

Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding
Wageningen

NN31545.1263

**BIBLIOTHEEK
STARINGGEBOUW**

VERSPREIDING VAN METHYLBROMIDE DOOR DIFFUSIE

IN DE BODEMGASFASE

dr. J. Hoeks

BIBLIOTHEEK DE HAAFF

Droevendaalsesteeg 3a
Postbus 241
6700 AE Wageningen

Nota's van het Instituut zijn in principe interne communicatie-middelen, dus geen officiële publikaties.

Hun inhoud varieert sterk en kan zowel betrekking hebben op een eenvoudige weergave van cijferreeksen, als op een concluderende discussie van onderzoeksresultaten. In de meeste gevallen zullen de conclusies echter van voorlopige aard zijn omdat het onderzoek nog niet is afgesloten.

Bepaalde nota's komen niet voor verspreiding buiten het Instituut in aanmerking

1790303

16 FEB. 1998



0000 0941 3150

I N H O U D

	Blz.
1. INLEIDING	1
2. THEORETISCHE ASPECTEN VAN HET REKENMODEL	2
2.1. De basisvergelijkingen	2
2.2. Diffusiecoëfficiënt	3
2.3. Absorptie in water	3
2.4. Adsorptie aan organische stof	4
2.5. Afbraak	4
2.6. Numerieke benadering	5
3. INVOERGEGEVENS	7
4. RESULTATEN VAN DE BEREKENING	10
4.1. Effect van het vochtgehalte	10
4.2. Effect van het organische stofgehalte	11
4.3. Effect van de temperatuur	12
5. CONCLUSIES	13
6. LITERATUUR	14

1. INLEIDING

Sinds de constatering in december 1980, dat methylobromide aanwezig was in leidingwater afkomstig uit leidingen onder kassen in het Westland, is het gebruik van dit grondontsmettingsmiddel verboden. Bij de daarna in werking getreden ontheffingsprocedure bleek de zijdelingse verplaatsing van methylobromide met het oog op buiten de kassen gelegen drinkwaterleidingen een belangrijk gegeven te zijn.

Het eerder uitgevoerde onderzoek door DAELEMANS (1978) heeft voldoende gegevens opgeleverd om met numerieke modellen dit zijdelingse transport te berekenen. Een model voor twee-dimensionale horizontale verspreiding van zuurstof onder wegdekken (HOEKS, 1972) werd bruikbaar geacht, om hiermee na aanpassing de verspreiding van methylobromide door diffusie te berekenen.

2. THEORETISCHE ASPECTEN VAN HET REKENMODEL

2.1. De basisvergelijkingen

Voor het transport van methylbromide in de gasfase van de bodem, dat wil zeggen in de onverzadigde zone boven het grondwater, is aangenomen dat het transport twee-dimensionaal is (horizontaal en vertikaal) en alleen middels diffusie plaats vindt. De diffusieflux kan dan volgens FICK worden beschreven met:

$$F = - D_s \left(\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial y} \right) \quad (1)$$

waarin: F = diffusieflux per oppervlakte-eenheid ($\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{dag}^{-1}$)

D_s = diffusiecoëfficiënt van methylbromide in de bodem
($\text{cm}^2 \cdot \text{dag}^{-1}$)

C_g = concentratie in de bodemgasfase ($\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)

x = x-coördinaat (cm)

y = y-coördinaat (cm)

Methylbromide is in de bodem betrokken bij verschillende interactieprocessen. Het lost zeer goed op in water, het wordt geadsorbeerd aan vaste bodembestanddelen, met name organische stof en het wordt afgebroken in de waterfase en aan de organische stof, waarbij als afbraakprodukt bromide overblijft. De CH_3^+ -groep van het methylbromide (CH_3Br) wordt daarbij gekoppeld aan een OH^- -ion (in de waterfase) onder vorming van methanol of aan een organische stof molecuul (methylering van organische stof).

In de continuïteitsvergelijking worden deze processen als volgt geformuleerd:

$$e_g \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial q_w}{\partial t} + \frac{\partial q_{om}}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_s \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - \alpha \quad (2)$$

waarin: e_g = gasgevuld poriënvolume ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$)

q_w = de in het bodemvocht opgeloste hoeveelheid ($\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)

q_{om} = de aan de organische stof geadsorbeerde hoeveelheid
($\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)

α = afbraaksnelheid ($\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{dag}^{-1}$)

t = tijd (dagen)

2.2. D i f f u s i e c o e f f i c i e n t

De diffusiecoëfficiënt D_s is afhankelijk van het vochtgehalte en de structuur van de bodem. Voor niet te natte zandige gronden kan gebruik worden gemaakt van de volgende formule (vgl. CALL (1957) en SLATTERY and BIRD (1958), zie hiervoor blz. 16/17, HOEKS, 1972):

$$D_s = 0.66 D_o (\epsilon_g - 0.1) \left(\frac{T}{T_o}\right)^{1.823} \quad (3)$$

waarin: D_o = diffusiecoëfficiënt van methylbromide bij een temperatuur van T_o °K

T = absolute temperatuur (°K)

T_o = referentie temperatuur (°K)

In het rekenmodel is de referentietemperatuur $T_o = 273$ °K en de bijbehorende diffusiecoëfficiënt bedraagt $6860 \text{ cm}^2 \cdot \text{dag}^{-1}$.

2.3. A b s o r p t i e i n w a t e r

Voor het oplossen van methylbromide in het bodenwater is een momentane evenwichtsinstelling aangenomen. In dat geval is het oplossen geheel te vergelijken met een adsorptieproces met momentane evenwichtsinstelling.

De opgeloste hoeveelheid q_w per volume-eenheid bodem kan als volgt worden beschreven:

$$q_w = \epsilon_w C_w = \epsilon_w R_{l/g} C_g \quad (4)$$

waarin: ϵ_w = watergevuld poriënvolume ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$)

C_w = concentratie in de waterfase ($\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)

$R_{l/g}$ = verdelingscoëfficiënt, d.i. de verhouding tussen de concentratie in de waterfase en die in de gasfase ($\mu\text{mol per cm}^3$ waterfase/ $\mu\text{mol per cm}^3$ gasfase)

Dit betekent dat de tweede term uit de continuïteitsvergelijking (2) kan worden herschreven als:

$$\frac{\partial q_w}{\partial t} = k_1 \frac{\partial C}{\partial t} \quad \text{waarin:} \quad k_1 = \epsilon_w R_{\ell/g} \quad (5)$$

2.4. Adsorptie aan organische stof

Voor de adsorptie aan organische stof is eveneens een momentane evenwichtsinstelling verondersteld en een lineaire relatie met de concentratie in de gasfase.

De geadsorbeerde hoeveelheid q_{om} per volume-eenheid bodem kan dan als volgt worden beschreven:

$$q_{om} = \rho_v H C_{om} = \rho_v H R_{om/g} C_g \quad (6)$$

waarin: ρ_v = droog volumegewicht van de grond (g.cm^{-3})
 H = organische stofgehalte van de grond (g.g^{-1})
 $R_{om/g}$ = verdelingscoëfficiënt, d.i. de verhouding tussen de concentratie aan de organische stof en die in de gasfase ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$) (μmol per gram organische stof/ μmol per cm^3 gasfase)
 C_{om} = concentratie aan de organische stof ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)

De derde term in de continuïteitsvergelijking (2) kan dus worden herschreven als:

$$\frac{\partial q_{om}}{\partial t} = k_2 \frac{\partial C}{\partial t} \quad \text{met} \quad k_2 = \rho_v H R_{om/g} \quad (7)$$

2.5. Afbraak

De afbraakterm α is in feite opgebouwd uit drie termen, namelijk de afbraak in de gasfase (α_g), afbraak in de waterfase (α_w) en afbraak aan de organische stof (α_{om}). De afbraak in de gasfase wordt verondersteld verwaarloosbaar klein te zijn, zodat:

$$\alpha = \alpha_w + \alpha_{om} \quad (8)$$

Aangenomen dat het afbraakproces volgens een eerst-orde-reactie verloopt, dan kunnen α_w en α_{om} als volgt worden beschreven:

$$\alpha_w = \epsilon_w k_w C_w = \epsilon_w k_w R_{l/g} C_g$$

$$\alpha_{om} = \rho_v H k_{om} C_{om} = \rho_v H k_{om} R_{om/g} C_g$$
(9)

waarin: k_w = afbraakcoëfficiënt in de waterfase (dag⁻¹)
 k_{om} = afbraakcoëfficiënt aan de organische stof (dag⁻¹)

Vergelijking (8) kan nu worden herschreven als:

$$\alpha = (\lambda_w + \lambda_{om}) C_g \quad \text{waarin: } \lambda_w = \epsilon_w k_w R_{l/g}$$

$$\lambda_{om} = \rho_v H k_{om} R_{om/g}$$
(10)

2.6. Numerieke benadering

De continuïteitsvergelijking (2) kan nu met behulp van de vergelijkingen (5), (7) en (10) worden geschreven als:

$$\frac{\partial C_g}{\partial t} = \frac{D_s}{A} \frac{\partial^2 C_g}{\partial x^2} + \frac{D_s}{A} \frac{\partial^2 C_g}{\partial y^2} - \frac{(\lambda_w + \lambda_{om})}{A} C_g$$

waarin: (10)

$$A = \epsilon_g + k_1 + k_2$$

Deze differentiaalvergelijking kan worden benaderd met een eindige differentievergelijking, waarbij de concentratie expliciet wordt gevonden als:

$$C_{i,j,k+1} = C_{i,j,k} + \frac{D_s \Delta t}{A \Delta x^2} (C_{i+1,j,k} - 2 C_{i,j,k} + C_{i-1,j,k})$$

$$+ \frac{D_s \Delta t}{A \Delta y^2} (C_{i,j+1,k} - 2 C_{i,j,k} + C_{i,j-1,k})$$

$$- \frac{(\lambda_w + \lambda_{om}) \Delta t}{A} C_{i,j,k}$$
(12)

waarin $C_{i,j,k}$ de concentratie in de gasfase is op plaats $x = i\Delta x$,
 $y = j\Delta y$ op tijdstip $t = k\Delta t$.

De grootte van de tijdstap Δt is afhankelijk van de afstandsstep
in de x- en y-richting ($\Delta x = \Delta y$) en moet voldoen aan het volgende
stabiliteitscriterium:

$$\Delta t < a \frac{A \Delta x^2}{2 D_s} \quad (13)$$

waarbij $a = 0.50$ is. Voor de berekening van Δt is $a = 0.45$ gekozen.

3. INVOERGEGEVENS

De gegevens voor de berekening zijn ontleend aan DAELEMANS (1978). De waarden voor de verdelingscoëfficiënten $R_{l/g}$ en $R_{om/g}$ zijn temperatuur-afhankelijk, zoals blijkt uit tabel 1. De verdelingscoëfficiënt $R_{om/g}$ is bovendien in geringe mate afhankelijk van de grondsoort (hangt samen met de aard van de organische stof).

Tabel 1. De verdelingscoëfficiënten $R_{l/g}$ en $R_{om/g}$ als functie van temperatuur en grondsoort (ontleend aan DAELEMANS, 1978)

Grondsoort	Temperatuur (°C)	$R_{l/g}^*$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$)	$R_{om/g}^{**}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
Lichte zavel	7	7.74	21
	10	6.38	18.37
	17	4.50	-
	20	4.10	10.00
	25	3.41	-
	30	-	4.1
Zware zavel	20	4.10	10.09
Venige zandige leem	20	4.10	9.50

*onafhankelijk van grondsoort

**alleen afhankelijk van grondsoort als de aard van de organische stof sterk verschilt

Voor de berekening zijn de waarden, zoals deze gelden voor een lichte zavelgrond, gekozen en wel voor twee temperaturen (10°C en 20°C).

De afbraakcoëfficiënten zijn uiteraard ook temperatuur-afhankelijk (tabel 2). Ook hier is gebruik gemaakt van de waarden voor een lichte zavelgrond bij 10°C en 20°C.

De geometrie van het systeem en de ligging van de rasterpunten voor de numerieke berekening is aangegeven in fig. 1. De onderlinge afstand tussen de rasterpunten bedraagt 20 cm ($\Delta x = \Delta y = 20$ cm). Bij de berekening wordt verder aangenomen dat het bodemprofiel homogeen is met een uniform vochtgehalte. Dit betekent dat variaties in organische

Tabel 2. De afbraakcoëfficiënten k_w en k_{om} als functie van temperatuur en grondsoort (ontleend aan DAELEMANS, 1978)

Grondsoort	Vochtgehalte (gew. %)	Temperatuur (°C)	k_w (dag ⁻¹)	k_{om} (dag ⁻¹)
Lichte zavel	22.1	10	0.069	0.036
		20	0.195	0.103
		30	1.180	0.302
Zware zavel	34.2	20	0.150	0.115
Venige zandige leem	72.6	20	0.147	0.121

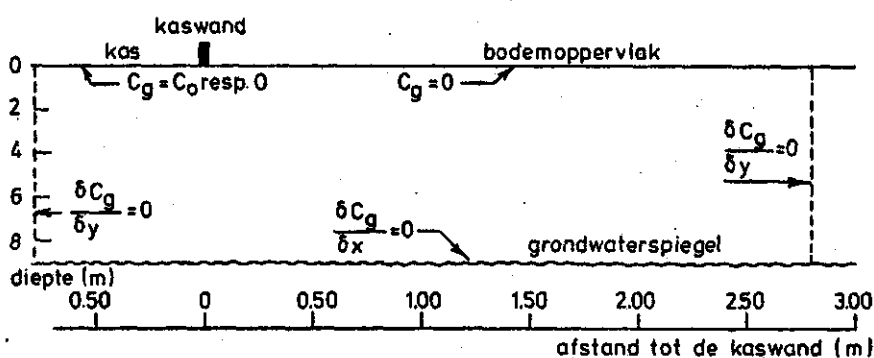


Fig. 1. Geometrie van het beschouwde bodemsysteem en de gebruikte randvoorwaarden

stofgehalte en vochtgehalte met de diepte worden verwaarloosd.

De randvoorwaarden voor de berekening zijn:

- aan het bodemoppervlak in de kas is een constante concentratie verondersteld van $1000 \mu\text{mol.l}^{-1}$ ($= 95\ 000 \mu\text{g.l}^{-1}$) gedurende een vijfdagse behandelingsperiode;
- na de behandelingsperiode is de concentratie aan het bodemoppervlak in de kas op nul gesteld (plastic bodemafdekking is verwijderd, kas wordt geventileerd);
- de concentratie aan het bodemoppervlak buiten de kas is op nul gesteld;
- de grondwaterspiegel bevindt zich op 90 cm minus maaiveld en is beschouwd als een ondoorlatende laag;

- ver van de kaswand, zowel binnen als buiten de kas, is horizontaal transport verwaarloosd (binnen de kas is deze grens op 0.80 m gekozen, buiten de kas op 2.80 m).

Met name de grenzen van het systeem (laatste voorwaarde) kunnen, afhankelijk van de omstandigheden, ruimer worden gekozen.

De hoeveelheid methylbromide, die op deze wijze in het bodemprofiel dringt, wordt bij dit model niet berekend. Deze hoeveelheid kan echter aan de hand van de berekende concentratiegradiënten in de toplaag binnen de kas worden geschat. Gedurende de vijfdaagse behandeling blijkt dan 650-1000 $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}$ in de bodem te dringen (d.i. 60-95 g CH_3Br per m^2). De hoeveelheid is afhankelijk van het vochtgehalte en organische stofgehalte van de bodem en van de temperatuur. De hoogste waarden worden gevonden voor relatief droge gronden met een hoog organische stofgehalte.

In de praktijk wordt ca. 1000 $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}$ gedoseerd, waarbij een belangrijk deel ontsnapt via het plastic waarmee de bodem wordt afgedekt. Het is dan ook waarschijnlijk, dat de hier gegeven dosering hoger uitvalt dan in de praktijk.

4. RESULTATEN VAN DE BEREKENING

4.1. Effect van het vochtgehalte

Het vochtgehalte van de grond heeft invloed op de diffusiecoëfficiënt en op het absorberend vermogen van de grond, omdat methylbromide zeer goed oplost in water. Bij toenemend vochtgehalte blijkt het methylbromide zich minder ver buiten de kas te verspreiden (zie fig. 2). Vooral in het winterseizoen, als de grond buiten de kassen nogal vochtig is, kan dit een belangrijke barrière vormen voor het zijdelingse transport van methylbromide.

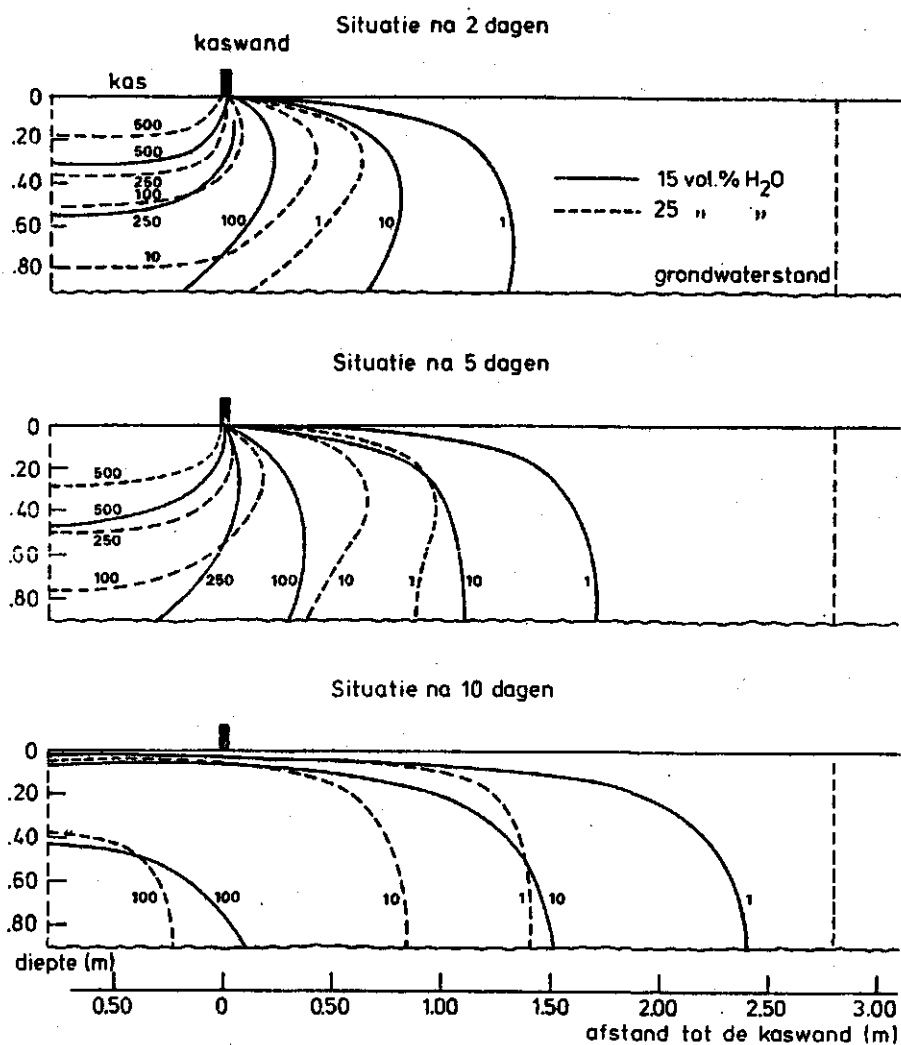


Fig. 2. Het effect van het vochtgehalte op de verspreiding van methylbromide in een zandige zavelgrond met 2% organische stof tijdens en na de vijfdaagse behandeling (temperatuur 10°C, concentraties in $\mu\text{mol.l}^{-1}$)

Uit fig. 2 blijkt, dat hoewel direct na de behandeling de concentratie in de bodem weer afneemt, het methylbromide zich in deze periode nog wel verder zijdelings verplaatst. De maximale verbreiding wordt na circa 10 dagen, dit is 5 dagen na het beëindigen van de behandeling, bereikt.

4.2. Effect van het organische stofgehalte

Methylbromide wordt geadsorbeerd aan organische stof. Een hoger organische stofgehalte leidt dan ook tot een trager transport en de zijdelingse verplaatsing van methylbromide is dan ook geringer. Dit wordt geïllustreerd in fig. 3.

Vooraf in veengronden en venige kleigronden zal de zijdelingse verplaatsing van methylbromide daardoor beperkt blijven. Uit de in fig. 3 weergegeven situatie na 10 dagen blijkt, dat de vastlegging aan organische stof tot gevolg heeft dat het iets langer duurt voor alle methylbromide uit de grond is verdwenen.

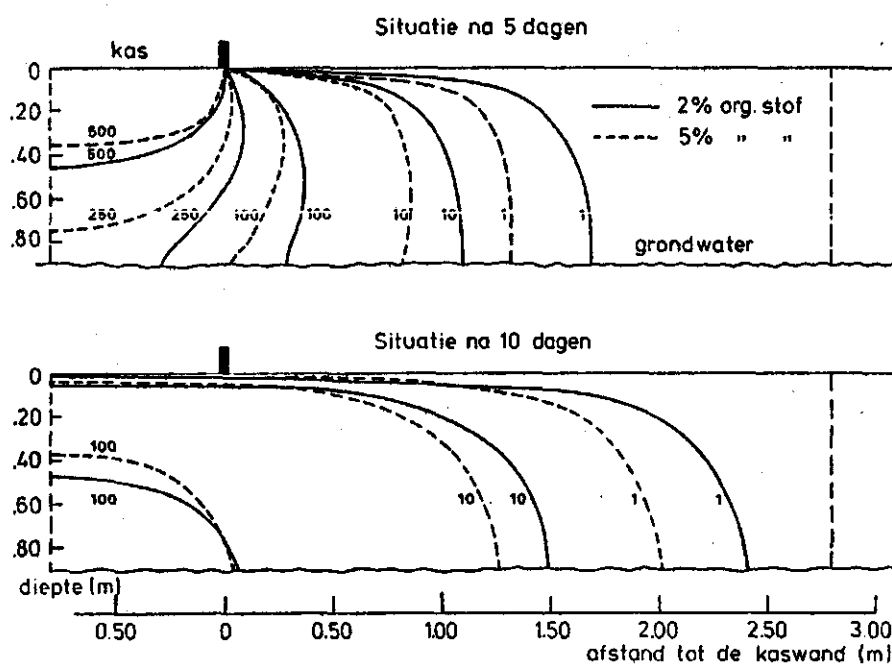


Fig. 3. Het effect van het organische stofgehalte op de verspreiding van methylbromide in een zandige zavelgrond (15 vol.% vocht, 10°C), direct na en 5 dagen na de behandeling (concentraties in $\mu\text{mol.l}^{-1}$)

4.3. Effect van de temperatuur

Verhoging van de temperatuur heeft tot gevolg dat het methylbromide zich horizontaal over een grote afstand verplaatst (fig. 4). Dit wordt vooral veroorzaakt door de geringere vastleggingscapaciteit wegens verminderde oplosbaarheid in water en verminderde adsorptie aan de organische stof. In mindere mate zal ook de iets grotere diffusiecoëfficiënt hieraan bijdragen.

De afbraak van methylbromide is eveneens temperatuur-afhankelijk. De toegenomen afbraak bij hogere temperatuur is merkbaar aan het feit, dat het methylbromide na de behandeling sneller uit de grond verdwijnt.

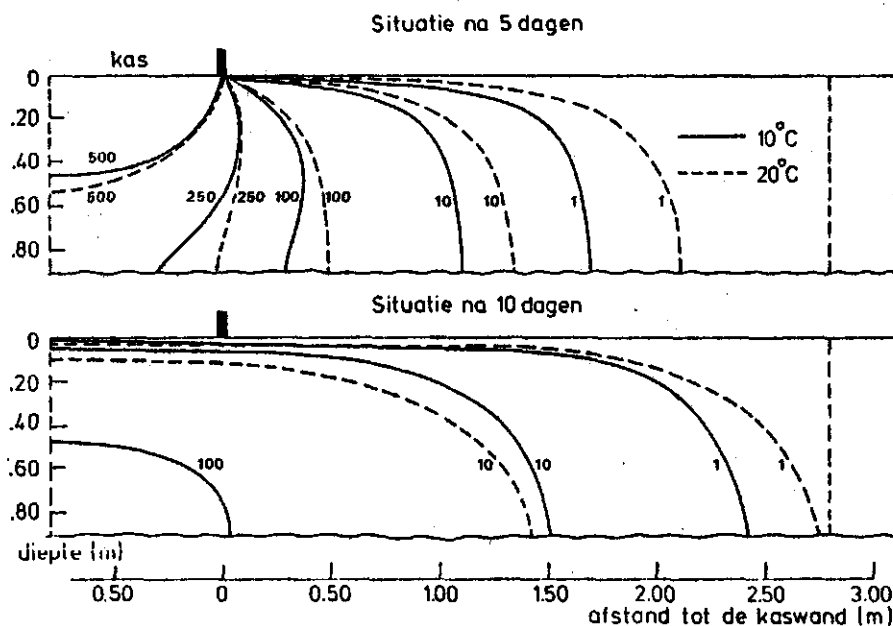


Fig. 4. Het effect van de temperatuur op de verspreiding van methylbromide in een zandige zavelgrond (15 vol.% vocht, 2% organische stof) direct na en 5 dagen na de behandeling (concentraties in $\mu\text{mol.l}^{-1}$)

5. CONCLUSIES

De zijdelingse verplaatsing van methylbromide boven de grondwaterspiegel, als gevolg van diffusie, blijkt afhankelijk te zijn van het vochtgehalte en het organische stofgehalte van de grond en van de bodemtemperatuur. De maximale verbreiding wordt circa 5 dagen na het beëindigen van de behandeling bereikt. In de figuren in par. 4 is als laatste iso-concentratielijn de lijn van $1 \mu\text{mol.l}^{-1}$ ($= 95 \mu\text{g.l}^{-1}$) getekend. Beschouwt men dit als de begrenzing van het methylbromide dan reikt de maximale verbreiding tot circa 3 meter buiten kas (zie tabel 3). Wenst men de begrenzing bij een lagere concentratie te kiezen, dan wordt de verbreiding uiteraard groter. Voor een concentratie van $0,1 \mu\text{mol.l}^{-1}$ ($= 9,5 \mu\text{g.l}^{-1}$) dienen de afstanden in tabel 3 met circa 1 à 1,5 meter te worden verhoogd.

Tabel 3. De verbreiding van methylbromide buiten de kas, bepaald uit de $1 \mu\text{mol.l}^{-1}$ -isoconcentratielijn, in een zandige humushoudende zavelgrond na een vijfdaagse behandeling en 5 dagen na het beëindigen van de behandeling

Vochttoestand (vol.%)	Organische stof (gew.%)	Temperatuur (°C)	Verbreiding buiten de kas (m)	
			na 5-daagse behandeling	5 dagen na behandeling
droog (15%)	2	10	1.70	2.40
		20	2.10	2.80
nat (25%)	5	10	1.30	2.00
		2	1.00	1.40

De grootste verbreiding wordt bereikt in relatief droge grond bij een hoge temperatuur. Voor de onderste concentratiegrens van circa $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ bedraagt de afstand, waarover methylbromide zich buiten de kas kan verplaatsen, maximaal 5 meter. De kans dat op meer dan 5 meter nog methylbromide wordt aangetroffen in de bodem is zelfs onder ongun-

stige omstandigheden te verwaarlozen. In tabel 4 zijn de concentraties vermeld zoals deze maximaal optreden in de bodem naast de kas. Vooral binnen een afstand van 1 meter kunnen tijdelijk zeer hoge concentraties voorkomen.

Tabel 4. Maximale methylbromide concentraties in de gasfase van een zandige humushoudende zavelgrond in relatie met de afstand buiten de kas (vochtgehalte 15 vol.%, 2% organische stof, 20°C)

Afstand buiten de kas (m)	Maximale concentratie in de gasfase	
	$\mu\text{mol.l}^{-1}$	$\mu\text{g.l}^{-1}$
0.10	250	24 000
0.50	100	9 500
1.00	25	2 400
1.50	10	950
2.00	2.5	240
2.50	1	95
4.00	<0.1	<10

6. LITERATUUR

- DAELEMANS, A., 1978. Het gedrag van methylbromide in de bodem en de opname van bromide uit ontsmette gronden. Proefschrift Kath. Univ. Leuven.
- HOEKS, J., 1972. Effect of leaking natural gas on soil and vegetation in urban areas. Agric. Res. Rep. 778, Pudoc, Wageningen.