



Beoordelen van milieu-informatie over producten/afvalwaters

Biodegradeerbaarheid

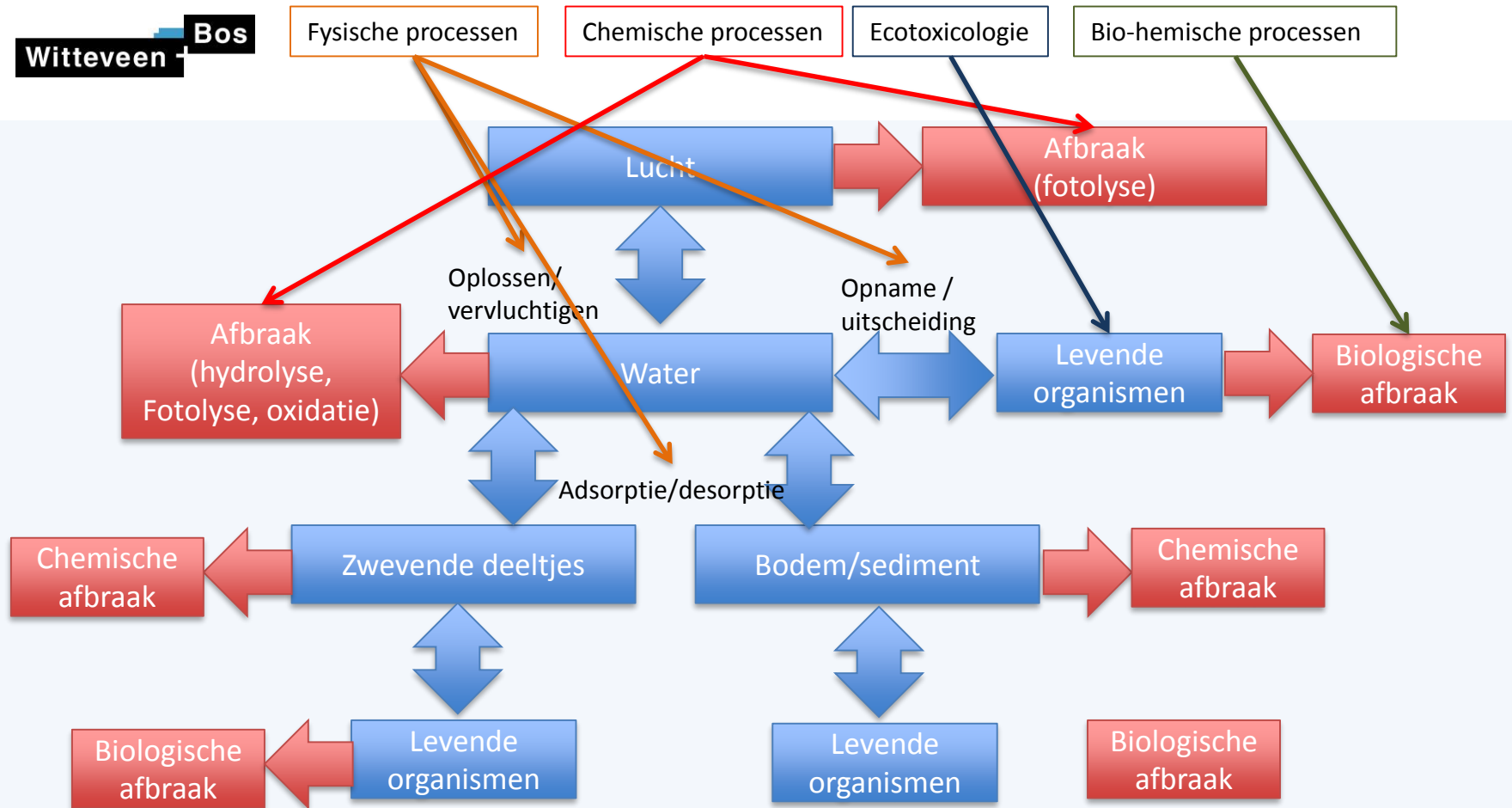
Doelstelling

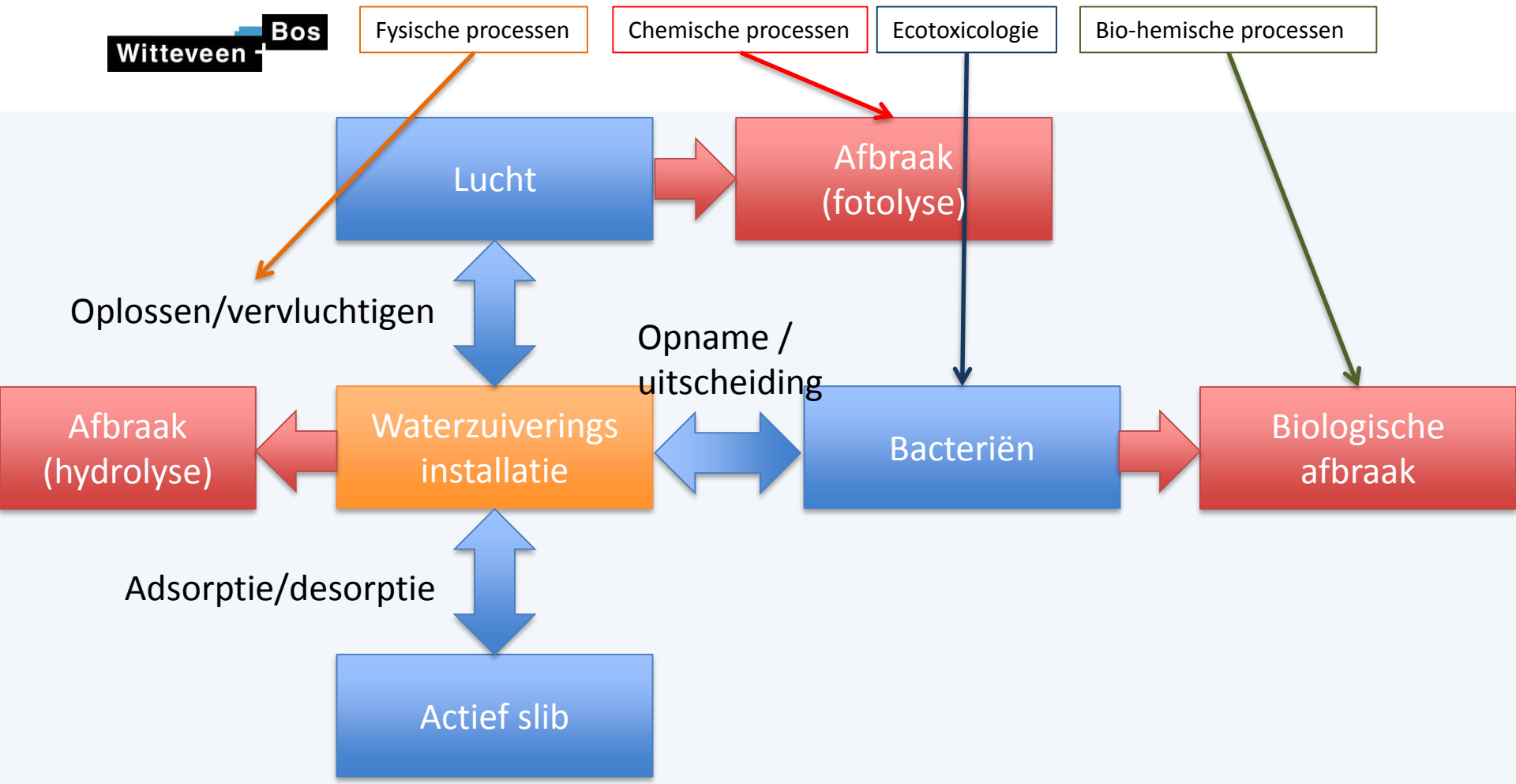
Hoe beoordeel je of een stof:

- milieuvriendelijk is
 - een impact heeft op een waterzuiveringsinstallatie
 - een impact heeft op het milieu
- Wordt niet behandeld: regelgeving rond producten

Impact van een stof in ecosysteem

- Afhankelijk van hoe stof zich verdeelt
- Welke reacties doorgaan
 - Fysisch
 - Chemisch
 - Biochemisch
 - Toxicologisch





Fysische factoren

Verdeling van water in stoffen:

- Oplosbaarheid
- Verdeling water/lucht (Henry constante)
- Verdeling water/biota
- Verdeling water/sediment

Chemische stabiliteit

Chemische reacties

- Hydrolyse
- Fotolyse
- Oxidatie

Ecotoxicologie

- Zie overige presentaties

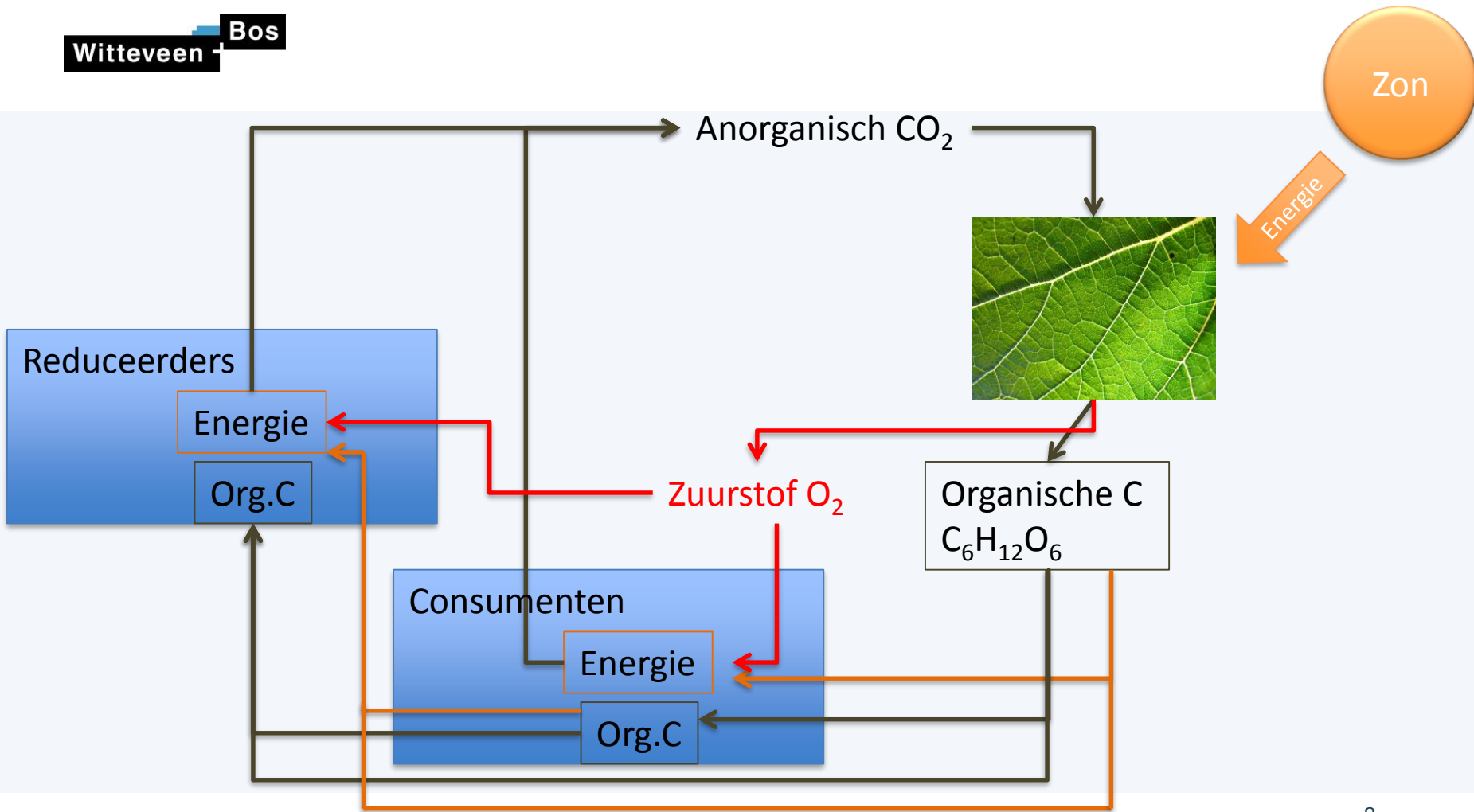
Biodegradeerbaarheid en koolstofcyclus

Levende organismen hebben twee essentiële behoeften:

- Energie
- Bouwstoffen: C, H, O, N, P, ...

Koolstofcyclus is essentieel voor beide punten

- Energiebevoorrading
- Koolstofvoorziening





Anorganisch CO₂



Biodegradeerbaarheid

Reduceerders

Energie

Org.C

Organische C
C₆H₁₂O₆

Zuurstof O₂

Consumenten

Energie

Org.C

Concept biodegradeerbaarheid

- Enkel bij organische substanties: zie C-cyclus
- Partiële biodegradatie: organische intermediairen (primaire biodegradeerbaarheid)
- Complete biodegradatie (ultiem biodegradeerbaar):
 - Aeroob: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - Anaeroob: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$
- Gemakkelijke (readily) of trage biodegradatie (inherent): tijd

Applicatie:

- BOD-meting
- Afvalwater behandeling
- Verwijdering van organische stoffen in het milieu

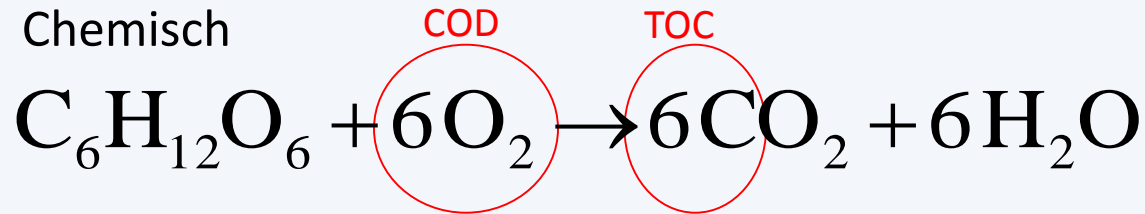
Parameters voor bepaling organische stoffen

CZV/COD – Chemische Zuurstof Vraag

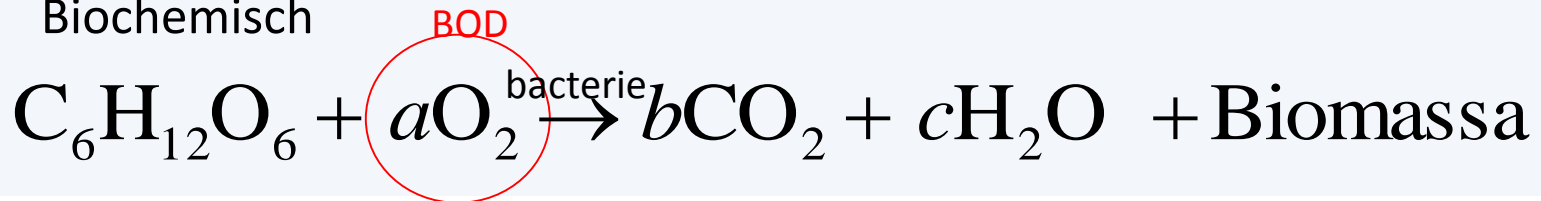
BZV/BOD – Biochemische Zuurstof Vraag

TOC – Totaal Organische Koolstof

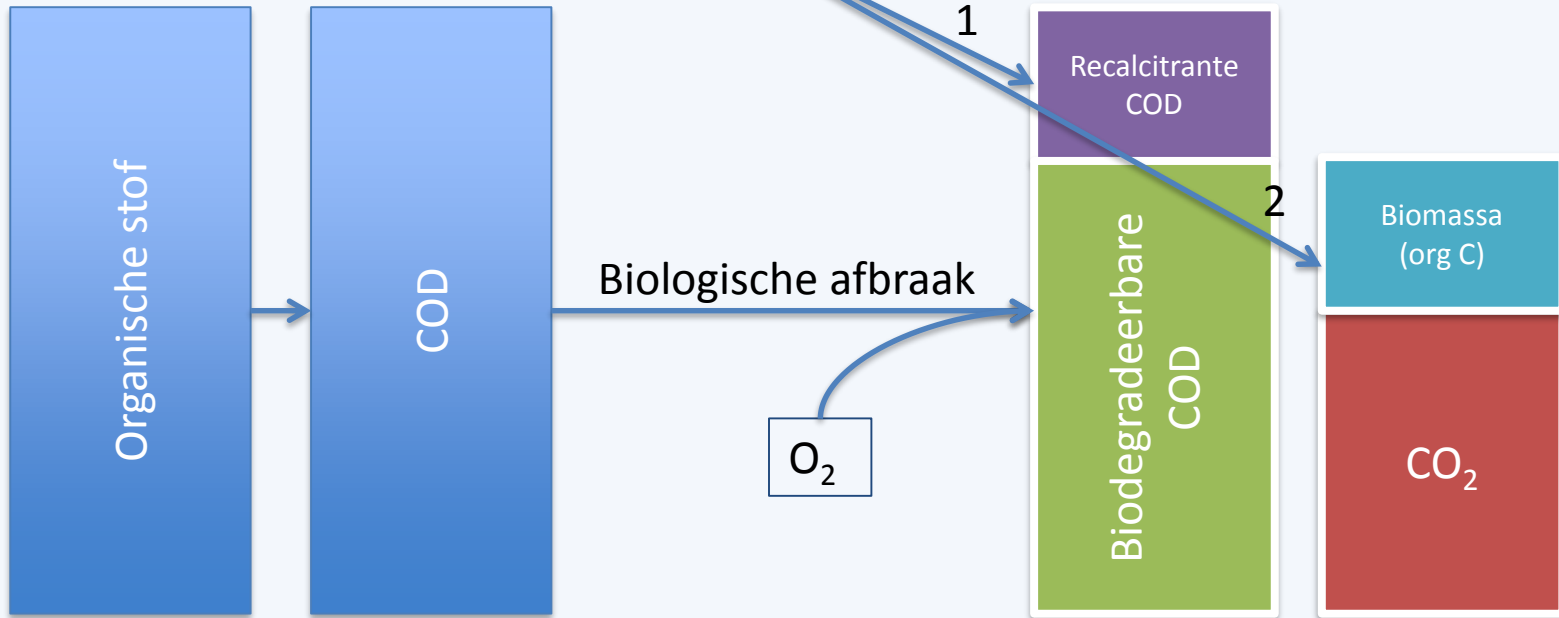
Chemisch



Biochemisch



Waarom is $BOD_5 < COD$?



Relatie COD - TOC

Compound $C_cH_hO_o$	c	h	o	gCOD/g $C_cH_hO_o$	gTOC/g $C_cH_hO_o$	gCOD/gTOC
Oxalic acid	2	2	4	0.18	0.27	0.67
Formic acid	1	2	2	0.35	0.26	1.33
Citric acid	6	8	7	0.75	0.38	2.00
Glucose	6	12	6	1.07	0.40	2.67
Lactic acid	3	6	3	1.07	0.40	2.67
Acetic acid	2	4	2	1.07	0.40	2.67
Glycerine	3	8	3	1.22	0.39	3.11
Phenol	6	6	1	2.38	0.77	3.11
Ethylene glycol	2	6	2	1.29	0.39	3.33
Benzene	6	6	0	3.08	0.92	3.33
Acetone	3	6	1	2.21	0.62	3.56
Palmitic acid	16	32	2	2.88	0.75	3.83
Cyclohexane	6	12	0	3.43	0.86	4.00
Ethylene	2	4	0	3.43	0.86	4.00
Ethanol	2	6	1	2.09	0.52	4.00
Methanol	1	4	1	1.50	0.38	4.00
Ethane	2	6	0	3.73	0.80	4.67
Methane	1	4	0	4.00	0.75	5.33

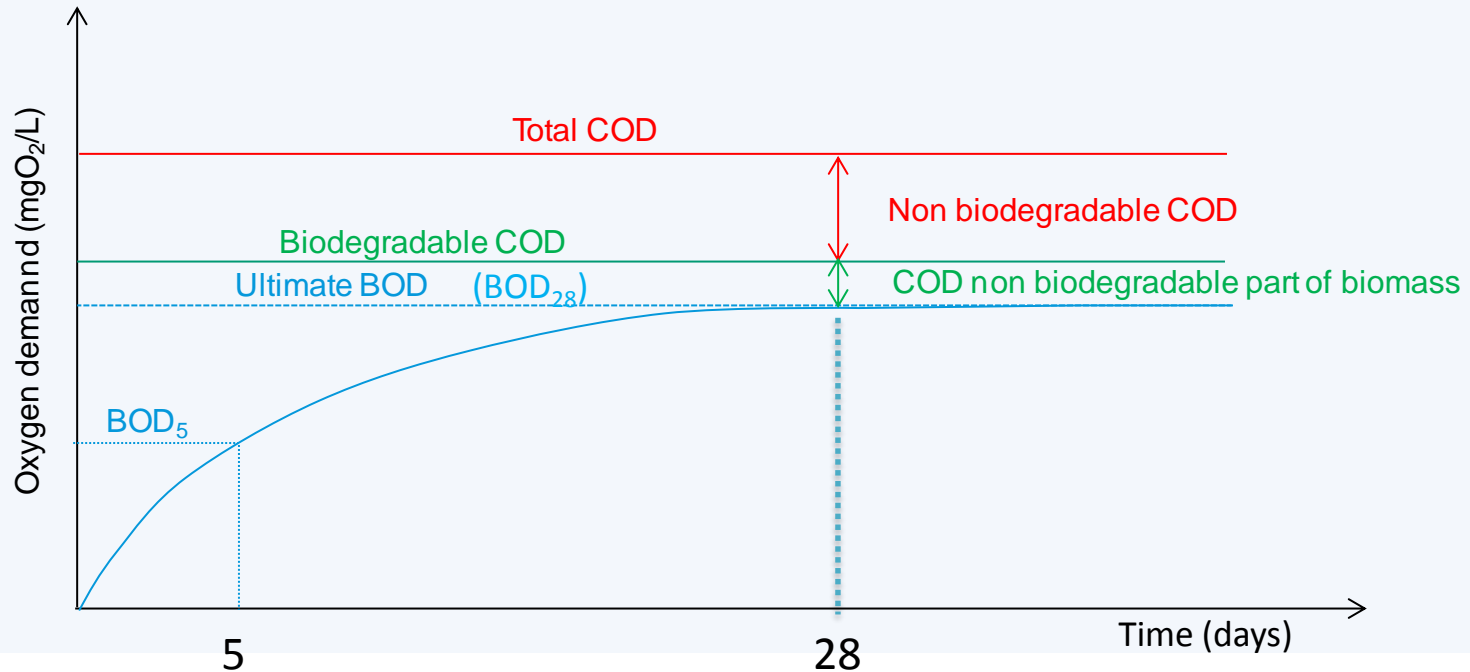
Source: van Haandel, A.C. & van der Lubbe, J.G.M.(2012). Handbook of Biological Wastewater Treatment. 2nd ed. London, IWA Publishing.

Relatie COD - BOD

Compound	gBOD ₅ /gCompound	BOD ₅ /COD
Acetic acid	0.62	0.58
Sodium acetate	0.33	0.42
Methyl alcohol	0.86	0.57
Ethyl alcohol	1.25	0.6
Glycerine	0.75	0.62
Formaldehyde	0.57	0.44
Acetone	0.89	0.4
glucose	0.8	0.75
Ethyl acetate	0.66	0.36
Phenol	0.76	0.74

Source: van Haandel, A.C. & van der Lubbe, J.G.M.(2012).
 Handbook of Biological Wastewater Treatment. 2nd ed.
 London, IWA Publishing.

BOD - biodegradeerbaarheid



Hoe beoordeel je biodegradeerbaarheid?

- Voorbeeld van een afvalwater
 - COD: 1000 mg/L
 - BOD₅: 550 mg/L
- Vraag is: welk is recalcitrant, welk deel groei, welk deel omgezet naar CO₂?
- Volledig biodegradeerbare stof (vb suiker): BOD₅ = ±65% van COD
- Omgekeerd: BOD₅/COD-verhouding is maat voor afbreekbaarheid

Hoe beoordeel je biodegradeerbaarheid?

- Richtwaarden voor behandelbaarheid in afvalwaterzuiveringssystemen:
 - Heel goede afbreekbaarheid: $BOD_5/COD > 50-60\%$
 - Normaal goede afbreekbaarheid verwacht: $BOD_5/COD > 40\%$
 - Indicaties voor slechte afbreekbaarheid: $BOD_5/COD < 40\%$
- Voorbeeld: goede afbreekbaarheid verondersteld

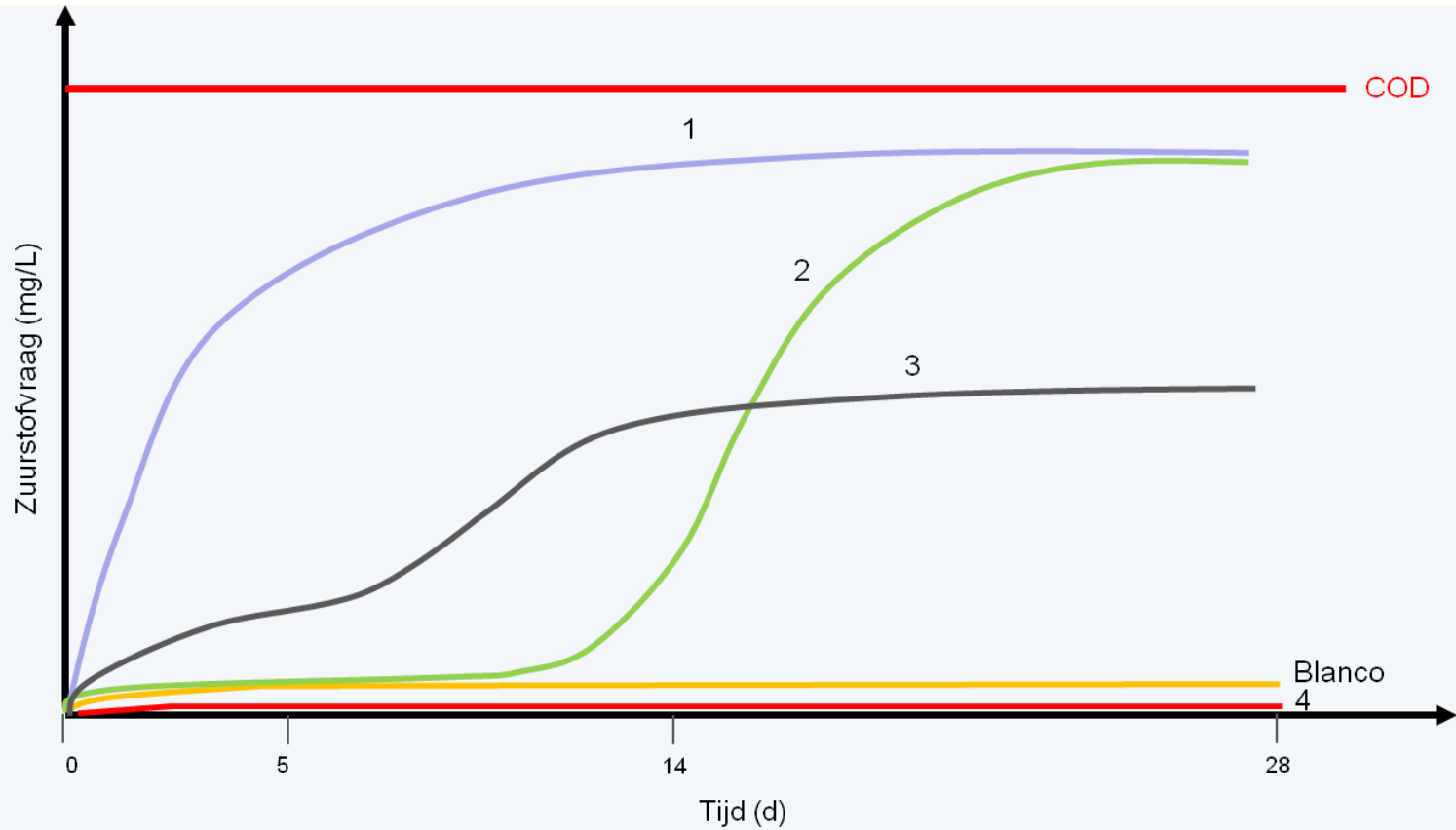
Voorbeeld stoffen

Stof	BOD ₅ (mg/g)	COD (mg/g)	BOD ₅ /COD	Beoordeling
1	20	488	0,04	Wellicht moeilijk afbreekbaar (mogelijk toxisch)
2	<5	136	0	
3	<5	400	0	
4	10	1275	0	
5	0	1066	0	
6	250	530	0,47	Wellicht vlot afbreekbaar

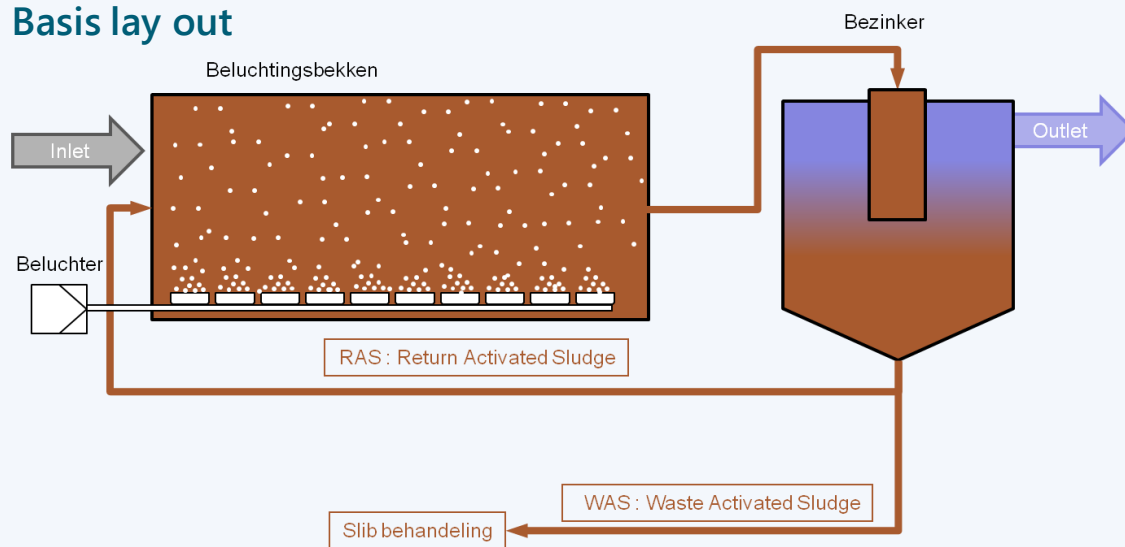
- Lage BOD₅/COD-verhouding → geen definitief besluit – verder onderzoek 28 d

Biodegradatietest over 28 dagen

- Groei is verwaarloosbaar: BOD benadert de biodegradeerbare COD
- Adaptatie van organismen aan de stof: zie voorbeelden volgende slide:
 - Hoe is de ultieme afbreekbaarheid van de stoffen 1 t.e.m. 4?
 - Voor welke BOD-curves is BOD5/COD een goede maat voor de afbreekbaarheid?
 - Wat is het besluit voor stof 4?



Wat is het meest relevant voor een biologische waterzuiveringsinstallatie? BOD₅ of BOD₂₈? (en waarom?)



Biodegradeerbaarheid versus bio-elimineerbaarheid

Biodegradatie: omzetten naar organische molecule naar CO₂ en water

Bio-elimineerbaarheid: verwijderen van een stof uit het milieucompartiment (water)

	Stof 1	Stof 2	Stof 3
BOD ₂₈	900	100	100
COD start test	1000	1000	1000
COD einde test	100	100	900
Conclusie	Biodegradeerbaar Bio-elimineerbaar	Niet biodegradeerbaar Bio-elimineerbaar	Niet biodegradeerbaar Niet bio-elimineerbaar

Specificaties voor textielsector: biodegradeerbaarheid – bio-elimineerbaarheid

[Art 5.41.1.5. §1. Het gebruik van milieugevaarlijke stoffen moet beperkt en zo mogelijk vermeden worden.

...

Stoffen worden beschouwd als totaal biodegradeerbaar indien zij voldoen aan volgende voorwaarden:

1° $\geq 70\%$ opgeloste organische koolstof (DOC) verwijdering in 28 dagen op basis van testen die de afbraak meten via reductie in opgeloste C (bv. OECD testen 301A, 301E);

2° $\geq 60\%$ degradatie in 28 dagen op basis van testen die de afbraak meten via O₂ consumptie of CO₂ productie (bv. OECD test 301B).

Stoffen worden beschouwd als bioëlimineerbaar indien zij voldoen aan volgende voorwaarden:

1° $\geq 70\%$ opgeloste organische koolstof (DOC) verwijdering in 28 dagen volgens OECD 302B

2° $\geq 80\%$ opgeloste organische koolstof (DOC) verwijdering in 7 dagen volgens OECD 302B met een geadapteerd inoculum.

Testen voor biodegradeerbaarheid / bio-elimineerbaarheid

Ready biodegradability (OECD 301-reeks):

- Test onder min of meer limiterende omstandigheden (aantal bacteriën, voeding, zuurstof)
- Positief resultaat: stof is goed afbreekbaar:
 - 70% DOC (dissolved organic carbon)
 - 60% ThCO₂ (theoretische CO₂-productie)
 - 60% ThOD (theoretical oxygen demand)
- Negatief resultaat: verder onderzoek nodig

Testen voor biodegradeerbaarheid / bio-elimineerbaarheid

Inherent biodegradability (OECD 302-reeks):

- Test onder geoptimaliseerde omstandigheden (aantal bacteriën, voeding, zuurstof)
- Positief resultaat: stof is biodegradeerbaar (bio-elimineerbaar)
- Negatief resultaat: stof is niet biodegradeerbaar (bio-elimineerbaar)

Simulatietesten (OECD 303-reeks)

- Langdurige testen (weken)
- Simuleren gedrag in biologische zuivering of ander compartiment (rivier, zee, ...)

Type testopstellingen

Blanco-opstelling: verdunningsmedium + slib

- evalueert gemeten effect (zuurstofverbruik, rest DOC) van entslib op zich
- gebruikt voor correctie van testresultaat

Test-opstelling: verdunningsmedium + te onderzoeken stof + slib

- evalueert biodegradatie/bio-eliminatie van te onderzoeken stof

Activiteit-opstelling: verdunningsmedium + referentiestof + slib

- evalueert of het gebruikte entslib actief is

Inhibitie-opstelling: verdunningsmedium + te onderzoeken stof + referentiestof + slib

- evalueert of te onderzoeken stof niet inhiberend werkt op de activiteit van het slib

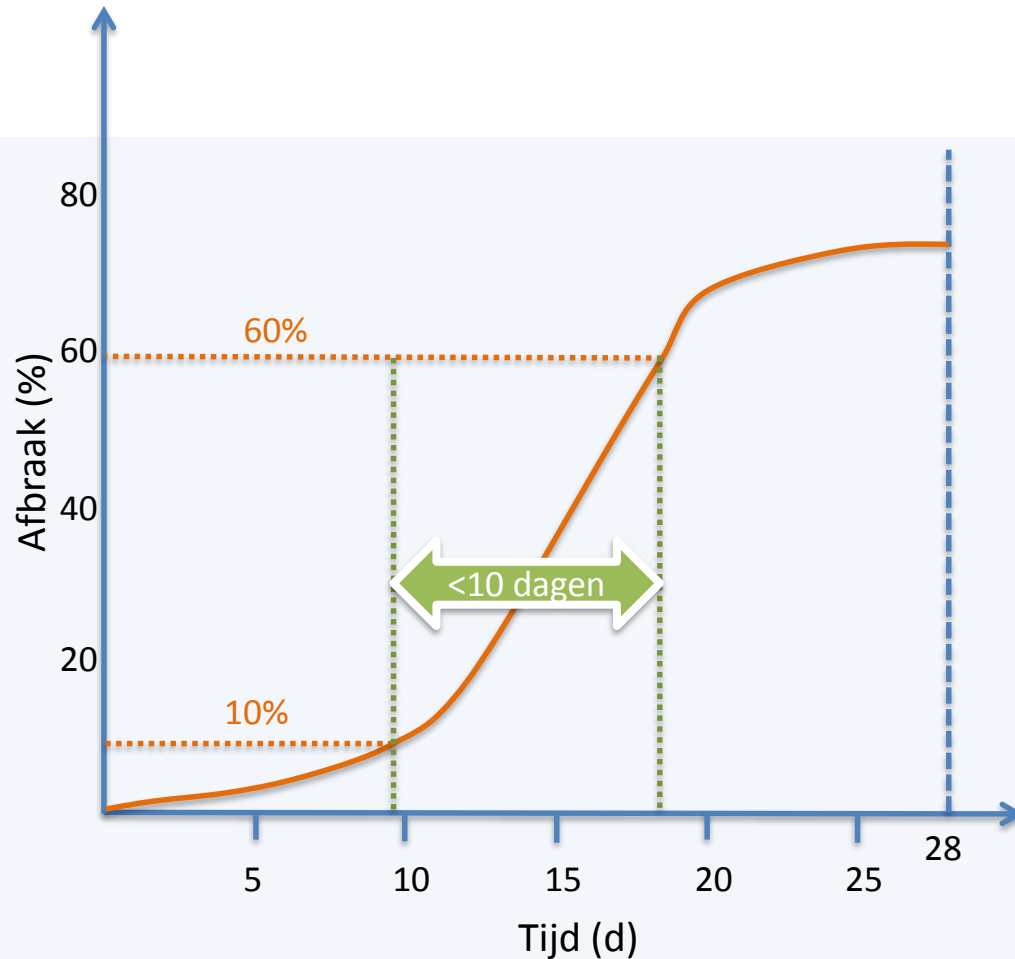
Niet biologische eliminatie: verdunningsmedium + te onderzoeken stof

- evalueert andere dan biologische verwijdering van de te onderzoeken stof (vervluchtiging, adsorptie aan wanden, fotolyse, ...)

Voorbeeld stof 6

Testmethode: OECD 301F

- test voor snelle afbreekbaarheid
- BOD-meting over 28 dagen
- Beoordeling: zuurstofopname versus theoretische zuurstofvraag of COD
- Resultaten test:
- mineralisatie 75% (criterium OECD 301F: minimaal 60%)
- >60% binnen 10 dagen (70% DOC)
- rest verondersteld in biomassa



OECD 302B : Zahn Wellentest over 28 dagen

- Test die goed aansluit bij wat realiseerbaar is in een waterzuiveringsinstallatie wat betreft te behalen effluentkwaliteit (niet wat betreft procesparameters)
 - Eénmalige voeding van testsubstantie aan actief slibreactor.
 - Beluchting gedurende 28 dagen
 - Bij gecontroleerde temperatuur
- Beoordeling
 - COD (opgelost) of DOC (dissolved organic carbon): totale verwijdering (adsorptie + mineralisatie = bio-eliminatie)
 - CO₂-productie (mineralisatie = biodegradatie)
- >70 % verwijdering wordt beschouwd als inherent, ultimate biodegradable



OECD 302B voorbeelden

Stoffen 1-4 (op basis van BOD₅/COD: niet afbreekbaar en mogelijk toxisch)

Stof 1 : 25% mineralisatie en 94% verwijdering: slecht biodegradeerbaar maar goede adsorptie aan slib.

Stof 2: 32% mineralisatie en 32% verwijdering: slecht biodegradeerbaar en niet adsorbeerbaar aan slib.

Stof 3: 0% biodegradeerbaar en 73% verwijdering: niet afbreekbaar, relatief goed verwijderbaar door sorptie aan het slib.

Stof 4: 90% verwijdering (biodegradatie niet bekend): goede verwijdering

Verkorte Zahn-Wellenstest (WAC-methode V/B/005) voor afvalwaters

Doelstelling: afvalwater biologisch behandelen vooraleer toxiciteit ingeschat wordt. Dit is het simuleren van een biologische behandeling om toxiciteit van een effluent te kunnen beoordelen.

Beperking:

- 1) Adaptatiefase vervalt – veel minder representatief voor reële situatie
- 2) Geconcentreerde afvalwaters worden zeer sterk verdund: in deze gevallen is eigenlijk een heel lange simulatietest nodig

Simulatietesten

Actief slib simulatietest

- Gestandaardiseerde methode (OECD303)
- Gedrag in een waterzuivering
(verwijdering, impact op nitrificatie, ...)
- Betere testen mogelijk op pilotschaal



www.witteveenbos.com

ir. Hugo Desmet
groepsleider industriewater
Witteveen+Bos Belgium N.V.
Posthoflei 5-1
2600 Berchem-Antwerpen
hugo.desmet@witteveenbos.com
+32 (0)3 286 75 04
+32 (0)479 56 59 53