Modellistica ambientale a.a. 2009/10 Flusso del DDT

Un modello del flusso del DDT

Il DDT è un composto organico

(p,p'-Dichlorodiphenyltrichloroethane CASRN 50-29-3) che è stato usato come antiparassitario dal 1939 in poi in modo massiccio in tutto il mondo e sicuramente ha dato un grosso contributo a debellare ad es. la malaria.

È tossico per gli insetti ma non per le coltivazioni, ed è estremamente stabile.

Si è scoperto dopo che aveva importanti effetti negativi: infatti si sono verificati i suoi effetti di possibile cancerogeno e di bioaccumulo.

Il DDT si accumula nella nei tessuti grassi nella parte alta della catena alimentare (carnivori) sui quali ha effetti dannosi. In particolare sono stati documentati i suoi effetti su alcune specie di uccelli.

(I dati ed il modello del flusso del DDT sono ripresi dal cap. 12 del libro di Andrew Ford, "Modeling the Environment")

CIPAIS (1)

Bollettino d'informazione della Commisione Internazionale per la Protezione delle Acque Italo-Svizzere N. 1 Ottobre 2001 Bollettino dei laghi MAGGIORE E LUGANO II DDT: un nemico non ancora sconfito

Il problema del DDT nel Lago Maggiore venne alla luce per la prima volta nel 1993, quando ne fu rilevata la presenza in alcune specie ittiche come l'Agone, i Coregoni, la Scardola e l'Arborella. Questo insetticida - di cui in Europa è vietato l'impiego in agricoltura - presenta caratteristiche di maggior solubilità nei grassi che nell'acqua. quindi in ambiente acquatico tende ad accumularsi negli organismi ed a concentrarsi nei sedimenti. L'accumulo nei grassi è inoltre, persistente in quanto il DDT e i suoi metaboliti sono refrattari alla degradazione biochimica e ai processi chimico- fisici di demolizione. Il DDT, come altri pesticidi clorurati, è stato messo sotto accusa ed il suo utilizzo è stato bandito a causa della sua tossicità e della sua elevata persistenza nell'ambiente. A seguito delle rilevazioni di DDT, furono avviati studi preliminari, estendendo l'area di indagine al Lago di Lugano, al Lago di Mergozzo e al bacino del Fiume Toce a monte e a valle dell'insediamento industriale di Pieve Vergonte (VB), nel quale veniva prodotto proprio il DDT. I primi risultati confermarono la presenza di DDT in concentrazioni superiori a quelle previste dalla normativa italiana e svizzera per il consumo di molte specie ittiche del Lago Maggiore, dell'Agone nel Lago di Mergozzo e nellaTrota del Fiume Toce, con conseguente necessità di limitazione della pesca, sia in Italia che in Svizzera. La popolazione ittica del lago di Lugano risultò, invece, rientrare nella norma. Va precisato che mentre la normativa italiana prevede limiti diversi di DDT in funzione della percentuale di grassi presenti nel prodotto alimentare, in Svizzera il limite è unico ed è più elevato (vedi tabella 3).

CIPAIS (2)

Alla luce di tali risultati nel 1997 fu avviato, dalla Commissione, un programma di ricerche approfondite per valutare l'estensione del fenomeno e la sua durata nel tempo, prendendo inconsiderazione anche i tributari dei laghi per ricercare eventuali altre cause di inquinamento. Gli esiti di tale ricerca, presentati in un rapporto pubblicato di recente dalla Commissione, hanno evidenziato che la presenza di DDT interessa tutte le componenti dell'ecosistema, anche se in misura differente. L'area maggiormente contaminata è la Baia di Pallanza, a conferma del fatto che l'inquinamento proviene dalle acque del Fiume Toce. Va sottolineato il notevole contributo nel compimento delle indagini fornito dal governo italiano, che ha stanziato ingenti risorse per affrontare il problema DDT. Le concentrazioni massime di DDT registrate in passato sono progressivamente diminuite, anche se in tempi recenti si è avuta una risalita delle concentrazioni. La situazione del lago sembra essere in equilibrio dinamico, nel senso che i quantitativi di DDT in ingresso sono pareggiati da quelli in uscita; tuttavia, sono possibili fenomeni di risospensione dei sedimenti, in occasione delle piene per esempio, che possono portare ad un aumento delle concentrazioni di DDT nel particolato soprattutto nelle zone costiere. L'inquinamento da DDT, data la sua scarsa solubilità in acqua, non ha pregiudicato l'uso potabile e la balneabilità delle acque del Lago Maggiore.

Accumulazione del DDT nel terreno

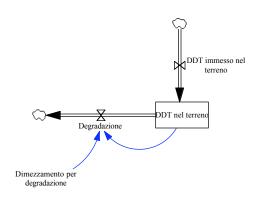
Cominciamo a costruire un primo modello dell'accumulo del DDT nel terreno. Il DDT immesso nel terreno si degrada nel tempo attraverso processi di decomposizione chimica, fotodecomposizione e metabolismo biologico, diventando innocuo.

Il tempo di dimezzamento, t^* , cioè il tempo necessario perchè la concentrazione del DDT si riduca alla metà del suo valore iniziale, è compreso fra i 3 anni ed i 30 anni. Poniamo $t^* = 10$, e approssimando la formula:

$$T = 1.443t^*$$

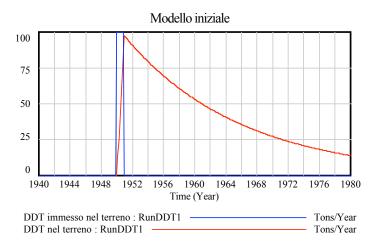
già vista, assumiamo che il tempo medio di vita nel terreno, T, sia di circa 15 anni $(T = 1.5t^*)$.

Il modello iniziale



 $Degradazione = DDT_nel_terreno/(1.5 \times Dimezzamento_per_degradazione)$

La risposta del modello iniziale

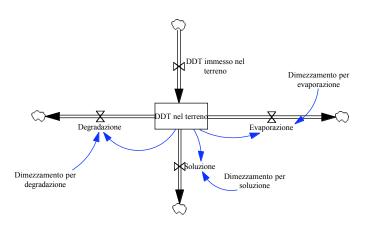


Il modello iniziale arricchito

Consideriamo altri due flussi uscenti:

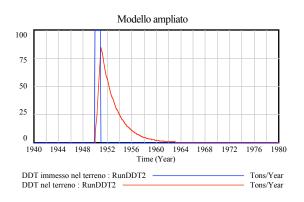
- evaporazione dal terreno, con un tempo di dimezzamento che possiamo assumere sia di 2 anni.
- soluzione nell'acqua piovana che porta via le particelle di DDT. Si tratta di un effetto molto limitato essendo il DDT poco solubile in acqua. Il tempo di dimezzamento del DDT nel terreno per effetto dell'acqua si può assumere di 500 anni.

Il modello ampliato



Anche qui, abbiamo calcolato il tempo medio di permanenza relativo alla evaporazione ed alla soluzione moltiplicando per 1.5 il tempo di dimezzamento.

I risultati del modello ampliato



Un modello del secondo ordine

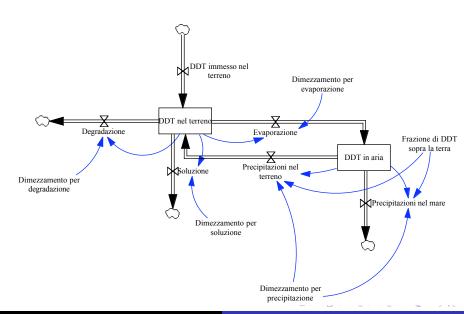
Cosa accade al DDT che evapora?

Le molecole del DDT nell'aria sono molto mobili e possono muoversi per grandi distanze prima di ritornare sul terreno o discendere nel mare, principalmente a causa delle piogge.

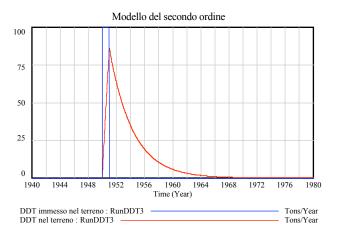
Assumendo che piova ogni 2-3 settimane, e che ogni 2-3 settimane approssimativamente la metà del DDT presente nell'aria venga rimosso, abbiamo un tempo di dimezzamento della concentrazione del DDT nell'aria di 0.05 anni.

La frazione di DDT che cade sulla terra può assumersi sia del 30%; il 70% residuo cadrà in mare.

Il modello del secondo ordine



I risultati del modello del secondo ordine

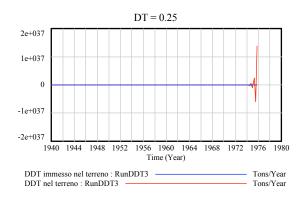


Osserviamo che la risposta ha lo stesso andamento che nel caso precedente ma come l'eliminazione del DDT sia più lenta

Caveat (1)

I risultati del modello precedente sono stati ottenuti con $\Delta t = 0.03125$.

Se proviamo ad usare un valore più grande, ad esempio $\Delta t = 0.25$, si ottiene che la simulazione viene, ad un certo punto, interrotta per overflow.



Caveat (2)

Il problema nasce dal fatto che nel modello sono presenti delle costanti di tempo molto piccole. Ad esempio il dimezzamento per precipitazione è di 0.05, il che implica un tempo di permanenza media in atmosfera di 0.075. Ciò comporta che, con un intervallo di integrazione di 0.25, ad ogni iterazione, il flusso di DDT che lascia l'atmosfera (o verso la terra o verso il mare) si ottiene moltiplicando per 3.333 la quantità di DDT presente, cioè il flusso supera il valore del DDT presente nell'atmosfera.

I risultati per i primi 2 anni sono riportati in tabella.

| T (i) | 4050 | 4050 | 4050 | 4050 | 4054 | 4054 | 4054 | 1951 |
|-------------------------|---------|--------|---------|---------|--------|---------|--------|---------|
| Tempo (anni) | 1950 | 1950 | 1950 | 1950 | 1951 | 1951 | 1951 | 1951 |
| DDT immesso nel terreno | 100 | 100 | 100 | 100 | | | | |
| DDT nel terreno | 0 | 25 | 47,5 | 67,75 | 85,98 | 77,38 | 69,64 | 62,68 |
| DDT in aria | 0 | 0 | 2,08 | -0,9 | 7,75 | -10,92 | 31,94 | -68,72 |
| Evaporazione | 0 | 8,33 | 15.83 | 22,58 | 28,66 | 25,79 | 23,21 | 20,89 |
| Precipitazioni | 0 | 0 | (27,78) | -12,04 | 103,36 | -145,66 | 425,84 | -916,24 |
| Degradazione | 0 | 1,67 | 3,17 | 4,52 | 5,73 | 5,16 | 4,64 | 4,18 |
| | | | | | | | | |
| 27,28 = 2 | 2,08/(1 | ,5 x 0 | ,05) | | , | 1 | | |
| | | | -(| 0.9 = 2 | 2.08+ | 15,83 | -27.78 | 3)x0.2 |

La scelta di Δt

Una buona norma è di scegliere un valore per l'intervallo di integrazione non superiore alla metà della più piccola costante di tempo presente nel modello.

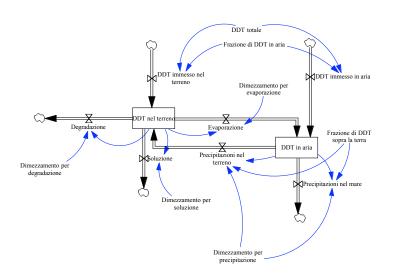
Questo ha però una controindicazione: l'aumento del numero di iterazioni e quindi del tempo necessario per ciascuna simulazione. Nel nostro caso, considerato che la più piccola costante di tempo è $0.075~(=1.5\times0.05)$, una ragionevole scelta è 0.03125.

Un ulteriore ampliamento del modello

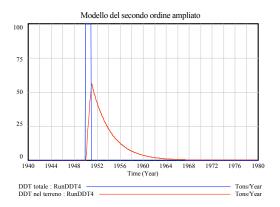
Abbiamo finora trascurato il fatto che durante la stessa applicazione del DDT una parte consistente, circa il 50%, va direttamente nell'aria.

Se inseriamo questo fatto nel modello, abbiamo un nuovo modello con due flussi in input invece che uno solo.

Modello del secondo ordine ampliato



I risultati del modello del secondo ordine ampliato



Il DDT e la catena alimentare

Possiamo ora arricchire il modello ampliando i confini del sistema fino ad includere la catena alimentare o almeno il primo livello, i pesci.

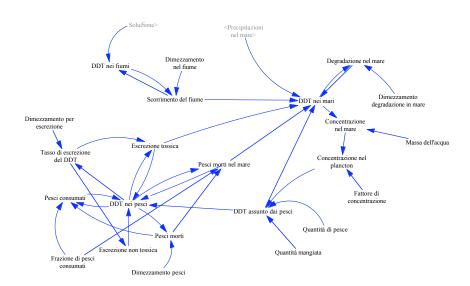
Il DDT o attraverso l'acqua che dai terreni va verso i fiumi o direttamente con le piogge raggiunge il mare.

Attraverso il plancton il DDT arriva poi ai pesci dove viene fissato nei grassi.

Tempi di dimezzamento dei diversi passaggi del DDT

| Fenomeno | Tempo di dimezzamento (anni) |
|--------------------------|------------------------------|
| Degradazione nel terreno | 10 |
| Evaporazione | 2 |
| Soluzione | 500 |
| Precipitazioni | 0.05 |
| Dai fiumi al mare | 0.1 |
| Degradazione nei mari | 15 |
| Vita dei pesci | 3 |
| Escrezione | 0.3 |

Dal mare ai pesci - un modello qualitativo



Le equazioni del modello (1)

Riportiamo qui di seguito le equazioni del modello completo

- 1) Concentrazione nel mare=DDT nei mari/Massa dell'acqua
- \sim Dmnl
- 2) Concentrazione nel plancton=Concentrazione nel mare*Fattore di concentrazione
- $\sim Dmnl$
- 3) DDT assunto dai pesci= Concentrazione nel plancton*Quantità di pesce*Quantità mangiata
- ~ Tons/Year
- 4) Escrezione tossica= 0.9*Tasso di escrezione del DDT
- ∼ Tons/Year
- 5) Dimezzamento degradazione in mare= 15
- \sim Year
- 6) Fattore di concentrazione= 2000
- \sim Dmnl
- 7) Quantità di pesce= 6e+008
- \sim Tons

Le equazioni del modello (2)

per escrezione)

∼ Tons/Year

```
8) DDT nei mari= INTEG (Scorrimento del fiume+Precipitazioni nel
mare+Escrezione tossica+Pesci morti nel mare-DDT assunto dai
pesci-Degradazione nel mare, 0)
\sim Tons
9) DDT nei pesci= INTEG (DDT assunto dai pesci-Pesci
consumati-Escrezione tossica-Escrezione non tossica-Pesci morti nel mare,
\sim Tons
10) Massa dell'acqua= 3e+016
\sim Tons
11) Pesci consumati= Pesci morti*Frazione di pesci consumati
~ Tons/Year
12) Pesci morti=DDT nei pesci/(1.5*Dimezzamento pesci)
∼ Tons/Year
13) Degradazione nel mare= DDT nei mari/(1.5*Dimezzamento
degradazione in mare)
∼ Tons/Year
14) Pesci morti nel mare= Pesci morti*(1-Frazione pesci consumati)
∼ Tons/Year
15) Dimezzamento nel fiume= 0.1
~ Year
16) Tasso di escrezione del DDT= DDT nei pesci/(1.5*Dimezzamento
```

Le equazioni del modello (3)

```
17) Dimezzamento per escrezione= 0.3
~ Year
18) Quantità mangiata= 10
\sim 1/Year
Ciascun pesce mangia ogni anno una quantità di cibo che è in peso pari a
10 volte il proprio peso
19) Frazione di pesci consumati= 0.5
\sim Dmnl
20) Escrezione non tossica= 0.1*Tasso di escrezione del DDT
∼ Tons/Year
21) Dimezzamento pesci= 3
\sim Year
22) Scorrimento del fiume= DDT nei fiumi/(1.5*Dimezzamento nel
fiume)
~ Tons/Year
23) DDT nei fiumi= INTEG ( Soluzione-Scorrimento del fiume, 0)
\sim Tons
24) DDT immesso in aria= DDT totale*Frazione di DDT in aria
∼ Tons/Year
25) DDT immesso nel terreno= DDT totale(1-Frazione di DDT in aria)
~ Tons/Year
26) DDT in aria = INTEG (Evaporazione+DDT immesso in
aria-Precipitazioni nel mare-Precipitazioni nel terreno, 0)
\sim Tons
                                                 4 □ → 4 □ → 4 □ →
```

Le equazioni del modello (4)

```
27) DDT nel terreno= INTEG (DDT immesso nel terreno+Precipitazioni
nel terreno-Degradazione-Evaporazione-Soluzione, 0)
\sim Tons
28) DDT totale=STEP(100,1950)
∼ Tons/Year
29) Soluzione= DDT nel terreno/(1.5*Dimezzamento per soluzione)
∼ Tons/Year
30) Precipitazioni nel mare= (1-Frazione di DDT sopra la terra)*DDT in
aria/(1.5*Dimezzamento per precipitazione)
∼ Tons/Year
31) Precipitazioni nel terreno= DDT in aria*Frazione di DDT sopra la
terra/(1.5*Dimezzamento per precipitazione)
∼ Tons/Year
32) Frazione di DDT sopra la terra= 0.3
\sim Dmnl
33) Dimezzamento per precipitazione= 0.05
~ Year
34) Frazione di DDT in aria= 0.5
\sim Dmnl
```

Le equazioni del modello (5)

```
35) Degradazione= DDT nel terreno/(1.5*Dimezzamento per degradazione)

~ Tons/Year
36) Dimezzamento per degradazione= 10

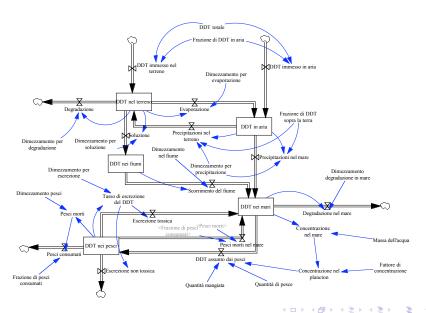
~ Year
37) Dimezzamento per evaporazione= 2

~ Year
38) Dimezzamento per soluzione= 500

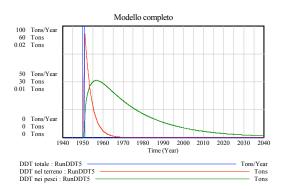
~ Year
39) Evaporazione= DDT nel terreno/(1.5*Dimezzamento per evaporazione)

~ Tons/Year
```

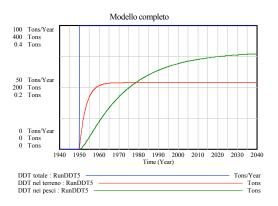
Il modello completo



Risposta ad un impulso di valore 100



Risposta ad un gradino di valore 100



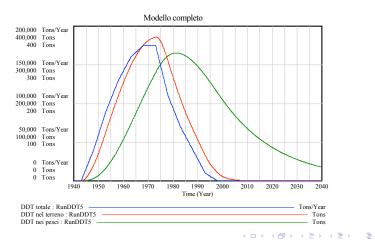
Analisi di scenari alternativi (1)

Immaginiamo ora uno scenario in cui l'applicazione del DDTcresca lentamente negli anni '40 fino ad arrivare ad un picco di circa 175,000 tonnellate negli anni '70, per poi ridursi fino a 0 alla fine degli anni '90. I dati siano quelli riportati nella tabella dove le quantità sono in migliaia di tonnellate.

| 1943 | 0 |
|------|-----|
| 1948 | 40 |
| 1953 | 90 |
| 1958 | 130 |
| 1963 | 160 |
| 1968 | 175 |
| 1973 | 175 |
| 1978 | 110 |
| 1983 | 70 |
| 1988 | 40 |
| 1993 | 10 |
| 1998 | 0 |

Analisi di scenari alternativi (2)

I risultati sono riportati in figura. È interessante osservare che, pur essendo cessata l'applicazione del DDT prima del 2000, nel 2040 il DDT continua ad essere presente in quantità significative nei pesci.



Analisi di scenari alternativi (3)

Consideriamo ora uno scenario diverso: nel 1973 il DDT viene bandito e cessa quindi bruscamente la sua applicazione. Come si vede per oltre 60 anni si continuano a trovare quantità significative di DDT nei pesci.

