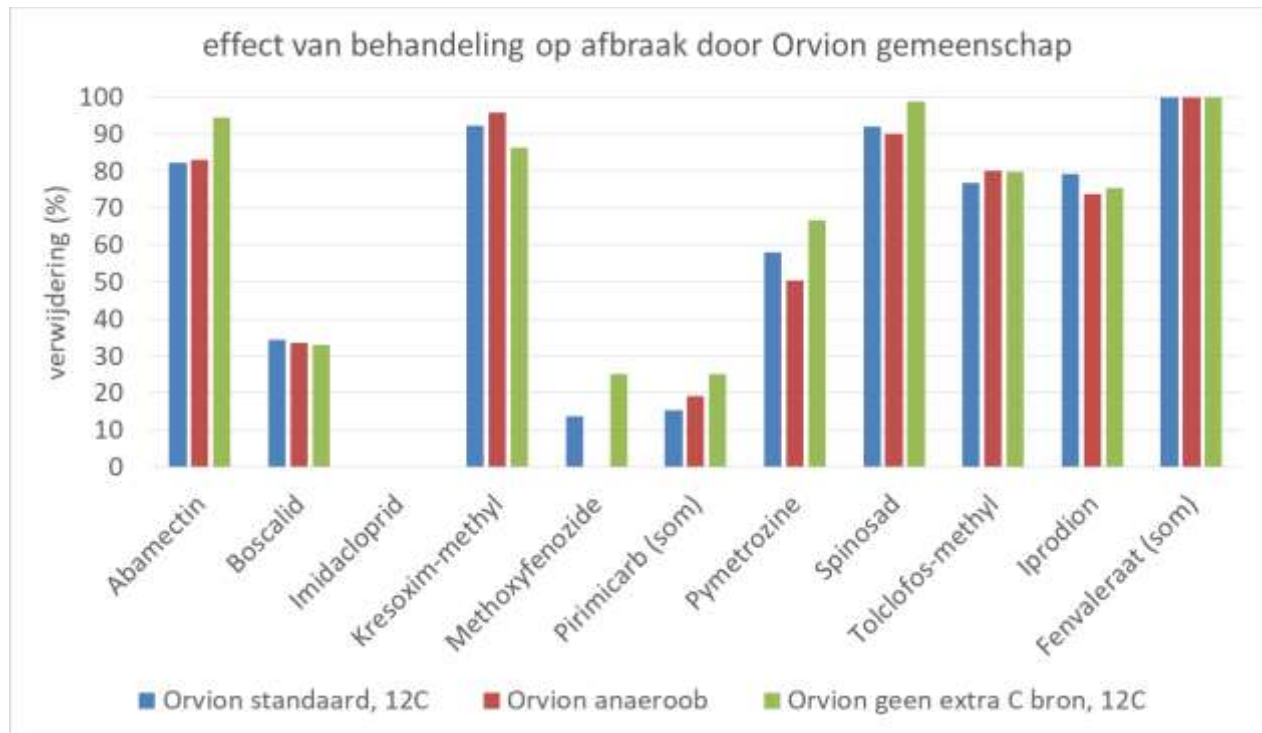
6.3.1 Gewasbeschermingsmiddelen

De verwijdering van de gewasbeschermingsmiddelen is weergegeven in **Error! Reference source not found.** Onder standaard condities (volledig medium, aeroob) worden de meeste stoffen deels afgebroken. Er is een negatieve verwijdering gemeten van imidacloprid (dus een toename in concentratie); omdat deze stof niet zomaar gevormd kan worden lijkt dit een artefact veroorzaakt door de meetonzekerheid bij het analyselaboratorium. Imidacloprid wordt dus niet/ nauwelijks afgebroken. Vier stoffen worden beter afgebroken door de bacteriële gemeenschap van Orvion (boscalid, kresoxim-methyl, tolclofos-methyl en iprodion). Dit was zo onder alle omstandigheden. Twee stoffen werden beter afgebroken door het slib van NWW (pirimicarb, pymetrozine). De afbraak van de overige stoffen was vergelijkbaar tussen de 2 bacteriële gemeenschappen. Imidacloprid werd niet afgebroken (een lichte toename is gemeten maar dit is niet mogelijk gezien de opzet van het experiment). Spinosad en fenvaleraat zijn de enige stoffen waarbij de verwijdering >95% was. Hierbij was de verwijdering zonder biologie echter ook al groot.

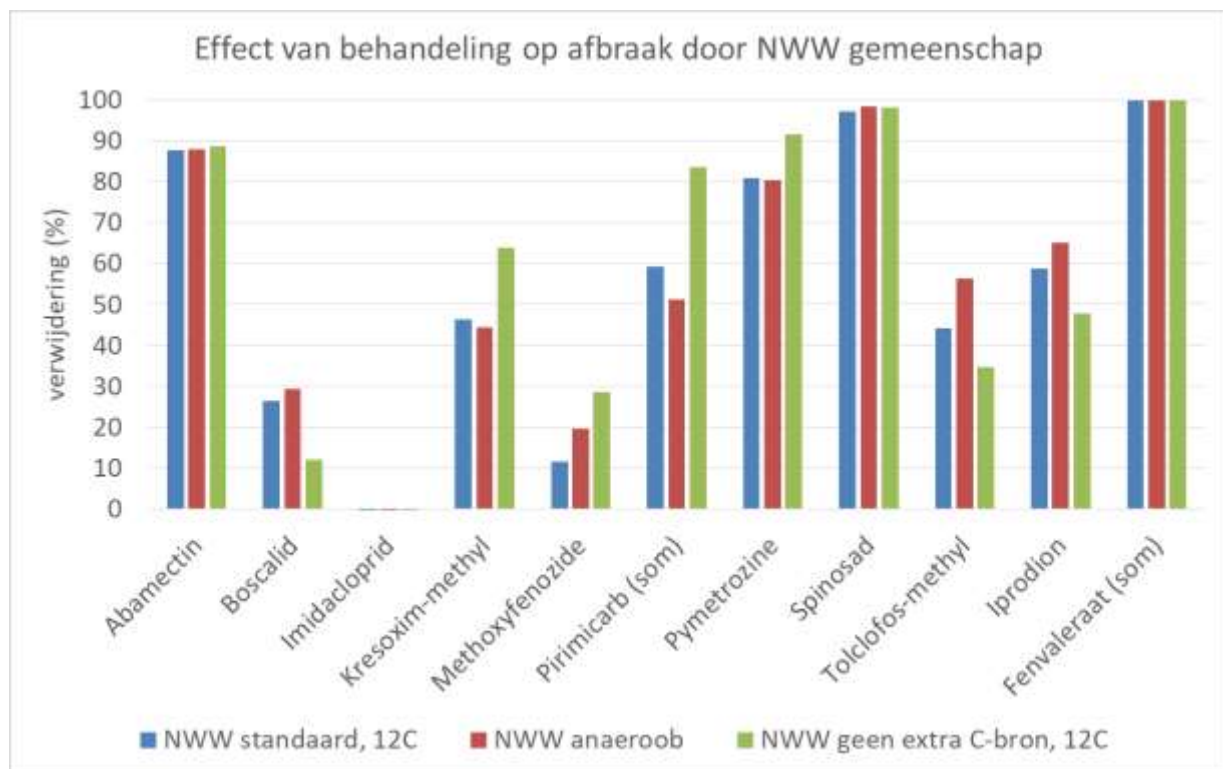


Figuur 6-2: verwijdering van GBM onder standaard condities met twee bacteriële gemeenschappen

De verschillende omstandigheden lijken nauwelijks van invloed op de mate van afbraak (zie Figuur 6-3 voor Orvion gemeenschap en Figuur 6-4 voor de bacteriële gemeenschap uit AWZI Nieuwe Waterweg). De verwachting was een verschil te zien tussen aerobe en anaerobe afbraak. Door de hoge nitraatconcentraties zijn er geen anaerobe maar alleen anoxische condities: omstandigheden zonder vrij zuurstof, maar met gebonden zuurstof zoals bijvoorbeeld nitraat (NO_3) of sulfaat (SO_4) als oxidator. Dit zien we echter niet specifiek terug in de nitraat en ammonium concentraties maar deze zijn wel relatief hoog ten opzichte van de concentraties gewasbeschermingsmiddelen. De nitraat- en ammoniumconcentraties zijn vergelijkbaar voor de aerobe en anaerobe flessen. De verwachting was dat de afbraak in afwezigheid van extra C-bronnen hoger kon zijn. Dit is echter niet terug te zien.



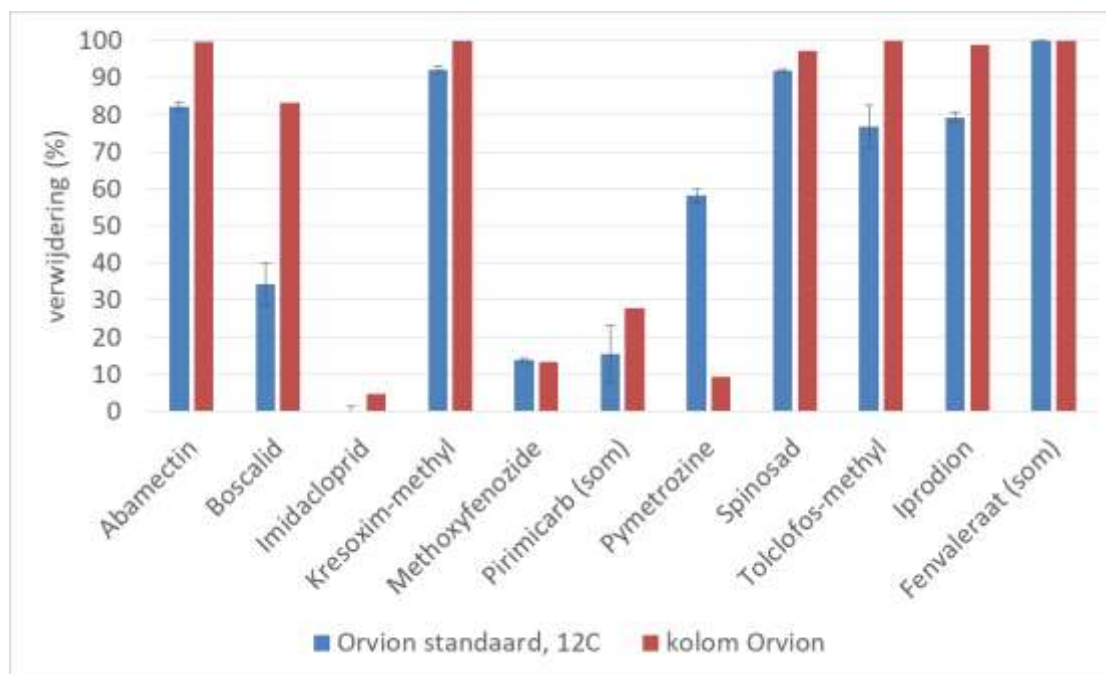
Figuur 6-3: Effect van behandeling op afbraak door Orvion gemeenschap



Figuur 6-4: Effect van behandeling op afbraak door NWW gemeenschap

Opmerkelijk is dat met de kolom met Orvion-entmateriaal een veel hogere afbraak dan in de flessentesten voor de meeste GBM (Figuur 6-5). Wel werd pymetrozine in de flessentesten beter afgebroken (50-80%) dan in de Orvion

kolom (9,3%). Bij Orvion is eerder wel afbraak van deze stof geweest maar de capaciteit om dit te verwijderen lijkt verminderd aanwezig. De lagere verwijdering van de stoffen in de flessen kan mogelijk komen door een lagere temperatuur (10°C bij flessentesten, 20°C bij Orvion kolomtest). De verblijftijd in de flessen was 2 weken, in de kolom is de verblijftijd 3 – 3,5 dagen. Ook bij een langzamere afbraaksnelheid (ten gevolge van een lagere temperatuur) zou na 2 weken toch een redelijke mate van verwijdering te zien moeten zijn.

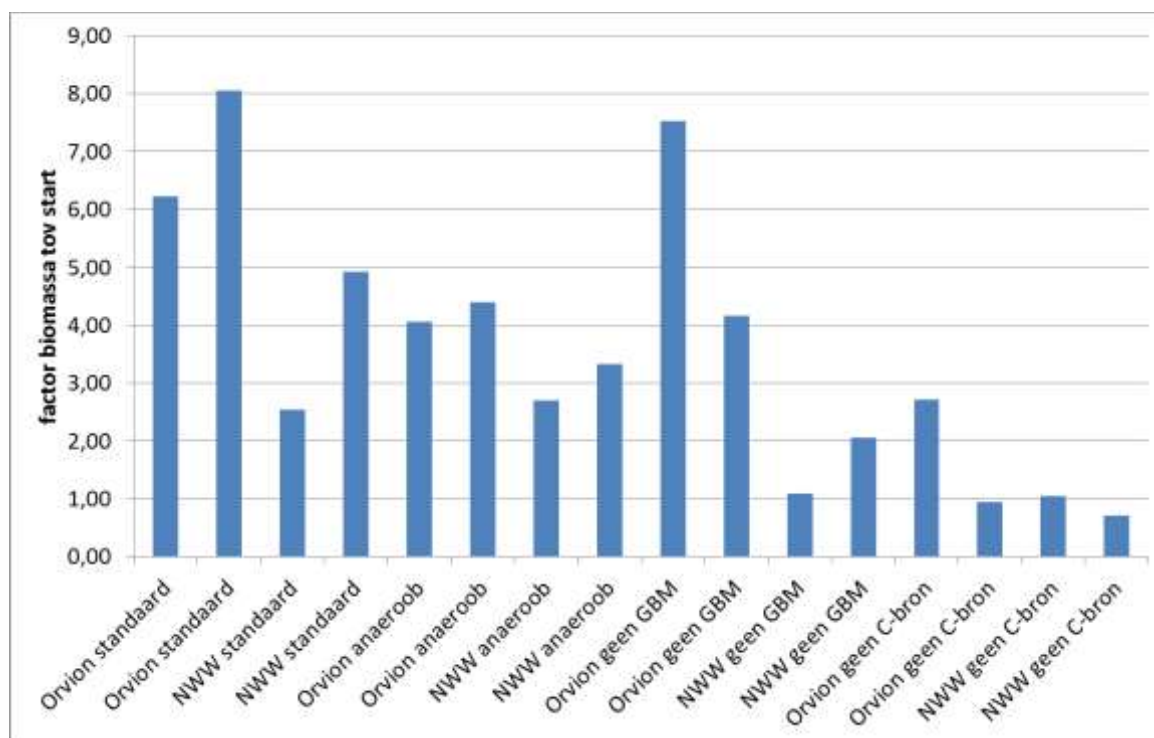


Figuur 6-5: vergelijking tussen afbraak in Orvion kolom en de kolom bij KWR met entmateriaal uit de Orvion kolom (Orvion standaard). Foutbalken zijn de gemiddelde afwijking.

6.3.2 Biomassa

Alle experimenten zijn gestart met een vergelijkbare hoeveelheid biomassa: $7,6 \cdot 10^5$ pg ATP/fles. Bij de experimenten met Orvion-entmateriaal was de biomassa aanwezig op het zand, bij NWW-entmateriaal als slib in de vloeibare fase. Na afloop van de experimenten is de hoeveelheid ATP overal toegenomen ten opzichte van de start (zie Figuur 6-6). Er is geen duidelijk onderscheid te zien in de mate van toename in de herkomst van het entmateriaal (Orvion en NWW nemen evenveel toe). Bij flessen met Orvion entmateriaal is de biomassa zowel in de waterfase als in de vaste fase aanwezig, bij NWW is de biomassa voornamelijk aanwezig in de vloeibare fase.

Wanneer alleen GBM aanwezig zijn en geen externe C-bron is er sprake van een lichte toename of een lichte daling van de biomassa. Bij de overige omstandigheden is sprake van een grotere groei. De TOC concentratie daalde onder standaard omstandigheden (dus met externe C-bron van makkelijk afbreekbaar koolstof) met 60%, van 17 naar 6 mg/l, terwijl er zonder externe C-bron een kleine afname was van 2-6% van 4,5 naar 4,2 en 4,4 mg/l. Het lijkt er op dat de 4,5 mg/l C die aanwezig is in de vorm van GBM moeilijk afbreekbaar is, en dat de overige aanwezige TOC limiterend geweest kan zijn voor verdere groei.

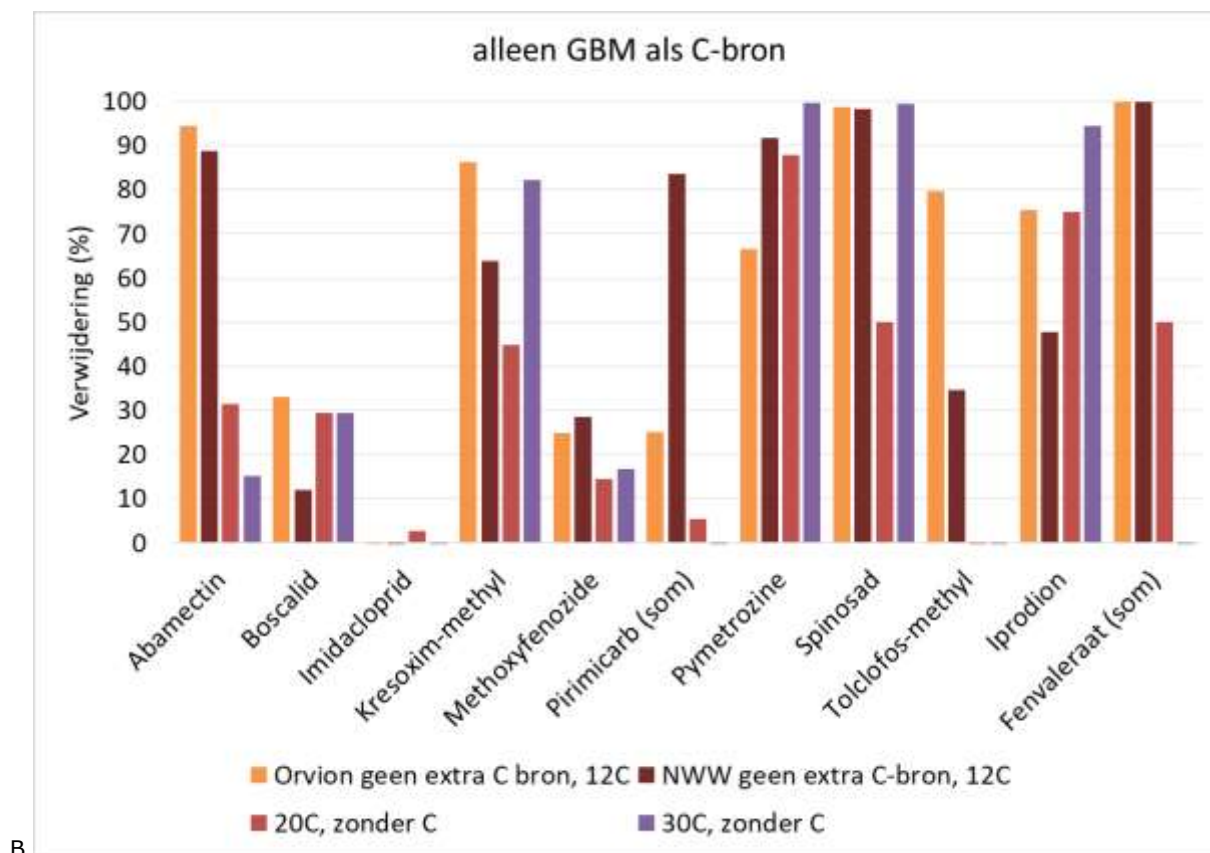
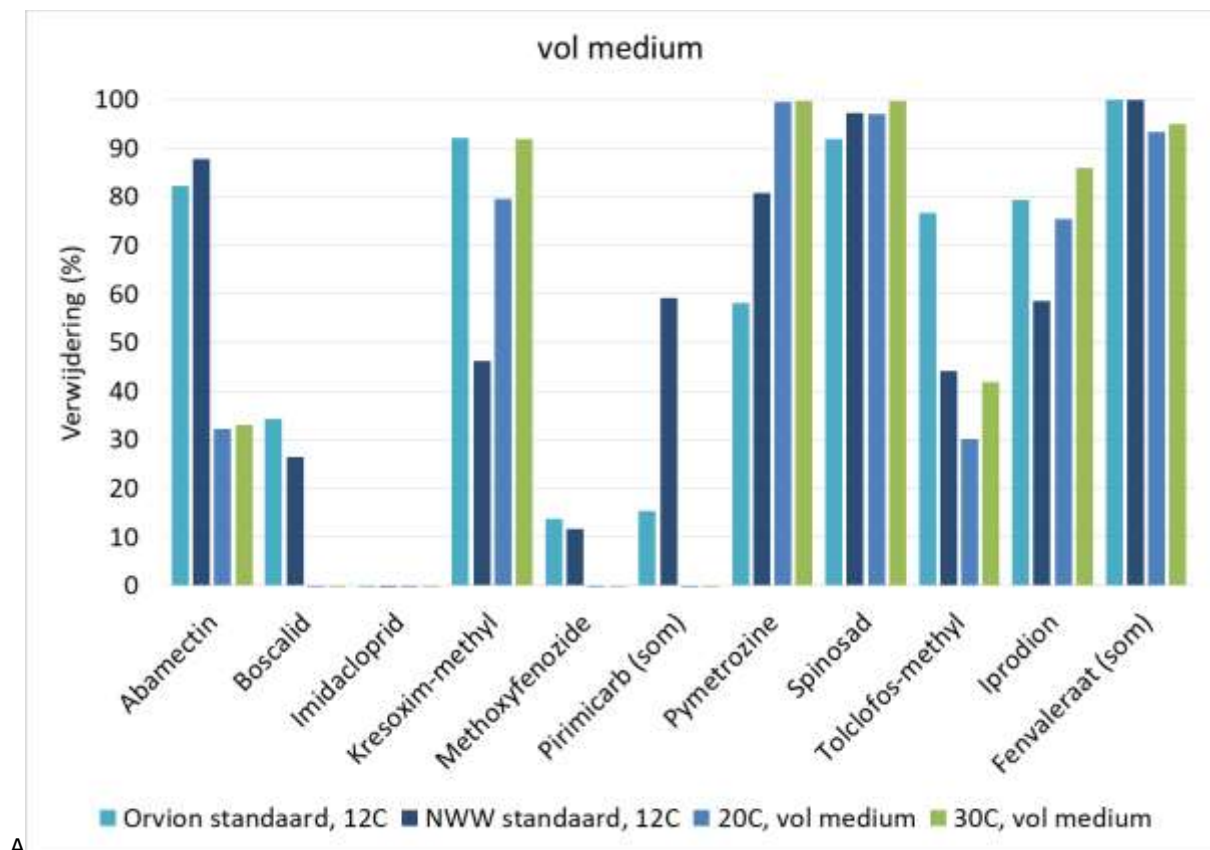


Figuur 6-6: mate van toename van het ATP-gehalte ten opzichte van de hoeveelheid bij de start van het experiment

6.4 Effect van temperatuur

De biomassagroei in de eerste set testen was vrij laag. Ook werden niet alle stoffen afgebroken. Daarom is gekeken of een hogere afbraak bereikt kon worden door de testen in de flessen te herhalen bij 20°C en 30°C. Hiervoor is zand uit de kolommen gebruikt (zie paragraaf 7.1) waarin een mix van biomassa van Orvion en van slib van AWZI NWW aanwezig was. Hetzelfde medium is gebruikt als bij de eerdere flessentesten. Er zijn flessen ingezet met volledig medium en met medium waarin de gewasbeschermingsmiddelen de enige koolstofbron waren. De flessen zijn iedere 2-3 dagen omgeschud en na 14 dagen is de concentratie GBM in de oplossing bepaald.

Het effect van temperatuur leek voor de meeste stoffen minimaal te zijn. Ook bij 30°C zien we nog nauwelijks afbraak van imidacloprid en methoxyfenozide. Voor een aantal stoffen is de afbraak in deze set testen minder goed dan in de voorgaande set. De biomassa heeft enkele maanden in de kolom gezeten en het kan zijn dat het vermogen om bepaalde middelen af te breken in de tijd is afgenomen. Een veranderde biomassa samenstelling kan daar de oorzaak van zijn.



Figuur 6-7: effect van temperatuur op afbraak. monsters 12°C gedaan in juli 2018, 20 en 30°C gedaan met gemixte biomassa in april 2019. A: volledig medium, B: GBM zijn enige koolstofbron. Biomassa lijkt ondanks hogere temperatuur GBMs minder goed af te breken na maanden in de kolom.

6.5 Conclusie invloed verschillende factoren op afbraak GBM

Er zijn geen omstandigheden aan te wijzen waarbij de afbraak van GBM duidelijk hoger was dan bij andere omstandigheden. Hoewel de aanwezigheid van een extra C-bron wel invloed had op de biomassagroei, had dit weinig invloed op de mate van afbraak (zowel positief als negatief). Ook had een hogere temperatuur geen duidelijke verbetering van de afbraak tot gevolg.

Interessant genoeg blijkt de herkomst van de microbiële gemeenschap wel invloed te hebben op de mate van afbraak van individuele GBMs.

7 Kolomproeven

Er was niet een duidelijke omgevingsfactor die bijdroeg aan de afbraak van gewasbeschermingsmiddelen. Wel was er duidelijk verschil in de herkomst van het entmateriaal op de afbraak van individuele middelen. Hierdoor is besloten om vervolgtesten te doen met een mix van beide biomassa's. Het effect van de verblijftijd (hydraulische retentietijd HRT) is getest in een kolom.

7.1 Materiaal en methode kolomproeven

Vier kolommen zijn gevuld met zand. Twee kolommen hadden een diameter van 150 mm, de andere twee van 35mm. De kolommen zijn gevuld met 80cm zand. Er is een mengsel gemaakt van 2,81 kg aeroob zand van de kolom van Orvion, 1,27 kg anaeroob zand van de kolom van Orvion, 4L slib (~9 g/l slib) van AWZI Nieuwe Waterweg en 13 L schoon zand. Hiermee is de eerste grote kolom gevuld. Kolom 2 is gevuld met eenzelfde mengsel. De kleine kolommen zijn gevuld met een restant van het bovenstaande mengsel, aangevuld met schoon zand. Hierdoor was de biomassadichtheid iets lager, maar de verhouding in entmaterialen zou gelijk moeten zijn. Het zandvolume van de kolommen is 14L (kolom 1 en 2) en 770 ml (kolom 3 en 4). Er wordt verondersteld dat de porositeit 50% is.



Medium werd bereid in een grote tank. De samenstelling was zoals gebruikt in de eerdere batchtesten. Het medium werd gemaakt vanuit stockoplossingen er werd iedere 2-3 weken aangevuld. De tank was nooit volledig leeg.

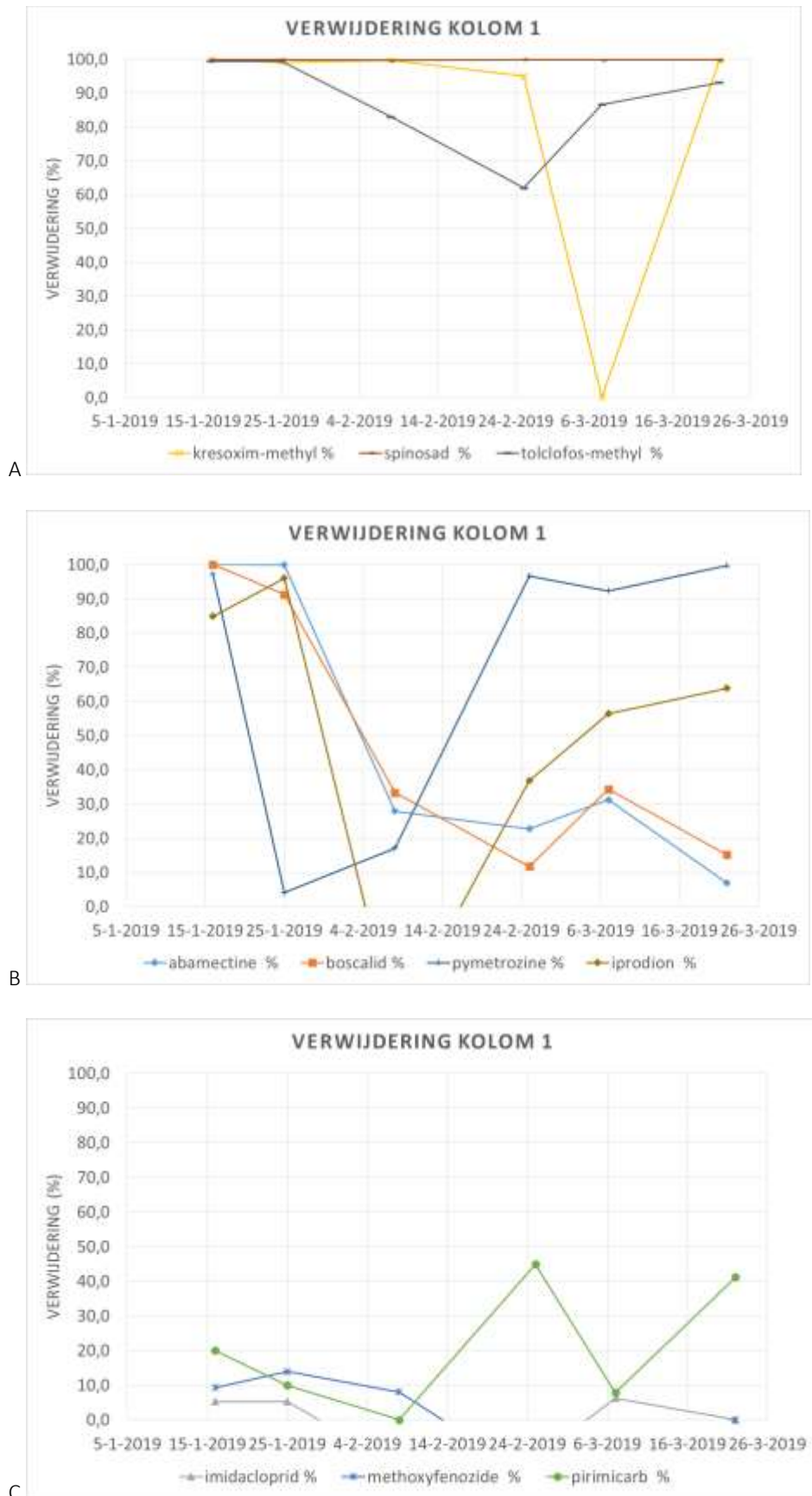
De hydraulische verblijftijd in kolom 1 en 2 was 24 uur tijdens het eerste deel van het experiment en is eind februari verhoogd naar 78 uur door de doorstroomsnelheid te verlagen. Hierdoor is niet alleen de verblijftijd verhoogd maar is er ook een grotere kans dat er een anaeroob deel in de kolom ontstaat. De hydraulische verblijftijd in kolom 3 en 4 was 2 uur.

Het was mogelijk om monsters te nemen van het effluent, en bij kolom 1 en 2 waren ook 4 monsterpunten aanwezig voor monsternamen van zand. Hierbij kwam ook water mee.

Het effluent werd over een actief-koolfilter geleid om te verzekeren dat er geen gewasbeschermingsmiddelen in het riool terechtkwamen. Dit koolfilter was echter geen onderdeel van het experiment.

7.2 Resultaten kolomtesten

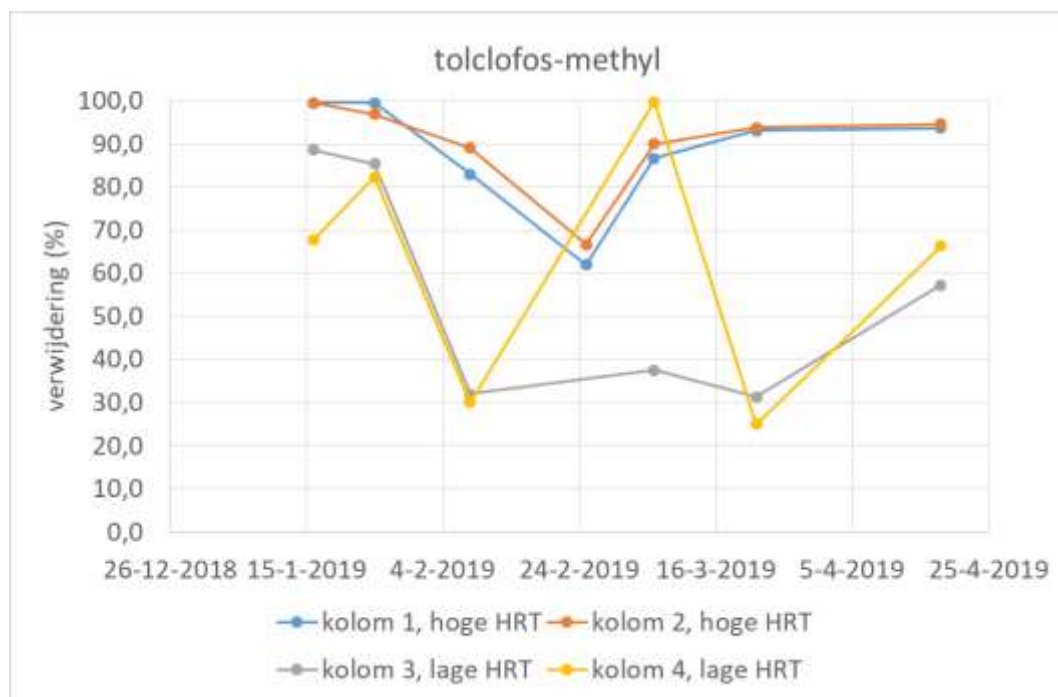
In de kolommen is een mengsel van biomassa gebruikt, waardoor de verwachting was dat de meeste stoffen afgebroken zouden worden. Enkele stoffen zoals iprodion en pirimicarb worden goed afgebroken. De afbraak van methoxyfenozide en imidacloprid is echter steeds erg laag. Een voorbeeld van de afbraak in kolom 1 is gegeven in Figuur 7-1A-C.



Figuur 7-1: verwijdering van de gewasbeschermingsmiddelen in kolom 1 gedurende ongeveer 4 maanden.

De fosfaatconcentratie was op 10 januari (start van het experiment) 4 mmol/l. Er lijkt vanaf begin februari fosfaatlimitatie te zijn opgetreden in het influent; de concentratie was toen slechts 0,15 mmol/l. De reden hiervan is niet bekend maar door het toevoegen van fosforzuur is de concentratie verhoogd tot 0,45 mmol/l op 8 maart en 1,5 mmol/l op 18 maart.

Het effect van HRT was zichtbaar bij pymetrozine, pirimicarb en tolclofos methyl (Figuur 7-2). Bij een hogere HRT was de verwijdering beter.



Figuur 7-2: effect van HRT op de verwijdering van tolclofos methyl

De resultaten van alle stoffen per kolom worden weergegeven in de bijlage.

Zowel bovenop de kolom als tussen het zand leek slib aanwezig te zijn. Bij het nemen van zandmonsters kwam ook duidelijk slib uit de monsterpunten. Door gasvorming en monsternamen zijn er in de loop van de tijd kanalen ontstaan waardoor de contacttijd niet meer gelijk was op iedere plek in de kolom.

Een samenvatting van de resultaten is gegeven in Tabel 7-1. De volledige resultaten zijn gegeven in de bijlage.

Tabel 7-1: Korte samenvatting van de afbraak van GBM in de kolommen bij KWR. Mix van Orvion biomassa en slib van AWZI NWW, looptijd ~4 maanden, 20 °C..

| | Verwijdering |
|--------------|---|
| pymetrozine | Bij hoge concentraties en lage HRT weinig afbraak. Bij hoge HRT meer afbraak. Bij lage concentraties meer afbraak (conc na 1 maand verhoogd in influent). |
| imidacloprid | Geen verwijdering |
| pirimicarb | Bij hoge HRT max 40% afbraak, bij lage HRT nauwelijks afbraak |
| abamectine | In het begin hoge verwijdering, neemt daarna af |
| boscalid | In het begin hoge verwijdering, neemt daarna af |
| iprodison | Altijd hoge verwijdering |

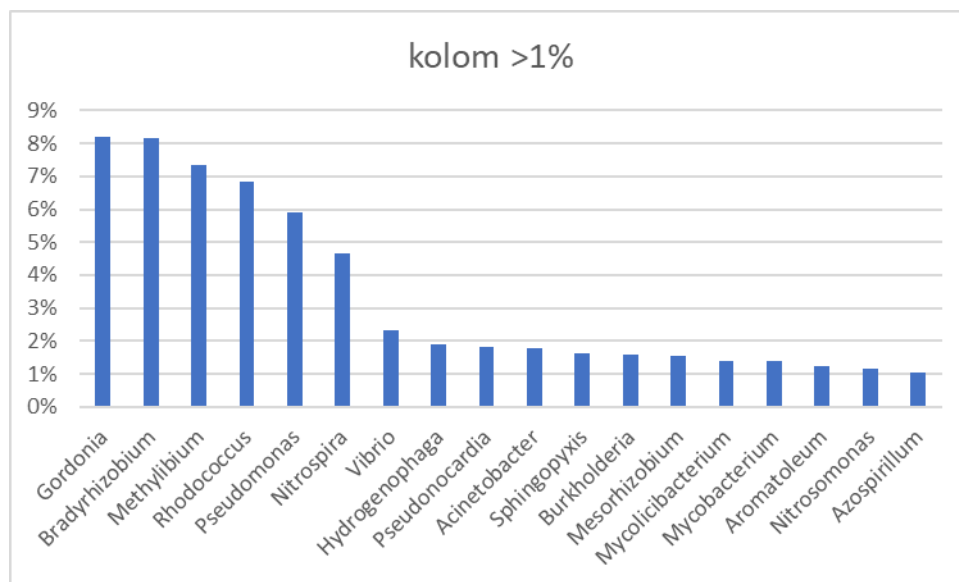
| | |
|------------------|---|
| kresoxim-methyl | Altijd hoge verwijdering |
| methoxyfenozide | In alle kolommen lage verwijdering <20% |
| tolclofos-methyl | Hogere HRT meer afbraak |
| esfenvaleraat | Nauwelijks terug te vinden in influent |
| spinosad | Hoge verwijdering |

De resultaten zijn niet zoals gehoopt, vooral wat betreft methoxyfenozide en imidacloprid.

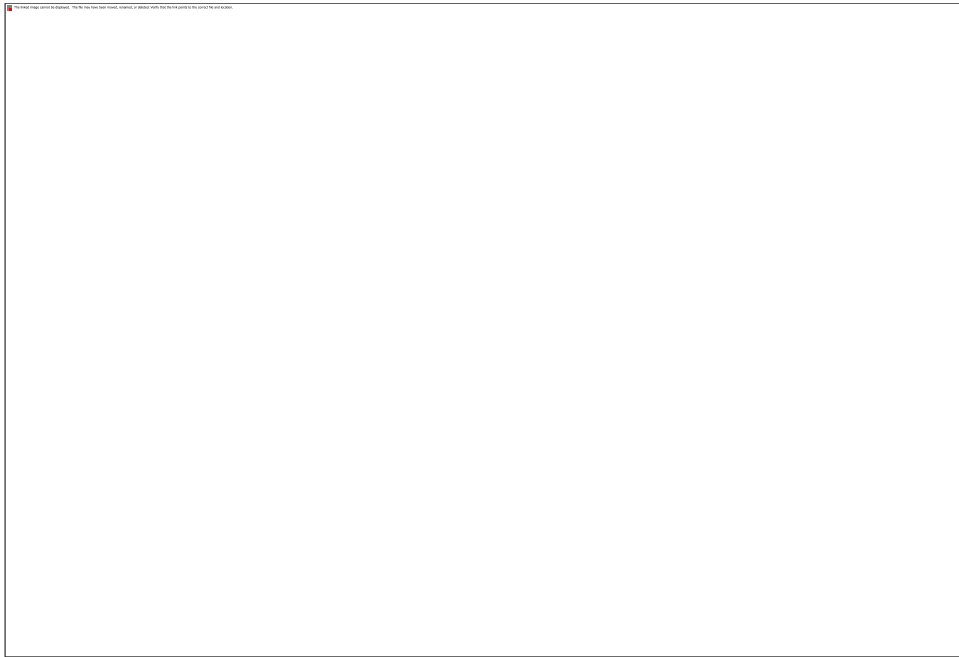
De afbraak in de kolommen is voor een deel van de stoffen ook lager dan in de flessen. Dit kan te maken hebben met de contacttijd van de stof met bacteriën (HRT), de procesomstandigheden, of met een veranderde populatie. Bij de flessentesten in april 2018 zagen we van veel stoffen een lagere afbraak dan in de testen van juli 2017, terwijl de omstandigheden gunstiger zouden moeten zijn door de hogere temperatuur. Een veranderde populatie in de kolommen zou daarvan de oorzaak kunnen zijn. Dat is nog niet onderzocht.

7.2.1 Populatie analyse

Uit de flessentesten is gebleken dat de twee verschillende ent-populaties ook een verschillend patroon lieten zien in afbraak van de stoffen. Uit de populatie-analyse blijkt dat er ook verschillende soorten aanwezig waren in het monster. Hieronder een kort overzicht van de populaties van de 2 entmonsters, genomen bij de start van het project: kolom Orvion (kolom) en slib AWZI Nieuwe Waterweg (AS). De eerste is dus niet de kolom van de testen die bij KWR hebben gelopen, maar de kolom die bij Orvion liep, en entmateriaal leverde voor de testen in dit project.

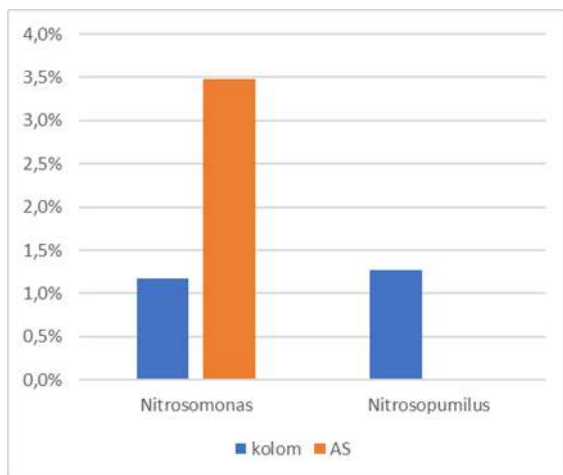


Figuur 7-3: Dominant aanwezige genera in Orvion kolom (>1%)

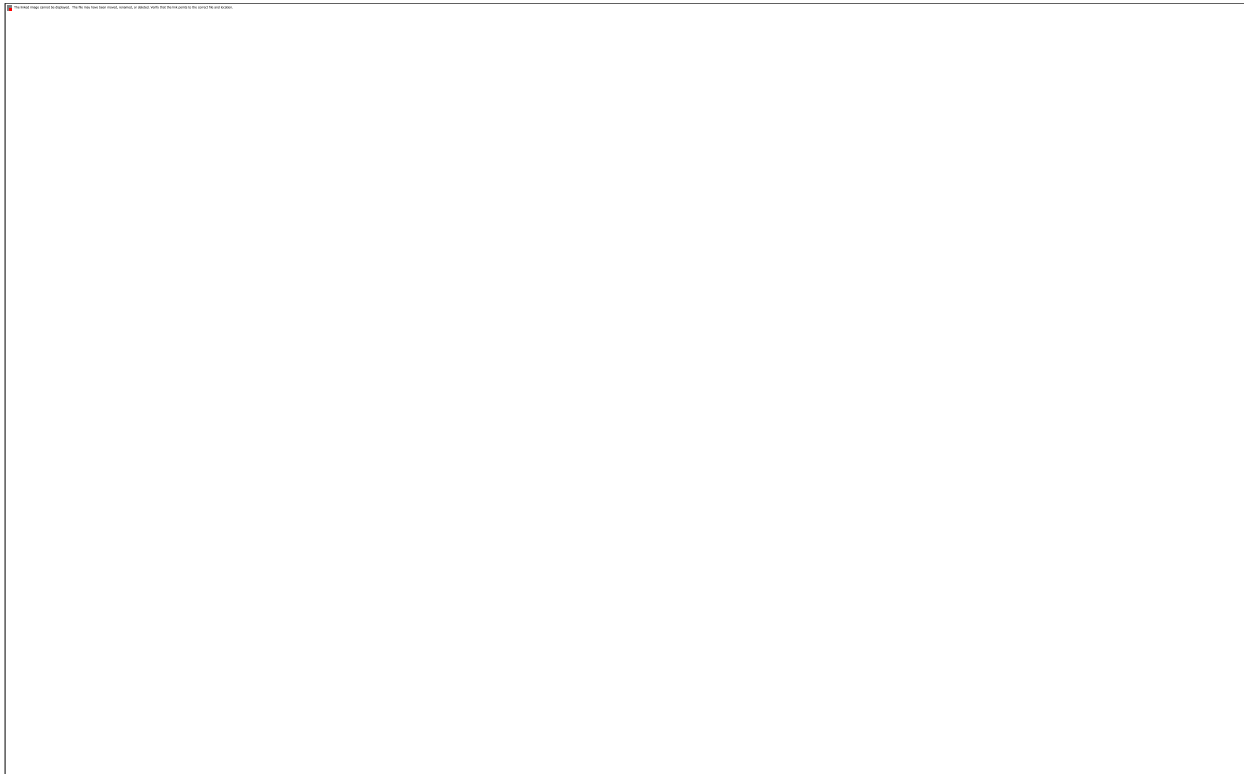


Figuur 7-4: Dominant aanwezige genera in actief slib (AS) (>1%)

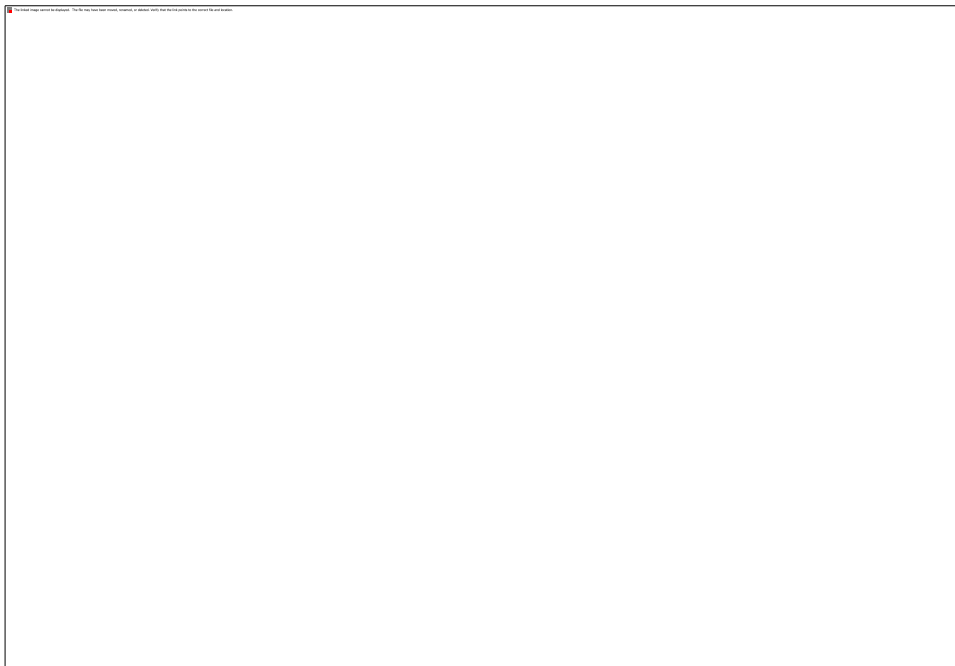
Omdat de nitrificeerders mogelijk een rol spelen bij co-metabole afbraak hebben we deze uit de data gefilterd (zie grafiek hieronder). Opvallend is dat de kolom een groter aandeel ammonia oxiderende archaea (AOA) heeft en het AS een groter aandeel ammonium oxiderende bacteriën (AOB) .



Figuur 7-5: aandeel van nitrosomonas en nitrosopumilus in de kolom (blauw) en actief slib (oranje)



Figuur 7-6: overzicht van de genera die meer dan 1% verschillen tussen beide monsters.



Figuur 7-7: genera die in één van beide monsters niet (<10 reads) is aangetoond en in de andere >0,5% voorkomt

Er worden organismen in het entmateriaal gevonden die volgens de literatuur ook betrokken kunnen zijn bij de verwijdering van imidacloprid: Burkholderia, Mycobacterium, Pseudomonas. Afbraak van imidacloprid werd echter niet/nauwelijks waargenomen tijdens de experimenten.

8 Biomassa selectie voor imidacloprid en methoxyfenozide

Op basis van de eerste resultaten uit het project Adsorptieve en biologische zuivering is besloten om extra aandacht te geven aan de afbraak van Methoxyfenozide en Imidacloprid, omdat deze stoffen niet of nauwelijks bleken af te breken in de kolomtesten. Hiervoor zijn door Orvion in plaats van het uitvoeren van moleculair genetische analyses een aantal kweken ingezet die op die specifieke GBM's werden gegroeid. Deze kweken zijn geënt vanuit verschillende bronnen (waaronder de kolom bij KWR) en gemonitord op zuurstofconsumptie middels Oxitop-C sensoren. Verder is actief gezocht naar biomassa die aangepast kon zijn aan de stof methoxyfenozide en/of imidacloprid. Een teler uit (Sirjansland) heeft een langzaam zandfilter en gebruikt ook af en toe Runner, met als actieve stof methoxyfenozide.

In een volgende stap zijn de kweken gespiket met de respectievelijke GBM's om de afbraak nog verder te bevestigen/stimuleren.

Dit alles is gedaan om de gewenste biomassa in de kolommen te laten groeien om afbraak van deze twee persistente stoffen te stimuleren.

8.1 Materiaal en methode biomassa selectie

8.1.1 Biomassa enten

Voor het enten van deze testen zijn de volgende 4 biomassabronnen gebruikt:

- **Kolom:** Biomassa uit de kolom zoals die bedreven is bij KWR
- **Grond:** Grondbacteriën uit een bosbodem nabij Bergambacht, dit op basis van positieve resultaten van dit type biomassa in eerdere testen uitgevoerd in het kader van een ander project door Orvion.
- **Actiefslib:** Actiefslib van AWZI Nieuwe Waterweg dat is blootgesteld aan afvalwater uit de tuinbouw.
- **Kolom Teler:** Slib uit een zuiveringskolom van een teler die Methoxyfenozide gebruikt in zijn proces. Verkregen via de partners van InnoAgro.

8.1.2 Test Setup

In deze reeks testen zijn geen chemische analyses uitgevoerd, de afbraak van de stoffen wordt gemonitord door de drukafname als gevolg van zuurstofconsumptie te meten. Alle testen vinden plaats in Amberkleurige Oxitopflessen om fotolytische effecten tegen te gaan (zie Figuur 8-1). De testen zijn geïncubeerd bij 20°C en zijn continu geroerd.

De eerste stap was een brede initiële screening van het effect van de verschillende biomassabronnen op de twee gewasbeschermingsmiddelen. Daarna zijn de best presterende testen gebruikt voor een spiketest, waarin de biomassa opnieuw is blootgesteld aan het voor die biomassa relevante GBM.



Figuur 8-1: voorbeeld van Oxitop opstelling met bovenop de fles een zuurstofsensor.

8.1.3 Screening

Er zijn verschillende controles meegenomen om te compenseren voor eventuele achtergrond zuurstofconsumptie van de biomassa en chemische oxidatie van de stoffen. De concentratie GBM in deze testen bedroeg ca. 6 mg/L. In Tabel 8-1 staat een overzicht van de ingezette testen.

Tabel 8-1: overzicht van flessen voor Oxitop testen voor afbraak van methoxyfenozide en imidacloprid.

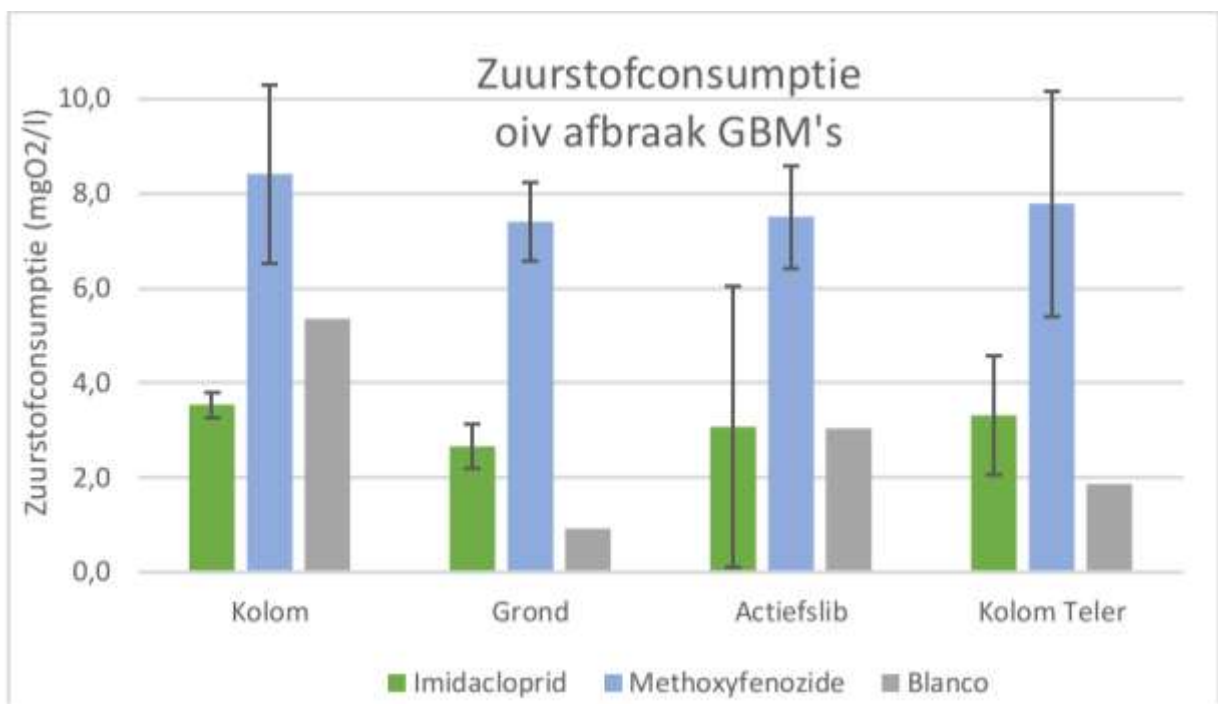
| test | Replica's | Biomassa | Gewasbeschermingsmiddelen |
|------|-----------|-------------|---------------------------|
| 1 | 3 | Kolom | Imidacloprid |
| 2 | 3 | Kolom | Methoxyfenozide |
| 3 | 1 | Kolom | geen |
| 4 | 3 | Grond | Imidacloprid |
| 5 | 3 | Grond | Methoxyfenozide |
| 6 | 1 | Grond | geen |
| 7 | 3 | Actief Slib | Imidacloprid |
| 8 | 3 | Actief Slib | Methoxyfenozide |
| 9 | 1 | Actief Slib | geen |
| 10 | 3 | Kolom Teler | Imidacloprid |
| 11 | 3 | Kolom Teler | Methoxyfenozide |
| 12 | 1 | Kolom Teler | geen |
| 13 | 1 | geen | Imidacloprid |
| 14 | 1 | geen | Methoxyfenozide |

8.1.4 Spiketest

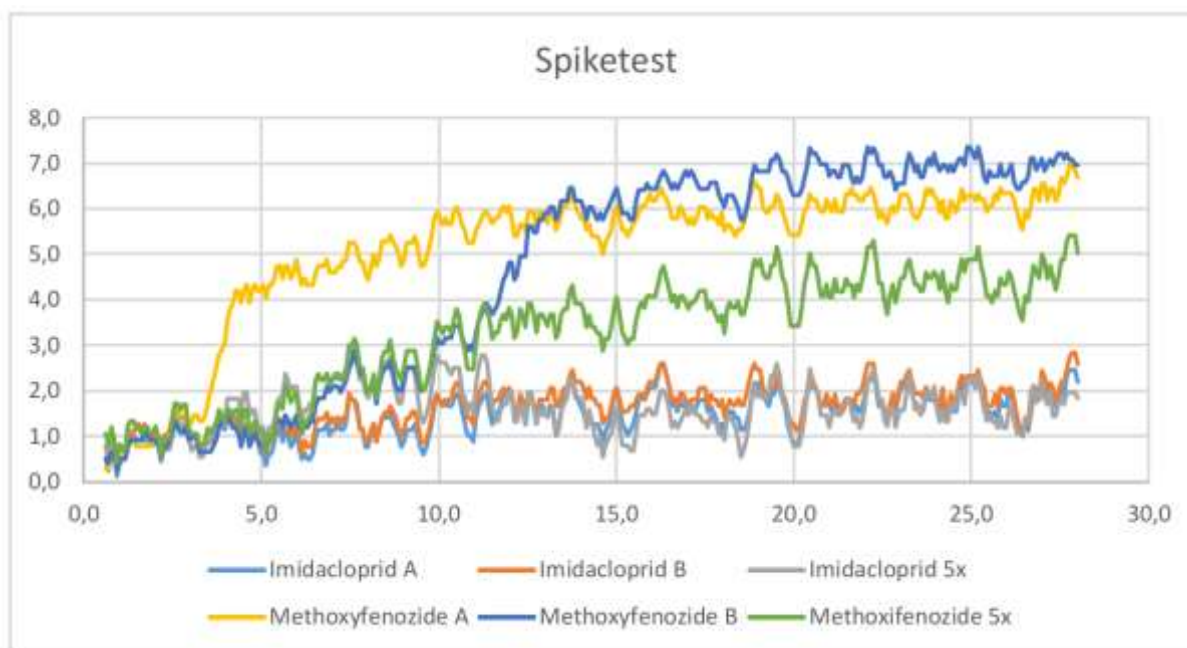
De best presterende voorkweek is gespiket met dezelfde concentratie GBM in duplo en de dubbele concentratie in enkelvoud. De meest interessante voorkweek voor Imidacloprid was één van de flessen met actiefslib (7C), deze is dus gebruikt voor de spiketest. De meest veelbelovende testen voor Methoxyfenozide waren de testen met slib uit de kolom van de teler(11A,B&C), hiervan is daarom een mengmonster gemaakt wat gebruikt is voor de spiketest.

8.2 Resultaten

In de screening zijn de verschillende biomassabronnen getest hiervan staan de zuurstofconsumpties onderstaande figuur weergegeven.



Figuur 8-2:Zuurstofconsumptie in de verschillende testen. De foutbalken geven de spreiding van de replica's aan.



Figuur 8-3: zuurstofverbruik (mg/l) van gespikete testen in de tijd (dagen). 5x betekent dat er met een 5 maal hogere concentratie gespiket is t.o.v. de brede screening. De andere testen zijn gespiket met dezelfde concentratie als in de screening.

Zoals is te zien in Figuur 8-3, blijft de afbraak van Imidacloprid achter. De afbraak van Methoxyfenozide lijkt te worden geremd bij de hogere concentratie, de verwachting is een vijf maal hoger zuurstofverbruik bij een 5 maal hogere concentratie, echter presteert deze test minder goed dan de testen met de initiële concentratie.

8.2.1 vervolg

De biomassa uit de gespikete testen is aan Verhoeve geleverd voor gebruik in de kolommen die daar in de volgende fase van het project is bedreven.

9 Adsorptie

Het doel van dit project was om een minimale verwijdering van 95% van de gewasbeschermingsmiddelen te bereiken die aanwezig waren in collectief ingezameld water van glastuinbouw collectieven. De eerste stap is een biologische stap. Wanneer het niet lukt om alle middelen volledig biologisch te verwijderen, is het goed mogelijk om hier een adsorptiestap aan toe te voegen. Het is bekend dat de middelen vergaand verwijderd kunnen worden met actieve kool.

Uit de testen (batch en kolomtesten) is gebleken dat een aantal stoffen zeer goed biologisch verwijderd wordt, een aantal matig, en imidacloprid helemaal niet. De testcondities zijn niet geoptimaliseerd. Toch is niet de verwachting dat alle stoffen voor >95% verwijderd worden onder bepaalde condities.

Wanneer een actieve koolfilter wordt toegepast op het effluent van de biologische zuivering, is de verwachting dat dit een langere standtijd zal hebben, of dat er minder kool nodig is, om de benodigde verwijdering te bereiken ten opzichte van directe actieve koolfiltratie van tuinbouw afvalwater. Dit komt doordat de te verwijderen

hoeveelheden GBMs lager zijn, maar ook doordat de TOC concentratie in het water lager is. Dit neemt een deel van de adsorptiecapaciteit van de kool die niet benut kan worden voor adsorptie van GBMs. Hoewel de humuszuren een belangrijke rol spelen in de adsorptiecapaciteit en niet (volledig) verwijderd worden in de biologische afbraak, is de verwachting wel dat een lagere TOC concentratie, en een lagere GBM concentratie leiden tot een langere standtijd.

Wanneer wordt uitgegaan van een lagere concentratie, en eenzelfde adsorptie-isotherm als bij standaard water, kan opnieuw berekend worden hoeveel actief kool nodig is om een verwijdering van ten minste 95% te bereiken. Hiervoor worden de adsorptie isothermen gebruikt zoals in ((Koeman-Stein, Palmen et al. 2018)) beschreven. Die isothermen zijn gemaakt met standaard water. De concentraties van GBM zijn daarbij 80% hoger dan in het influent in het hier gebruikte water. Ditzelfde geldt voor de concentratie humuszuren. In dat water zit geen makkelijk afbreekbaar organisch materiaal. De verwachting is dat het makkelijk afbreekbaar materiaal in de kolommen grotendeels wordt verwijderd. Bij de berekening van de benodigde hoeveelheid actief kool wordt alleen de concentratie van het GBM in het effluent voor de actief kool-stap aangepast. De invloed van de lagere TOC concentratie en de iets andere matrix wordt niet meegenomen. Dit zal echter in de praktijk dus gunstiger uitpakken dan alleen een lagere GBM concentratie

Tabel 9-1: Geschatte verwijdering in de biologische zuivering voor berekening van benodigde hoeveelheid actieve kool

| Verwijdering | Verwijdering | Verwijdering |
|-----------------|------------------|--------------|
| 90% | 40% | 0% |
| Abamectine | Boscalid | imidacloprid |
| kresoxim methyl | methoxyfenozide | |
| pymetrozine | pirimicarb | |
| spinosad | tolclofos methyl | |
| Iprodion | | |
| Fenvaleraat | | |

Bij een granulair actieve kool filter is de concentratie van de GBMs in het ingaande water leidend voor de belading. Een lagere influentconcentratie in het filter heeft een grote invloed op de benodigde hoeveelheid. Bij directe adsorptie van standaard water aan het actief kool, zijn abamectine en spinosad de stoffen die de benodigde hoeveelheid actief kool bepalen, namelijk 479,6 g actief kool per m³ aangevoerd water. Deze twee stoffen worden echter goed biologisch verwijderd. Wanneer wordt uitgegaan van een verwijdering van de stoffen zoals in de bovenstaande tabel, is nog maar 61,2 g/m³ nodig om de benodigde eindconcentraties te behalen. Nu is methoxyfenozide de stof die bepaalt hoeveel er nodig is. Bij 61,2 g/m³ worden alle andere stoffen meer dan 95% verwijderd (uitgaande van eenzelfde isotherm).

Tabel 9-2: Concentraties, belading en benodigde hoeveelheid kool GAC400 bij directe adsorptie van collectief ingezameld afvalwater

| Collectief ingezameld afvalwater | | | | |
|----------------------------------|--|---|--------------------------------|-----------------------------------|
| | Concentratie in influent ($\mu\text{g/l}$) | Doelconcentratie na behandeling ($\mu\text{g/l}$) | Belading q ($\mu\text{g/g}$) | benodigde kool (g/m^3) |
| Abamectine | 27,5 | 1,375 | 113,3 | 230,6 |
| Boscalid | 5,5 | 0,275 | 207,5 | 25,2 |
| imidacloprid | 2,2 | 0,11 | 67,2 | 31,1 |
| kresoxim methyl | 2,75 | 0,1375 | 158,0 | 16,5 |
| methoxyfenozide | 5,5 | 0,275 | 53,8 | 97,1 |
| pirimicarb | 1,1 | 0,055 | 43,5 | 24,0 |
| pymetrozine | 27,5 | 1,375 | 36012,9 | 0,7 |
| spinosad | 5,5 | 0,275 | 18,5 | 282,3 |
| tolclofos methyl | 1,65 | 0,0825 | 55,1 | 28,4 |
| Iprodion | 27,5 | 1,375 | 1777,9 | 14,7 |
| Fenvaleraat | 5,5 | 0,275 | 1765,5 | 3,0 |

Tabel 9-3: Concentratie voor en na het GAC filter (GAC400), en belading en benodigde hoeveelheid kool of bij adsorptie aan effluent van de biologische zuivering

| | na biologische zuivering | na biologische zuivering | na biologische zuivering | na biologische zuivering |
|--------------|--|---|--------------------------------|-----------------------------------|
| | Concentratie die kolom in gaat ($\mu\text{g/l}$) | Doelconcentratie na behandeling ($\mu\text{g/l}$) | Belading q ($\mu\text{g/g}$) | benodigde kool (g/m^3) |
| Abamectine | 2,75 | 1,375 | 86,9 | 15,8 |
| Boscalid | 3,3 | 0,275 | 162,2 | 18,6 |
| imidacloprid | 2,2 | 0,11 | 67,2 | 31,1 |

| | | | | |
|------------------|-------|--------|---------|------|
| kresoxim methyl | 0,275 | 0,1375 | 44,2 | 3,1 |
| methoxyfenozide | 3,3 | 0,275 | 49,4 | 61,2 |
| pirimicarb | 0,66 | 0,055 | 36,2 | 16,7 |
| pymetrozine | 2,75 | 1,375 | 12352,6 | 0,1 |
| spinosad | 0,55 | 0,275 | 14,2 | 19,3 |
| tolclofos methyl | 0,99 | 0,0825 | 43,3 | 21,0 |
| Iprodion | 2,75 | 1,375 | 449,4 | 3,1 |
| Fenvaleraat | 0,55 | 0,275 | 59,7 | 4,6 |

Wanneer een nazuivering met poederkool plaatsvindt, zou Pulsorb WP235 een geschikte kool zijn. Om een verwijdering van 95% van alle stoffen te bereiken bij directe adsorptie in collectief ingezameld afvalwater, is minimaal 48,7 g/m³ behandeld water nodig. Dit wordt bepaald door abamectine. Wanneer er eerst een biologische zuivering plaatsvindt, is er 18,5 g/m³ nodig. Dit wordt bepaald door methoxyfenozide. De isotherm van tolclofos methyl kon niet goed bepaald worden voor Pulsorb WP235.

Tabel 9-4: Concentraties, belading en benodigde hoeveelheid kool bij collectief ingezameld afvalwater bij Pulsorb WP235

| collectief ingezameld afvalwater | | | | |
|----------------------------------|---------------------------------|--|-------------------|------------------------------------|
| | Concentratie in influent (µg/l) | Doelconcentratie na behandeling (µg/l) | Belading q (µg/g) | benodigde kool (g/m ³) |
| Abamectine | 27,5 | 1,375 | 536,2 | 48,7 |
| Boscalid | 5,5 | 0,275 | 310,8 | 16,8 |
| imidacloprid | 2,2 | 0,11 | 142,3 | 14,7** |
| kresoxim methyl | 2,75 | 0,1375 | 83,3 | 31,4 |
| methoxyfenozide | 5,5 | 0,275 | 163,2 | 32,0 |
| pirimicarb | 1,1 | 0,055 | 60,7 | 17,2 |
| pymetrozine | 27,5 | 1,375 | 2797,0 | 9,3 |
| spinosad | 5,5 | 0,275 | 109,9 | 47,5 |

| | | | | |
|------------------|------|--------|--------|------|
| tolclofos methyl | 1,65 | 0,0825 | | |
| Iprodion | 27,5 | 1,375 | 769,2 | 34,0 |
| Fenvaleraat | 5,5 | 0,275 | 6266,1 | 0,8 |

** Om een verwijdering van 99,5% van imidacloprid te bereiken is 43,8 g/m³ Pulsorb WP235 nodig

Tabel 9-5: Concentratie voor en na poeder actieve kool Pulsorb WP235, en belading en benodigde hoeveelheid kool of bij adsorptie aan effluent van de biologische zuivering

| na biologische zuivering | | | | |
|--------------------------|--|--|-------------------|------------------------------------|
| | Concentratie na biologische zuivering (µg/l) | Doelconcentratie na behandeling (µg/l) | Belading q (µg/g) | benodigde kool (g/m ³) |
| Abamectine | 2,75 | 1,375 | 536,2 | 2,6 |
| Boscalid | 3,3 | 0,275 | 310,8 | 9,7 |
| imidacloprid | 2,2 | 0,11 | 142,3 | 14,7 ** |
| kresoxim methyl | 0,275 | 0,1375 | 83,3 | 1,7 |
| methoxyfenozide | 3,3 | 0,275 | 163,2 | 18,5 |
| pirimicarb | 0,66 | 0,055 | 60,7 | 10,0 |
| pymetrozine | 2,75 | 1,375 | 2797,0 | 0,5 |
| spinosad | 0,55 | 0,275 | 109,9 | 2,5 |
| tolclofos methyl | 0,99 | 0,0825 | | |
| Iprodion | 2,75 | 1,375 | 769,2 | 1,8 |
| Fenvaleraat | 0,55 | 0,275 | 6266,1 | 0,0 |

** Om een verwijdering van 99,5% van imidacloprid te bereiken is 43,8 g/m³ Pulsorb WP235 nodig

Door het gebruik van een biologische zuivering gevolgd door een actief kool adsorptie, is er ongeveer 1/3^e van het kool nodig ten opzichte van directe adsorptie om van alle stoffen een verwijdering van ten minste 95% te behalen. Hierbij is geen rekening gehouden met de matrix. Door het verwijdering van (een deel van) de TOC in de biologische stap, kan de belading van het kool nog hoger worden, en de benodigde hoeveelheid lager.

10 Conclusie en aanbevelingen

Middels biologische zuivering kunnen de meeste stoffen gewasbeschermingsmiddelen zoals aanwezig in het geteste water of geheel of gedeeltelijk verwijderd worden. Optimalisatie van de procesomstandigheden kan de verwijdering nog verder verhogen, evenals het vinden van een cultuur die deze stoffen kan verwijderen. Door de combinatie van twee verschillende entmaterialen, konden meer stoffen verder verwijderd worden, dan bij het gebruik van slechts een van deze culturen. Bij het gebruik van biomassa uit een biologisch langzaam zandfilter, werd ook methoxyfenozide verwijderd. Op die manier konden 10 van de 11 gedoseerde stoffen verwijderd worden.

Het is lastig gebleken om imidacloprid biologisch te verwijderen. Deze stof is een neonicotinoïde. Door de ecologische impact die deze stof op de omgeving heeft, is het gebruik van deze stof al niet meer toegestaan in de open teelt, en het lijkt waarschijnlijk dat de toelating van imidacloprid voor de bedekte teelt ook niet verlengd zal worden na 31-7-2023.

In de experimenten is gebruikt gemaakt van biologische zandfiltratie. Het toevoegen van materialen die de stoffen tijdelijk binden zoals biochar, zou kunnen leiden tot een langere beschikbaarheid van de stof voor de microorganismen, die daardoor een hogere afbraak realiseren. (Paredes, Fernandez-Fontaina et al. 2016, Maas, Veenendaal et al. 2020)

Wanneer niet alle stoffen in voldoende mate verwijderd worden bij de biologische zuivering, kan een actief kool filter geplaatst worden als nabehandeling. Deze heeft een standtijd die ongeveer 3x zo lang is als een koolfilter waarop het tuinbouwafvalwater gelijk door geleid zou worden, zonder biologische afbraak.

Dit onderzoek heeft aangetoond dat biologische zuivering, eventueel in combinatie met adsorptie, een succesvolle strategie kan zijn voor de behandeling van afvalwater uit de tuinbouw. In andere sectoren worden vergelijkbare stoffen gebruikt, zoals in de boomteelt, de bloembollenteelt of landbouw. Wanneer ook in deze sectoren gezocht wordt voor mogelijke zuiveringsopties van het water, bijvoorbeeld erfafspoelwater, waarin ook gewasbeschermingsmiddelen aanwezig zijn, is biologische zuivering met de juiste micro-organismen een relevante optie. .

11 Disseminatie

Aan dit project is op verschillende manieren bekendheid gegeven:

Nieuwsbericht Glastuinbouwwaterproof.nl, 23 mei 2018:

swalter en -- Onderzoek naar microbiolo Adorptieve en biologis x + v

https://www.glastuinbouwwaterproof.nl/nieuws/adsorptieve-en-biologische-verwijdering-van-gewasbeschermingsmiddelen-in-lozingswater/?L=08&Hash=1118&Z13&750F5&cb



Kunnen we u helpen met zoek

GROND SUBSTRAAT IN DE REGIO WETGEVING WATERZUIVERING

Home / Nieuws / Adsorptieve en biol

Adsorptieve en biologische verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen in lozingswater



woensdag 23 mei 2018 Margriet Schoenmakers

Recent is het project "Adsorptieve en biologische verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen uit collectief ingezameld lozingswater van de glastuinbouw" van start gegaan. In dit project wordt een zuiveringsstrategie ontwikkeld voor de verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen uit collectief ingezameld lozingswater van de glastuinbouw, gebaseerd op adsorptieve en biologische principes.

Aanleiding

De komende tijd worden forse investeringen gepleegd door ondernemers uit de tuinbouw, omdat zij tenminste 95% van de gewasbeschermingsmiddelen dienen te verwijderen uit hun lozingswater. Met name voor collectieven wordt gezocht naar een duurzame, bestendige oplossing met minimaal onderhoud en lage exploitatiekosten.

Binnen de drinkwatersector wordt adsorptie al decennia succesvol toegepast om microverontreinigingen, waaronder gewasbeschermingsmiddelen, uit voorbehandeld oppervlaktewater te halen, zodat drinkwater van onberispelijke kwaliteit kan worden geleverd. Biologische zuivering wordt al lang ingezet voor de zuivering van afvalwater. Kan deze kennis ook worden toegepast op het lozingswater vanuit de glastuinbouw?

Resistellens ontzet

Nieuwsbericht glastuinbouwwaterproof.nl 22 januari 2019

https://www.glastuinbouwwaterproof.nl/nieuws/verwijdering-van-de-gewasbeschermingsmiddelen-afhankelijk-van-de-bacteriële-gemeenschap/?l=05cHash=a2fd050fd2e

GLASTUINBOUW WATERPROOF
Samen voor schoon water

Kunnen we u helpen met zo...

GROND SUBSTRAAT IN DE REGIO WETGEVING WATERZUIVERING

Home / Nieuws / Verwijdering van de

Verwijdering van de gewasbeschermingsmiddelen afhankelijk van de bacteriële gemeenschap

dinsdag 22 januari 2019 KWR

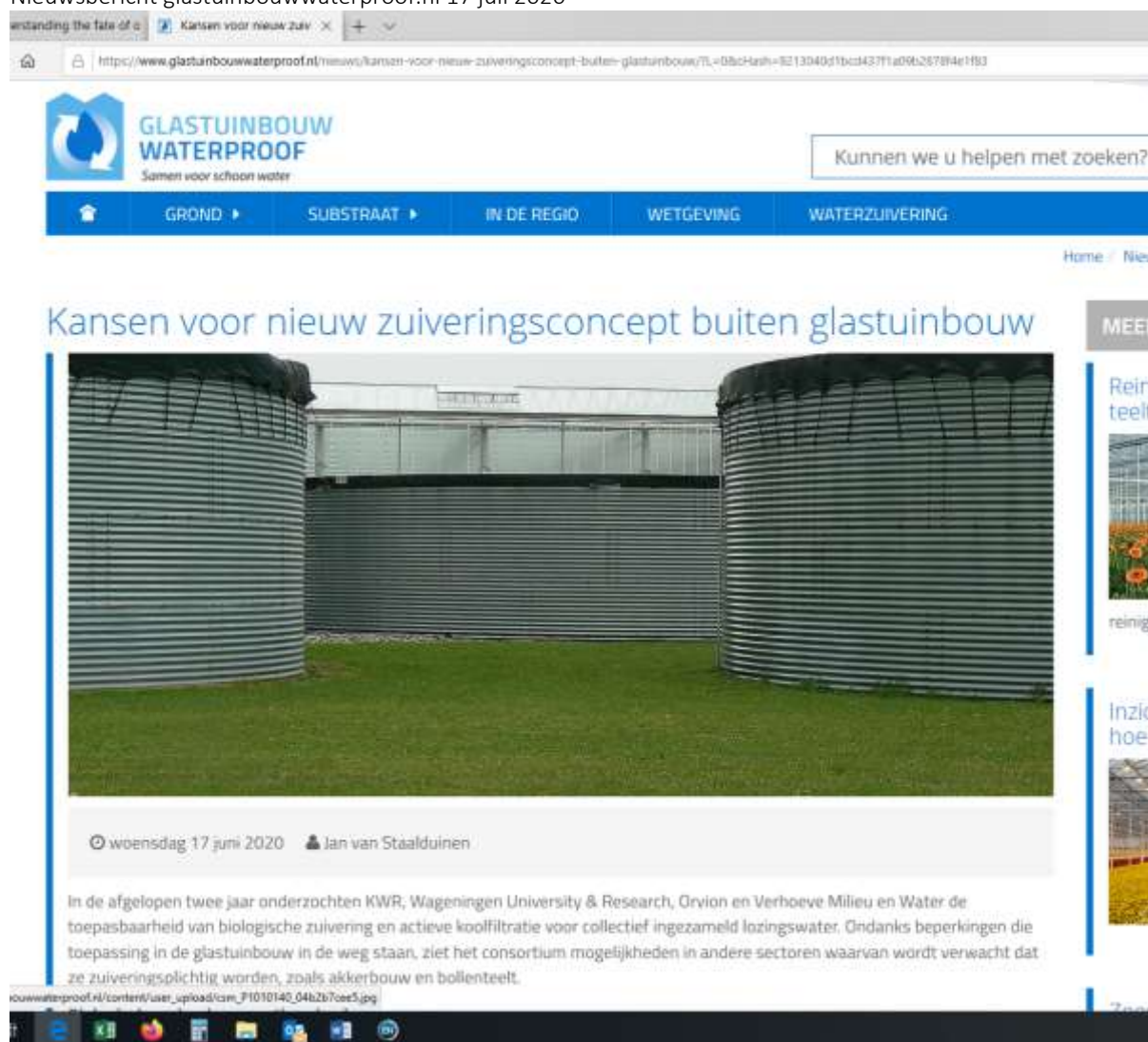
De ontwikkeling van een zuiveringsstrategie voor collectief ingezameld afvalwater wordt gedaan in het project "Adsorptieve en biologische verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen uit collectief ingezameld lozingswater van de glastuinbouw". De strategie is gebaseerd op zowel biologische afbraak als verwijdering door middel van adsorptie.

Aanleiding
De komende tijd worden forse investeringen gepleegd door ondernemers uit de tuinbouw, omdat zij tenminste 95% van de gewasbeschermingsmiddelen dienen te verwijderen uit hun lozingswater. Met name voor collectieven wordt gezocht naar een duurzame, bestendige oplossing met minimaal onderhoud en lage exploitatiekosten. Telerscollectief "West 10" uit de Lier is om deze reden ook verbonden aan dit project.

Binnen de drinkwatersector wordt adsorptie al decennia succesvol toegepast om microverontreinigingen, waaronder gewasbeschermingsmiddelen, uit voorbehandeld oppervlaktewater te halen, zodat drinkwater van onberispelijke kwaliteit kan worden geleverd. Biologische zuivering wordt al lang ingezet voor de zuivering van afvalwater.

content/_processed_/6/d/csm_WP_20190111_11_31_02_Pro_2717e6b338.jpg

Nieuwsbericht glastuinbouwwaterproof.nl 17 juli 2020



antanding the fate of a Kansen voor nieuw zuiv

https://www.glastuinbouwwaterproof.nl/nieuws/kansen-voor-nieuw-zuiveringsconcept-buiten-glastuinbouw/?L=0&cHash=8213040d1bc3437f1a09b267894e1f93


GLASTUINBOUW WATERPROOF
Samen voor schoon water

Kunnen we u helpen met zoeken?

GROND ▶ SUBSTRAAT ▶ IN DE REGIO WETGEVING WATERZUIVERING

Home / Nieuw

Kansen voor nieuw zuiveringsconcept buiten glastuinbouw



woensdag 17 juni 2020 Jan van Staalduinen

In de afgelopen twee jaar onderzochten KWR, Wageningen University & Research, Orvion en Verhoeve Milieu en Water de toepasbaarheid van biologische zuivering en actieve koolfiltratie voor collectief ingezameld lozingswater. Ondanks beperkingen die toepassing in de glastuinbouw in de weg staan, ziet het consortium mogelijkheden in andere sectoren waarvan wordt verwacht dat ze zuiveringsplichtig worden, zoals akkerbouw en bollenteelt.

glastuinbouwwaterproof.nl/content/user_upload/csm_F1010145_04b2b7cae5.jpg

Posterpresentatie op Waterevent 2018

Projectpagina op KWR website:

The screenshot shows a web browser window with the URL 'adsorptieve-en-biologische-verwijdering-van-gewasbeschermingsmiddelen-uit-collectief-ingezameld-lozingswater-van-de-glastuinbouw/'. The page features a navigation menu with 'Health', 'Biologische activiteit', and 'Project', and a button for 'Alle projecten'. The main heading is 'Adsorptieve en biologische verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen uit collectief ingezameld lozingswater van de glastuinbouw'. The expert(s) listed are 'dr.ir. Nienke Koeman, dr.ir. Anthony Verschoor'. A table provides project details:

| STARTDATUM | INDATUM | OPDRACHTGEVER |
|-------------|-------------|--|
| 01 jan 2018 | 31 dec 2019 | TKI Waternet, Topsector tuinbouw en uitgangsmaterialen |

The 'SAAMWERKINGSPARTNEREN' section lists: Orvion B.V., Verhoeve Water & Milieu, Groen Agro Control, kwekerscollectief WEST 10 (vertegenwoordigd door Inno-Agro B.V.), Akanova B.V., LTO Glaskracht Nederland, waterschap Vallei en Veluwe. Below the table are tags: 'ACTIEVE KOOL', 'AFVALWATER', 'AGARISCHE SECTOR', and 'WATERBEHANDELING'. A paragraph states: 'Recent is het project 'Adsorptieve en biologische verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen uit collectief ingezameld lozingswater van de glastuinbouw' van start gegaan. In dit project wordt een zuiveringsstrategie ontwikkeld voor de verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen uit collectief ingezameld lozingswater van de glastuinbouw, gebaseerd op adsorptieve en biologische principes.'

12 Referenties

BZG, 2020. <https://www.helpdeskwater.nl/onderwerpen/emissiebeheer/@178943/bzg-lijst/>
 De Werd, H. E. A., M. Wenneker, J. H. Looij, W. H. J. Beltman, A. v. d. Lans, H. F. Huiting, B. J. A. de and M.G. van Zeeland (2012). Biologische zuivering van water verontreinigd met gewasbeschermingsmiddelen. , PPO Bloembollen, boomkwekerij en Fruit,.

- Geed, S. R., B. S. Shrirame, R. S. Singh and B. N. Rai (2017). "Assessment of pesticides removal using two-stage Integrated Aerobic Treatment Plant (IATP) by Bacillus sp. isolated from agricultural field." Bioresource Technology **242**: 45-54.
- Ghoshdastidar, A. J., J. E. Saunders, K. H. Brown and A. Z. Tong (2012). "Membrane bioreactor treatment of commonly used organophosphate pesticides." Journal of Environmental Science and Health, Part B **47**(7): 742-750.
- Hussain, S., C. J. Hartley, M. Shettigar and G. Pandey (2016). "Bacterial biodegradation of neonicotinoid pesticides in soil and water systems." FEMS Microbiology Letters **363**(23).
- Koeman-Stein, N., L. Palmen and J. v. Ruijven (2018). Actief koolfiltratie voor de glastuinbouw, KWR.
- Maas, B. v. d., A. v. Winkel, C. Blok and E. Beerling (2013). Duurzaam water in de glastuinbouw; alternatieve waterbronnen in en om de kas, WUR.
- Maas, P. v. d., G. Veenendaal, J. Nonnekens, H. Brink and D. d. Vogel (2020). Biologische actiefkoolfiltratie met zuurstofdosing: veelbelovende techniek voor verwijdering geneesmiddelen? . H2O-Online
- Negi, G., Pankaj, A. Srivastava and A. Sharma (2014). "In situ Biodegradation of Endosulfan, Imidacloprid, and Carbendazim Using Indigenous Bacterial Cultures of Agriculture Fields of Uttarakhand, India. ." World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Bioengineering and Life Sciences **8**(9).
- OECD (2001). Test No. 303: Simulation Test - Aerobic Sewage Treatment -- A: Activated Sludge Units; B: Biofilms.
- OECD (2004). Test No. 309: Aerobic Mineralisation in Surface Water – Simulation Biodegradation Test.
- Paredes, L., E. Fernandez-Fontaina, J. M. Lema, F. Omil and M. Carballa (2016). "Understanding the fate of organic micropollutants in sand and granular activated carbon biofiltration systems." Science of The Total Environment **551-552**: 640-648.
- Pinilla, P., J. Ruiz, M. C. Lobo and M. J. Martínez-Iñigo (2008). "Degradation of oxadiazon in a bioreactor integrated in the water closed circuit of a plant nursery." Bioresource technology **2008 v.99 no.7**(no. 7): pp. 2177-2181.
- Ruijven, J. v., E. v. Os, C. Blok and E. Beerling (2016). Standaard Water voor toetsing zuiveringstechnologie voor de glastuinbouw, Versie 2: geldend vanaf 1 Januari 2016, Wageningen UR Glastuinbouw
- Shawaqfeh, A. T. (2010). "Removal of Pesticides from Water Using Anaerobic-Aerobic Biological Treatment." Chinese Journal of Chemical Engineering **18**(4): 672-680.
- Verschuuren, I. F. J. (2016). Bioreactor Tuinbouw: Rapportage Labtest Fase II.

I Bijlage: Concentraties GBM in kolommen

Deconcentraties van de gewasbeschermingsmiddelen tijdens de kolomtesten in influent, en kolom 1-4 zijn weergegeven in de figuren hieronder. Kolom 1 en 2: HRT=24 uur (tot februari) en 78 uur (vanaf februari). Kolom 3 en 4: HRT =2uur

