# Omgaan met BZV- of TZV-waarden in Proteus 4

Leon Braam/Peter Kuiper/David Vroon

Versie 6 april-2022

**Achtergrond/ Probleem**

In Proteus 4.5 zijn een aantal veranderingen doorgevoerd. Een ervan is de invoer van de stofeigenschap TZV, in de plaats van de BZV. Wat onder TZV wordt verstaan en hoe er mee om te gaan, wordt hieronder nader uitgelegd.

Nieuwe benadering voor biologisch zuurstofverbruik door TZV

BZV-waarden zijn te vinden in de MSDS-en en andere stofeigenschap documenten. Een goede bron voor de waarde van de BZV van een stof is de ECHA database. De BZV-bepaling van een stof kan in de praktijk moeilijk uitvoerbaar zijn. Zo wordt de uitvoering beperkt door toxische effecten op het ent-slib of door de slechte oplosbaarheid van de onderzochte stof(fen). Van snel of gemakkelijk afbreekbare stoffen is vaak wel een BZV-waarde beschikbaar. Voor moeilijk afbreekbare stoffen is dat niet het geval.

Als alternatief voor het vaak ontbreken van een BZV-waarde wordt in Proteus 4 gevraagd naar een TZV-waarde van een stof (Totaal Zuurstof Verbruik). Met de introductie van de TZV wordt de Proteus gebruiker echter geconfronteerd met additionele vragen zoals:

* Waar moeten de TZV-waarden van stoffen vandaan gehaald worden?
* Is de TZV-waarde gelijkwaardig aan de BZV-waarde?
* Kan/moet de TZV-waarde berekend worden?

Deze vragen worden in de handleiding van Proteus 4 op dit moment niet afdoende afgedicht. Onderstaande notitie geeft daarom antwoorden op deze vragen: een richtlijn om op basis van enkele aannames het TZV-getal vast te stellen.

Deze notitie zal – bij de release van een volgende versie van Proteus – in beknopte vorm worden overgenomen in de Proteushandleiding.

**TZV in plaats van BZV**

Uitgangspunten voor de TZV-waarde:

* het biologisch zuurstofverbruik (**BZV**, ook wel BOD, Biological Oxygen Demand) van een stof (uitgedrukt in gram zuurstof/gram stof),
* daarbij is de BZV5 het uitgangspunt: het testresultaat na 5 dagen
* Bij ontbreken BZV wordt gezocht naar een benadering daarvoor

Proteus gaat uit van de BZV5-waarde. Als de BZV5 ontbreekt, kan worden uitgeweken naar alternatieven, zoals CZV (chemisch zuurstofverbruik), ThZV (theoretisch berekend zuurstofverbruik) of andere tests zoals BZV28 (BZV in een 28 dagen test). In bijlage 1 worden deze parameters toegelicht.

Genoemde alternatieven geven het zuurstofverbruik weer bij volledige biologische afbraak van de organische stof in het oppervlaktewater of de RWZI. Het risicomodel is gebaseerd op het zuurstofverbruik bij snelle (acute) biologische afbraak in korte tijd. De alternatieve zuurstofverbruik-waarden zijn daardoor hoger dan de BZV5-waarde, zodat behoefte is aan een afbreekbaarheidsfactor. In bijlage 2 is hierover enige achtergrondinformatie gegeven.

In voorkomende gevallen kan het een overweging zijn om alsnog een BZV5-waarde te bepalen (in een laboratorium) en/of meer inzicht te krijgen in de mate van afbreekbaarheid, met name als de met Proteus berekende risico’s in het verhoogde gebied liggen.

**Globale systematiek voor invulwaarden van TZV in Proteus**

Het biologisch zuurstofverbruik door micro-organismen blijft de basis voor de berekeningen in Proteus. De BZV5 is de realistische maat voor snelle zuurstofdepletie in het oppervlaktewater of de overbelasting in een RWZI. Daarom moeten CZV- en ThZV-waarden worden gecorrigeerd met een afbreekbaarheidsfactor tot TZV-waarden als invulwaarden in Proteus.

TZV in Proteus:

* Wanneer de BZV5 beschikbaar is in een MSDS of een database, dan kan dit als invulwaarde voor TZV in Proteus worden gebruikt.
* Als er geen BZV5 beschikbaar is, maar wel een CZV, dan moet daaruit een afgeleide BZV-waarde worden berekend als invulwaarde voor TZV in Proteus.
* Bij afwezigheid van een CZV-waarde (fabrikant) kan een theoretische ThZV-waarde bepaald worden. De ThZV wordt vastgesteld door het theoretisch zuurstofverbruik (gram O2/ gram stof) te berekenen uit de oxidatiereactie van de stof. Ook ThZV moet worden omgerekend naar een afgeleid BZV-waarde als invulwaarde voor de TZV in Proteus.

In formulevorm:

**TZV = BZV5,**

**Of:**

**TZV = BZVafgeleid = Afbreekbaarheidsfactor x (CZV of ThZV).**

Voorbeeld voor het berekenen van ThZV

Een ThZV-waarde kan eenvoudig worden berekend uit de oxidatie reactie. Hier is als voorbeeld de stof ethanol gekozen (hoewel voor ethanol wel een BZV-getal gevonden kan worden).

De reactievergelijking vormt de basis: C2H5OH + 3 O2 🡪 2CO2 + 3H2O.

Hieruit volgt dat er 96 gram zuurstof nodig is om 46 g ethanol te oxideren. Het ThZV-getal volgt dan uit 96 g zuurstof / 46 g ethanol 🡺 2,08 g O2/g stof.

Voorbeeld afbreekbaarheidsfactor aan de hand van ethanol:

Voor ethanol is een BZV-waarde bekend, dus is er geen afbreekbaarheidsfactor nodig. Het BZV-getal voor ethanol ligt op basis van gegevens uit testonderzoek in de range van 0,93 – 1,67 g O2/g stof. De spreiding in de BZV-waarden zijn het gevolg van de testomstandigheden. Gemiddeld is de verhouding BZV/ThZV ≈ 1,3/2,08 = 0,625 (met een range van 0,45 – 0,82). BZV/ThZV is gelijk aan de afbreekbaarheidsfactor, en deze varieert dus van 0,45 tot 0,82.

**Categorieën voor afbreekbaarheid**

In Proteus is gekozen voor 4 categorieën voor de afbreekbaarheidsfactor. Zie tabel 1.

*Tabel 1: Afbreekbaarheidsfactoren*

|  |  |
| --- | --- |
| **Categorie** | **Afbreekbaarheidsfactor (BZV/ThZV of BZV/CZV)** |
| 1. Snel afbreekbare stoffen | 0,75 |
| 2. Gemakkelijk afbreekbare stoffen | 0,50 |
| 3. Niet gemakkelijk afbreekbare stoffen | 0,25 |
| 4. Slecht afbreekbare stoffen | 0,10 |

Legenda:

* Categorie 1:
	+ Een stof die voldoet aan de voorwaarden van RBT (ready biodegradability test volgens OECD 301 of OECD 310) valt in categorie 1.
	+ Wanneer gegevens over de afbreekbaarheidsfactor ontbreken, dient worst case een factor van 0,75 te worden gebruikt (categorie 1); het verdient overweging om in dergelijke gevallen de afbreekbaarheidsfactor alsnog te (laten) bepalen aan de hand van de verhouding tussen te meten BZV en CZV van de betrokken stof.
* Overige Categorieën:
	+ De stof voldoet niet aan de voorwaarden van RBT, maar breekt in een lager percentage af. Dit moet worden aangetoond aan de hand van testresultaten. Te denken valt aan resultaten uit een RBT waarbij niet aan afbraak binnen 10 dagen wordt voldaan, een Inherent test volgens OECD 302, een actief slib batch test volgens OECD 314 B of een actiefslib simulatietest volgens OECD303 A.

**Conclusies:**

1. De in Proteus 4 gevraagde TZV input moet worden beschouwd als een BZV5-waarde die of bekend is, of is afgeleid uit de CZV of de ThZV.
In formules:
**TZV=BZV5 of
TZV=BZVafgeleid.**
2. Voor de afgeleide BZV wordt uitgegaan van een door de fabrikant opgegeven CZV-waarde of een waarde voor het theoretisch zuurstofverbruik (ThZV). De afgeleide BZV volgt uit de formule:
**BZVafgeleid = (ThZV of CZV)\*afbreekbaarheidsfactor.**
3. De afbreekbaarheidsfactor bedraagt 0,75 voor stoffen die voldoen aan RBT.
4. Voor afbreekbare stoffen waarvan gegevens over de mate van afbreekbaarheid ontbreken (worst case benadering) wordt worst case 0,75 gehanteerd.
5. Als gegevens voor de afbreekbaarheidsfactor ontbreken, verdient het overweging de afbreekbaarheidsfactor alsnog te bepalen aan de hand van te meten BZV en CZV van de betrokken stof.
6. Indeling in een lagere afbreekbaarheidscategorie dient met testgegevens te worden onderbouwd.

**Stappenplan**

Bekijk of er van de desbetreffende stof een BZV5-waarde bekend is (fabrikant). Indien die aanwezig is gebruik de BZV5 voor het TZV-getal.

1. Indien de BZV niet bekend is, gebruik:
	1. de CZV indien die bekend is (fabrikant). Hieruit kan de afgeleide BZV bepaald woorden met behulp van de afbreekbaarheidsfactoren in Tabel 1.
	2. Indien de CZV ook niet bekend is, bepaal dan het theoretisch zuurstofverbruik van de desbetreffende stof (oxidatie met zuurstof). Hieruit kan de afgeleide BZV bepaald worden met behulp van de afbreekbaarheidsfactoren in Tabel 1.

*Opmerkingen:*

1. Wanneer geen/onvoldoende cijfers over de afbreekbaarheid van een stof aanwezig zijn, gebruik dan afbreekbaarheidsfactor 0,75 (categorie 1: snel afbreekbare stof), zodat een mogelijk zuurstofdepletie effect niet wordt onderschat.
2. Bij het optreden van verhoogde risico’s zou het BZV-getal van een stof alsnog analytisch moeten worden bepaald en opnieuw worden ingevoerd. Berekeningen en analyses dienen als bijlage bij de MRA te worden gevoegd.

# Bijlage 1: Toelichting Begrippen CZV, ThZV, BZV, TZV

CZV, BZV, ThZV en TZV onderscheiden zich als volgt:

**CZV**
Wordt bepaald met een nat-chemische analyse, waarbij de afbreekbare stof chemisch wordt geoxideerd. Stikstofoxidatie is daarbij uitgesloten, net als in de BZV-bepaling.

**BZV**

Geeft aan hoeveel zuurstof micro-organismen nodig hebben om al het organische materiaal dat in het water aanwezig is af te breken. Het is een maat voor het zuurstofverbruik als gevolg van biologisch afbreekbare componenten die in water aanwezig zijn.

Het is gebruikelijk om het BZV-getal na 5 dagen en bij 20 graden te bepalen om vooral de fractie goed afbreekbaar organische stoffen te bepalen.

* Voor de berekeningen in Proteus is **BZV5** het uitgangspunt voor de berekening van acute effecten van onvoorziene lozingen.
* Het is ook mogelijk om een BZV-getal na 28 dagen (**BZV28**, eveneens bij 20 graden) te bepalen. Hierbij wordt (vrijwel) de totale fractie afbreekbaar organisch materiaal in een monster bepaald. Voor de risicoberekeningen is zo’n BZV28-getal worst case, omdat de “acute” afbraak maatgevend is in de berekeningen. Het ligt voor de hand hieruit de BZV5-waarde van af te leiden.

De BZV-waarde van een stof is altijd lager dan de CZV- of ThZV-waarde van de stof, zeker wanneer de gebruikelijke BZV5-waarde wordt gebruikt. Het werkelijke zuurstofverbruik is lager door de biologische processen die optreden (o.a. groei van micro-organismen) en doordat de biologische afbreekbaarheid van verschillende stoffen hoog of laag kan zijn (stofeigenschappen). Een BZV-waarde die is bepaald over 28 dagen, benadert bij snel biologisch afbreekbare stoffen de CZV- en ThZV-waarde.

**ThZV**

Deze waarde wordt bepaald door de berekening van het theoretisch zuurstofverbruik (ook wel ThOD= Theoretical Oxygen Demand) bij de volledige oxidatie van een stof. Er wordt daarbij onderscheid gemaakt in oxidatie van de stof met of zonder omzetting van stikstof tot nitraat (stikstofoxidatie). Dit is van belang, omdat bij een onvoorziene lozing op oppervlaktewater er (vrijwel) geen omzetting tot nitraat plaatsvindt (te weinig nitrificerende bacteriën in oppervlaktewater aanwezig), terwijl er bij een onvoorziene lozing op een RWZI wel omzetting naar nitraat zal plaatsvinden. In het laatste geval is de zuurstofbehoefte van de oxidatiereactie een stuk groter. In Proteus 4.5. wordt met stikstofoxidatie (nog) geen rekening gehouden. Dit zal in een latere versie nog worden gecorrigeerd, waarbij deze notitie ook zal worden aangepast.

**TZV**

Deze waarde wordt ingevoerd in Proteus en is of de BZV5-waarde die bekend is van een stof of een berekende BZV-waarde uit de CZV- of ThZV-waarde gecorrigeerd voor biologische afbraak.

# Bijlage 2: Afbreekbaarheidsfactor

Stoffen worden als gemakkelijk biologisch afbreekbaar beschouwd wanneer wordt voldaan aan één van de in tabel 1 omschreven criteria.

*Tabel I:*

*Criteria voor gemakkelijk biologisch afbreekbare stoffen (RIZA, 1997)*

|  |  |
| --- | --- |
| Criterium | Omschrijving |
| A | Wanneer in de biodegradatiestudies van 28 dagen de volgende degradatieniveaus worden bereikt: • in op opgeloste organische koolstof gebaseerde testen: 70%; • in op zuurstofdepletie of kooldioxide-ontwikkeling gebaseerde testen: 60% van de theoretische maxima. Deze biodegradatieniveaus moeten worden bereikt binnen tien dagen na het begin van de degradatie, hetgeen wordt gesteld als het moment waarop 10% van de stof is afgebroken.  |
| B | In die gevallen waarin alleen gegevens over CZV en BZV beschikbaar zijn, indien het BZV5/CZV-quotiënt groter is dan 0,5.  |
| C | Als ander overtuigend wetenschappelijk bewijs beschikbaar is om aan te tonen dat de stof in het aquatisch milieu kan worden afgebroken (biotisch en/of abiotisch) tot meer dan 70% binnen een periode van 28 dagen. |

*NB. Deze criteria zijn van toepassing op organische stoffen*

Criterium A kan worden aangetoond uit de positieve uitkomst van een ready biodegradability test (

RBT), waarvoor geldt dat binnen 28 dagen meer dan 60% (of 70% voor sommige testen) moet zijn afgebroken. Na de initiatiefase moet dat in 10 dagen zijn bereikt. Criteria B en C biedt ruimte aan ander bewijsmateriaal uit testen.

In Tabel II zijn voorbeelden van afbreekbaarheidsfactoren en RBT testuitspraken (voor zover beschikbaar) voor een drietal stofgroepen te vinden:

1. Industriële oplosmiddelen
2. Voedingsmiddelen
3. Waterige oplossingen

*Tabel II : Afbreekbaarheidsfactor BZV/ThZV van enkele stofgroepen*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **1. Industriële oplosmiddelen** | **BZV / ThZV**  | **RBT?** |
| Benzeen | 2.16/3.08 =0.702 | Ja (100%, ECHA) |
| MIBK | 2.06/2.71 =0.76 | Ja (100%, ECHA) |
| MEK  | 1.92/2.44 =0.787 | Ja (100%, ECHA) |
| Fenol  | 1.68/2.38 =0.706 | Ja (100%, ECHA) |
| Isopropylalkohol  | 1.59/2.4 =0.66 | Ja (MSDS, CDH Fine chemical) |
| Ethanol  | 1.3/2.08 =0.63 | Ja (100%, ECHA) |
| Methanol | 0.76/1.0 =0.76 | Ja (100%, ECHA) |
| Formaldehyde  | 0.73/1.066 =0.684 | Ja (100%, ECHA) |
| **2. Voedingsmiddelen** | **BZV/CZV** |  |
| Suiker | 0.7/1.1 =0.64 | - |
| Eiwit | 0.7/1.4 =0.5 | - |
| Vet | 1.4/3.4 =0.41 | - |
| Melkproducten  | 0.15/0.32 =0.47 | - |
|  |  |  |
| **3. Waterige oplossingen** | **BZV/CZV** |  |
| Wei/ondermelk  | 0.03/0.06 =0.5 | - |
| Drijfmest  | 0.0049/0.01 =0.49 | - |
| Gier  | 0.003/0.006 =0.5 | - |
| Communaal afvalwater  | 0.0004/0.0008 =0.5 | - |

Uit tabellen I en II blijkt dat uit testgegevens (BZV) en de theoretische berekende ThZV (of een CZV-waarde) een afbreekbaarheidspercentage kan worden afgeleid. Maar lang niet altijd zijn daar eenvoudig gegevens over te vinden.

Bij de beschouwde stofgroep 1 (industriële oplosmiddelen) is het berekende hoge afbraakpercentage in overeenstemming met de positieve RBT uitslag. Bij de andere twee stofgroepen zijn geen RBT gegevens beschikbaar. De afbraakpercentages zijn voor een deel op basis van expert judgement.

Stoffen met een positieve RBT test breken snel af. Voor een generieke aanpak wordt aangenomen dat het afbraakpercentage hiervoor 75% van de CZV of ThZV bedraagt.

Voor huishoudelijk afvalwater is de CZV/BZV5 verhouding ongeveer 2. Huishoudelijk afvalwater is als gemakkelijk afbreekbaar op te vatten. De afbreekbaarheidsfactor voor gemakkelijk afbreekbare stoffen wordt op BZV/ThZV=0,5 worden gesteld.

Indeling in categorieën

Er wordt voor de risicoberekeningen in Proteus vanuit gegaan dat een stof kan worden ingedeeld in één van de vier categorieën:

1. snel afbreekbaar (75% afbraak)
2. gemakkelijk afbreekbaar (50% afbraak)
3. niet gemakkelijk afbreekbaar (25% afbraak)
4. slecht afbreekbaar (10% afbraak)

Op de ECHA site en in MSDS’-en staan de afbreekbaarheidspercentages of ranges daarvan gegeven. Wanneer het afbraakpercentage ontbreekt, is 75% de te hanteren als worst case schatting en wordt de stof ingedeeld in afbreekbaarheidscategorie 1 (snel afbreekbaar).

Voorbeeld:

De stof ethylbenzeen wordt als RBT aangeduid in ECHA en voldoet aan de definitie van ‘readily biodegradable’. Aanvullend is in de database aangegeven dat de afbraak in de CO2-test na 12 dagen 66% is. Categorie 1 met 75% afbraak is dan de te gebruiken afbreekbaarheidscategorie.

Vertalen testresultaten

RIVM heeft in Simpletreat 4.0 relaties gelegd tussen testresultaten en de te verwachten verwijdering van een stof bij lozing op een RWZI. Uitgangspunt is de 1e orde reactiekinetiek. Doel is om de belasting van het milieu door stoffen in kaart te brengen, rekening houdend met de mogelijke verwijdering op de RWZI.

De vertaling van testen naar afbreekbaarheid in Proteus is hier van afgeleid op basis van expert judgement. In Simpletreat onderkent men een aantal afbraakniveaus, gebaseerd op testresultaten.

Er zijn drie niveaus van testen: screeningtesten, actief slib batch testen en simulatietesten. Er is een logische prioriteitsvolgorde ten aanzien van voorrang van testresultaten: Simulatietest> actiefslib batch test>screeningtest

Screeningtesten

Over de vertaling van screeningstesten naar snelheid (aanbevolen in de TGD in 2003):

“The levels of biodegradability are “ready biodegradability” (OECD 301 series), with or without fulfilment of the 10-d time window (first order biodegradation rate constant 1 and 0.3 d-1, respectively) and “inherent biodegradability” (OECD 302 series), with or without fulfilling specific criteria (first-order biodegradation rate constant 0.1 and 0 d-1, respectively)”.

In tabel IIIa, staan de relaties tussen testresultaten en afbraakconstanten in Proteus weergegeven.

III A Screeningtest (aanname: 1e orde reactie, afbraak alleen in oplossing)

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Test | OECD TEST | Snelheidsconstante1e orde afbraakreactie (ln2 / t ½ ) | AfbreekbaarheidsfactorProteus |
| RBT, voldoet aan afbraak in 10 dagen | OECD 301/OECD 310 | 1 | 0,75 |
| RBT, voldoet niet aan afbraak in 10 dagen | OECD 301/OECD 310 | 0,3 | 0,50 |
| IBT, voldoet aan afbraak in 10 dagen | OECD 302 | 0,1 | 0,25 |
| IBT, voldoet niet aan afbraak in 10 dagen | OECD 302 | 0 | 0,1 |
| Niet afbreekbaar |  | 0 | 0 |

Actiefslib batch testen

Aanname: afbraak volgens 1e orde kinetiek betrokken op de concentratie in de slibfase.

III B Actiefslib batch test OECD 314 B (afbraak in oplossing en geadsorbeerd aan slib)

|  |  |
| --- | --- |
| Snelheidsconstante1e orde afbraakreactie (ln2 / t ½ ) | AfbreekbaarheidsfactorProteus |
| 1 | 0,75 |
| 0,3 | 0,50 |
| 0,1 | 0,25 |
| 0,03 | 0,1 |

Actiefslib simulatietest

III C Actiefslib simulatietest OECD 303 A (1e orde afbraak in oplossing)

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Verwijderingspercentage in OECD 303 A | Snelheidsconstante1e orde afbraakreactie | AfbreekbaarheidsfactorProteus |
| 95-100 | 3 | 0,75 |
| 90-95 | 1 | 0,75 |
| 75 | 0,3 | 0,50 |
| 50 | 0,1 | 0,25 |
| 25 | 0,03 | 0,1 |