

Modele matematice în evaluarea de risc ecologic asociat solurilor contaminate cu metale

MoMaSVit*†

Rezumat

Procesul de evaluare a riscului presupune folosirea unor metode credibile și verificate de către administratorii de risc pot fi convinși să treacă la acțiune. În evaluarea riscului ecologic asociat contaminării cu metale au fost identificate un set de principii, care trebuie incorporate în caracterizarea expunerii și evaluarea riscului asociat. Măsura în care aceste principii se regăsesc în modelele matematice utilizate determină relevanța și credibilitatea modelului respectiv.

În lucrarea de față ne propunem o trecere în revistă a unor modele matematice care se adresează evaluării de risc ecologic asociat unui sol contaminat cu metale precum și proiectării unor tehnologii de bioremediere.

1 Introducere

Contaminarea solurilor cu metale în urma diverselor activități industriale este la ora actuală o problema majoră. Datorită interacțiilor între diferitele compartimente de mediu, contaminanții din sol se redistribuie în toate compartimentele de mediu cu implicații asupra bunei funcționări a sistemelor biotice naturale și stării de sănătate umană. Modul în care metalele se distribuie precum și transformările suferite depind de proprietățile fizico-chimice ale metalelor și de parametrii de mediu. Actualmente este acceptat că un număr de caracteristici sunt în mod unic proprii metalelor și că aceste proprietăți unice, considerate drept principii, trebuie luate în considerare în activitatea de evaluare a riscului, [15], [16]. Aceste principii pot fi formulate astfel:

*Stelian Ion, Anca Veronica Ion, Stefan Cruceanu, Dorin Marinescu, Gabriela Marionschi, Cornelia Ciutureanu

†Programul Parteneriat în domeniile prioritare; Contract 31012

- Metalele sunt componente naturale ale mediului cu concentrație regională variabilă;
- Toate compartimentele de mediu conțin în mod natural mixturi de metale și cel mai adesea metalele sunt introduse în mediu ca mixturi;
- Unele metale sunt esențiale pentru sănătatea oamenilor, animalelor, plantelor și microorganismelor;
- Chimia metalelor în mediu influențează în mod puternic starea lor și efectele pe care le au asupra receptorilor umani și ecologici;
- Toxocinetica și toxodinamica metalelor depind de metal, de forma sau compușii metalului și de abilitatea organismului de a regla sau stoca metalul.

Scopul principal al oricărui model matematic utilizat în procesul de evaluare a riscului sau pentru proiectarea unor tehnologii de bioremediere este să dea o estimare cantitativă a concentrației contaminantului în receptor cunoscând concentrația contaminantului la sursă. Stabilirea unei astfel de relații cantitative este dificilă deoarece:

- a) drumul pe care îl parcurge o anumită substanță chimică de la sursă la receptor trece prin medii diferite;
- b) pe parcurs, contaminantul poate suferi mai multe transformări biochimice;
- c) gradul de asimilare a contaminantului depinde de caracteristicile biologice ale receptorului.

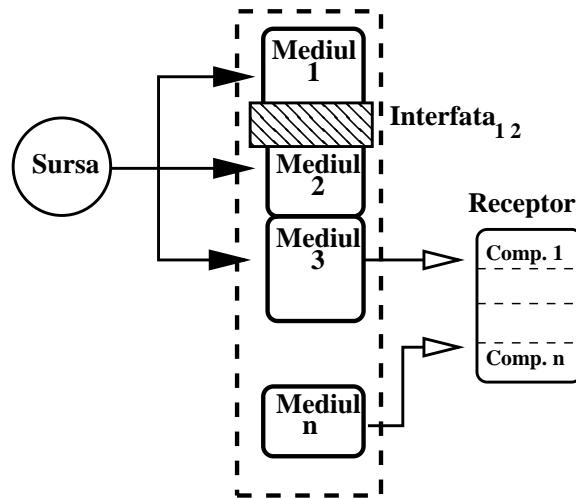


Figura 1: Reprezentare schematică a căilor de expunere pentru un receptor ecologic.

Figura 1 conține o schemă a modului de expunere a unui receptor ecologic. În cele mai multe situații receptorul acumulează contaminantul dintr-un mediu care nu se află în contact direct cu sursa.

Pentru determinarea concentrației în receptor este nevoie în mod esențial de trei tipuri de modele matematice:

- a) *model matematic al dinamicii contaminantului în fiecare mediu,*
- b) *model matematic al transferului contaminantului între două medii distincte,*
- c) *model matematic al acumulării.*

Dinamica metalelor în medii precum sol, aer sau apă este descrisă foarte bine de ecuații cu derivate parțiale de tip parabolic sau eliptic. Pentru modelarea acumulării în receptor modele de tip biodinamic sunt considerate ca fiind satisfăcătoare, [15], [16]. În schimb, modelarea interfeței este extrem de dificilă și modelele existente au un caracter empiric. Această situație se datorează în special complexității proceselor de transfer și dificultății de quantificare a acestor procese.

În secțiunea trei prezentăm un model matematic al distribuției unui contaminant într-un mediu format din sol și rădăcinile plantelor care sunt cultivate pe solul respectiv. Modelarea unor astfel de compartimente este importantă atât în evaluarea riscului ecologic cât și în proiectarea unor tehnologii de bioremediere.

2 Evaluarea riscului. Concepte de bază și definiții

Evaluarea riscului este un proces de identificare și estimare a daunelor produse sistemelor ecologice sau oamenilor de diverse substanțe chimice eliberate în mediu natural, [2], [3]. Evaluarea are că scop principal să informeze factorii responsabili, politici și economici, asupra măsurilor care trebuie elaborate în vedere stopării sau diminuării activităților implicate în emisiile poluanțe. Acest aspect de reglementare are la bază cantificarea riscului și estimarea preciziei acestei mărimi. În funcție de cadrul legislativ în care este folosit, procesul de evaluare poate să fie structurat în mod diferit, [6]. În procesul de evaluare a riscului pot fi identificate cinci activități esențiale:

1. Identificarea surselor potențiale de risc
2. Evaluarea răspunsului la doză
3. Evaluarea expunerii
4. Caracterizarea riscului

5. Analiza variabilității și incertitudinii

Fiecare din aceste activități necesită instrumente proprii de cercetare și o analiză amănunțită a acestora este dincolo de scopul acestei lucrări. Dar pentru a înțelege mai bine contextul în care este utilizat instrumentul matematic facem o prezentare sumară a lor.

Identificarea surselor potențiale de risc. Printre cele mai importante surse de contaminare cu metale aminitim: depozitele cu steril rezultate în activitatea minieră, combinatele siderurgice, platformele de depozitare a resturilor menajere și apele reziduale menajere din aglomerațiile urbane. Deși nu la fel de importante, gazele de eșapament și fertilizatoarele pot fi de asemenea surse de poluare cu metale. Compartimentele de mediu contaminate de aceste surse sunt aerul, apele de suprafață, solul, pânză freatică și mediul marin.

Evaluarea răspunsului la doză Unele metale sunt esențiale pentru sănătatea oamenilor, plantelor, animalelor și microrganismelor. Esențialitatea fiind unul din factorii cei mai importanți care diferențiază evaluarea riscului poluării cu metale față de substanțele chimice sintetice. În raport cu esențialitatea, "trace elements" pot fi împărțite în trei mari categorii:

- elemente esențiale;
- elemente benefice;
- elemente accidental prezente în organism (fără rol benefic).

În general, elementele esențiale au rol toxic dacă concentrația lor depășește un anumit nivel și induc deficiențe de funcționare atunci când concentrația lor scade sub o limită inferioară.

Evaluarea expunerii Caracterizarea expunerii descrie contactul potențial sau actual între bioreceptor și contaminant. În procesul de evaluare a expunerii distingem:

- calea de expunere (include: sursa chimică, mecanismul de emisie, mediile de transport și sau contact, punctul de contact, căile de asimilare);
- frecvența expunerii;
- durata expunerii.

Caracterizarea riscului Caracterizarea riscului este un proces de selecție și cuantificare a consecințelor adverse rezultate în urma unei acțiuni, sau inacțiuni, cum ar fi utilizarea pesticidelor, mineritul sau procesele tehnologice din industria siderurgică. Caracterizarea riscului este utilizată pentru a stabili semificația unui risc estimat prin definirea mărimilor și precizia estimărilor, [2].

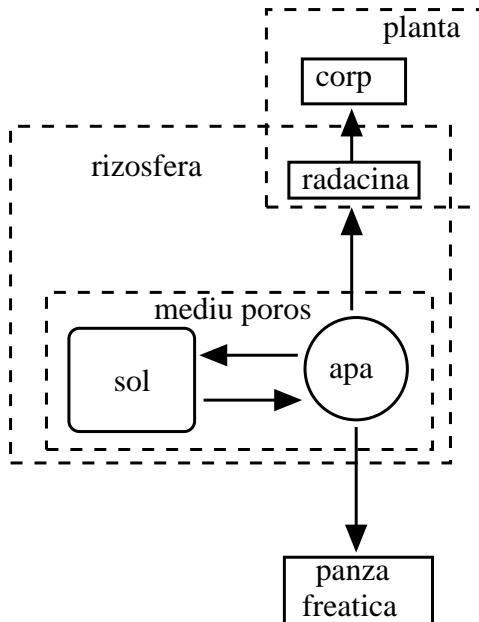


Figura 2: Model conceptual al rizosferelor.

3 Distribuția contaminanților în rizosferă. Modele matematice

Contaminarea solurilor cu substanțe chimice rezultate în urma diverselor activități umane este o problemă de maximă importanță. Metalele grele reprezintă o componentă majoră a contaminanților anorganici. Din sol metalele pot migra către pânza freatică, aer și plante, producând astfel un efect de contaminare în lanț.

Spre deosebire de substanțele organice care pot fi degradate de către microorganismele din sol, pentru metale este necesar să fie fixate în matricea solidă a solului sau să fie preluate pe cale fizică. Deși cele mai multe metale sunt esențiale toate metalele sunt toxice la concentrații mari deoarece prin formarea radicalilor liberi exercită un stres oxidativ. De asemenea ele pot fi toxice și prin faptul că pot înlocui metalele esențiale în pigmenți sau enzime perturbând funcțiile acestora, [7], [8].

Procesele bio-geo-chimice complexe care au loc în mediul format din matricea solidă a solului, apă care ocupă parțial spațiul porilor și rădăcinile plantelor fac ca modelare matematică a evoluției și distribuției unui contaminant în cele trei medii să fie extrem de dificilă.

Mișcarea apei în sol este descrisă de ecuația lui Richards [1]

$$\frac{\partial \theta(h)}{\partial t} = \operatorname{div}(K(h)\nabla h + \mathbf{e}_3 K(h)) + s(h, \mathbf{x}, t), \quad (1)$$

unde θ reprezintă conținutul volumetric de apă, h reprezintă sarcina de presiune, K desemnează conductivitatea hidraulică, s reprezintă sursa de apă și \mathbf{e}_3 este vesorul direcției verticale. Viteza apei se calculează cu formula

$$\mathbf{v} = -K(h)\nabla(h + \mathbf{e}_3). \quad (2)$$

Functiile $\theta(h)$, $K(h)$ sunt caracteristice unui anumit tip de sol și sunt date în mod empiric.

Dinamica contaminantului este guvernată de o ecuație de formă:

$$\frac{\partial(\rho_s c_s + \theta c_w)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{v} c_w = \operatorname{div}(\mathbf{D} \nabla c_w) + f(c_s, c_w, \mathbf{x}, t), \quad (3)$$

unde c_s reprezintă concetrația masică a contaminantului în matricea solidă a mediului poros, c_w concetrația volumică a contaminantului dizolvat în apă. \mathbf{D} reprezintă tensorul de difuzie, iar f sursele de masă. Procesele de difuzie în medii poroase sunt puternic influențate de geometria porilor. Un exemplu de relație empirică care ține cont de geometria porilor pentru \mathbf{D} este următorul, [1], [9]:

$$\theta D_{ij} = a_l |\mathbf{v}| \delta_{ij} + (a_l - a_t) \frac{v_i v_j}{|\mathbf{v}|} + \theta D_0 \tau \delta_{ij}, \quad (4)$$

unde a_l și a_t sunt coeficienții de dispersie longitudinală și transversală, D_0 coeficientul de difuzie moleculară, τ tortuositatea traiectoriilor, iar δ reprezintă simbolul lui Kronecker.

Prezența și influența rădăcinilor în rizosferă este modelată prin termenii sursă s în ecuația (1) și f în ecuația (3).

Procesele de transfer care au loc între apă și matricea solidă a soluției sunt modelate de obicei printr-o relație algebrică, *izotermă*, care leagă concetrațiile c_s și c_w .

Exemple de izoterme, [9]	
liniară	$c_s = \kappa c_w$
Freundlich	$c_s = \kappa c_w^n$
Langmuir	$c_s = \frac{\kappa_1 c_w}{1 + \kappa_2 c_w}$

Cantitatea de apă preluată de către plante este modelată prin funcția empirică $s(\cdot, \cdot, \cdot)$. Un exemplu de model este următorul, [14]:

$$s(h, z_r, t) = \frac{2T_p(t)}{z_{\max}} \beta(h) \left(1 - \frac{z_r}{z_{\max}} \right), \quad (5)$$

unde $T_p(t)$ cuantifică transpirația plantei, $\beta(h)$ factor de reducție, z_r cuantifică creșterea rădăcinilor, iar z_{\max} este adâncimea maximă la care pot ajunge rădăcinile. Toate acestea sunt relații empirice specifice solului și plantelor.

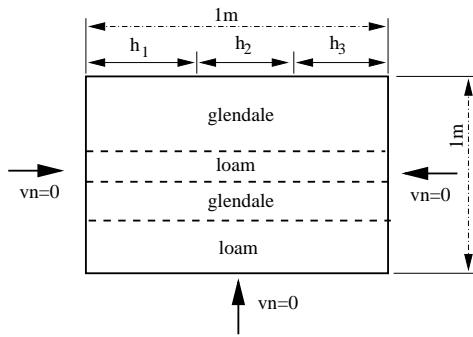
Procesul de transfer al metalului contaminant din sol în plante, cel mai complicat dintre toate procesele de transfer, este modelat de asemenea printr-o funcție empirică, $f(\cdot, \cdot, \cdot, \cdot)$. Cel mai simplu exemplu este cel dat de o relație de tipul Michelis-Menten, utilizată pentru preluarea cadmiului, [14], [10]:

$$f = \frac{I_{\max} c_w}{K_m + c_w}. \quad (6)$$

Încheiem această secțiune cu observația că modelul dat de ecuațiile 1, 3 cu relații empirice 2, 4, 5, 6 este puternic dependent de particularitățile solului, plantelor și metalului contaminant.

4 Simulare numerică

Având în vedere complexitatea modelelor matematice care surprind evaluarea riscului ecologic asociat solurilor contaminate cu metale, în primă fază considerăm o situație simplificată în care studiem numeric infiltrarea apelor într-un sol stratificat. Modelul considerat de noi nu este unul trivial, fiind descris de ecuația Richards (1) fără termenul sursă s .



Sol argilos - configurație fizică. Parametrii solului de argilă (loam) în modelul van Genuthen sunt: $n = 2$, $\alpha = 3.35 \text{ m}^{-1}$, $l = 0.5$, $K_s = 0.3318 \text{ mh}^{-1}$, $\theta_r = 0.012$, $\theta_s = 0.368$ iar cei ai solului Glandale sunt: $n = 1.3954$, $\alpha = 1.04 \text{ m}^{-1}$, $l = 0.5$, $K_s = 0.545 \times 10^{-2} \text{ mh}^{-1}$, $\theta_r = 0.106$, $\theta_s = 0.4686$.

Data inițială este $h^0 = -1.0 \text{ m}$ pentru întregul domeniu. Condițiile inițiale sunt de tip mixt.

Figura 3:

În continuare prezentăm câteva rezultate numerice obținute. Ca modele empirice pt conținutul volumetric de apă $\theta(h)$ și conductivitatea volumetrică $K(\theta)$ vom folosi modelul van Genuchten:

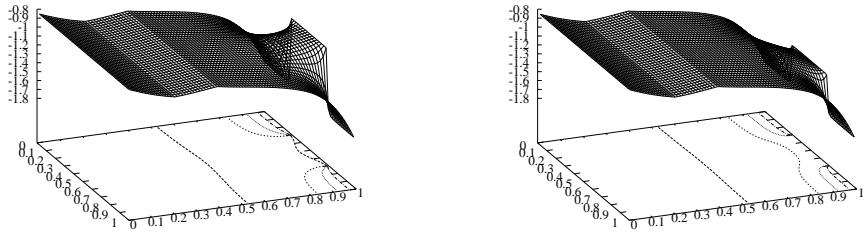
$$S(h) = \begin{cases} (1 + (\alpha h)^n)^{-m}, & h < 0, \\ 1, & h \geq 0, \end{cases} \quad (7)$$

$$K(S) = \begin{cases} K_s S^l \left(1 - (1 - S^{1/m})^m\right)^2, & 0 < S < 1, \\ K_s, & S \geq 1, \end{cases} \quad (8)$$

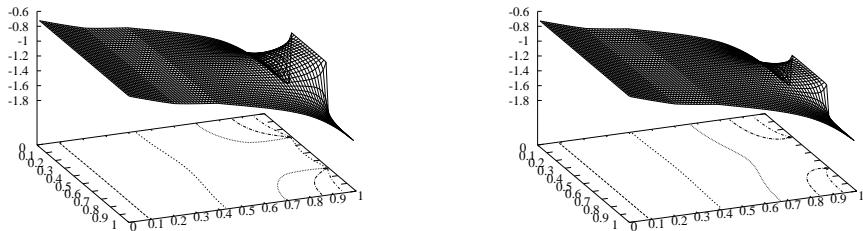
unde S reprezintă conținutul relativ de apă

$$S = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r}.$$

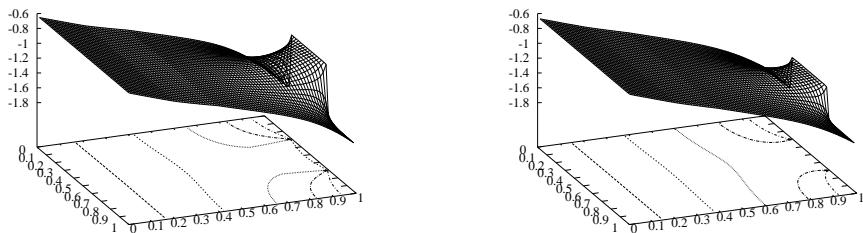
Pentru acest test a fost utilizat un sol argilos compus din două straturi alternative ca în Figura 4 (pentru detalii, vezi [20]).



$t = 6\text{h}$



$t = 24\text{h}$



$t = 48\text{h}$

Profile comparative ale sarcinii de presiune pentru două date Dirichlet diferite la frontieră superioară a domeniului la momente de timp diferite. $h_1 = -0.75 \text{ m}$, $h_2 = -0.3 \text{ m}$, $h_3 = -0.75 \text{ m}$. (stânga); $h_1 = -0.75 \text{ m}$, $h_2 = -0.3 \text{ m}$, $h_3 = -0.75 \text{ m}$. (dreapta).

5 Concluzii

Problemele de modelare matematică care se aderesează evaluării de risc ecologic asociat unui sol contaminat cu metale, precum și proiectării de

tehnologii de bioremediere prezintă un grad înalt de complexitate. Din acest motiv vor fi necesare atât investigații matematice de natură calitativă cât și investigații numerice.

Din punct de vedere calitativ se va urmări studiul existenței soluțiilor ecuațiilor care modelează fenomenele de interes cât și proprietăți ale acestora care prezintă relevanță fizică.

Privitor la dezvoltarea metodelor numerice de rezolvare a modelelor implicate în acest studiu se vor analiza acuratețea metodelor, convergența algoritmilor, validarea metodelor numerice (prin metode soft — compararea rezultatelor cu cele obținute prin metode numerice clasice —, sau experimental — prin compararea valorilor numerice calculate cu date experimentale). În plus, vom avea în vedere crearea unor interfețe prietenoase pentru utilizarea softului nou creat în cadrul acestui proiect.

Bibliografie

- [1] J. Bear, *Dynamics of Fluids in Porous Media*, Dover, 1988.
- [2] Thomas E. McKone, The Rise of Exposure Assessment among the Risk Sciences: An Evaluation Through Case Studies, *Inhalation Toxicology*, 11:611-622, 1999.
- [3] Principles of Characterizing and Applying Human Exposure Models, Word Health Organization, Geneva, 2005.
- [4] National Research Council, Risk and decision making: Perspectives and research, Washington, DC: National Academy Press, 1982.
- [5] National Research Council, Science and judgment in risk assessment, Washington, DC: National Academy Press, 1994.
- [6] U.S. EPA, Issue paper on the ecological effects of metals, Risk Assessment Forum, Washington, DC., 2004
- [7] M. Ghosh and S.P. Singh, A Review on Phytoremediation of Heavy Metals and Utilization of its Byproducts, *Applied Ecology and Environmental Research*, 3(1): 1-18, 2005
- [8] Henry J. R., In An Overview of Phytoremediation of Lead and Mercury, NMEMS Report, Washington D.C., pp. 3-9, 2000.

- [9] H. Vereecken, G. Lindenmayr, o. Neuendorf, U. Doring and R. Seidemann, TRACE A mathematical model for reactive transport in 3D variably saturated porous media, KFA/ICG-4 Internal Report No. 501494, 1994.,
- [10] G. L. Mullins, L. E. Sommers and S. A. Barber, Modeling the Plant Uptake of Cadmium and Zinc from Soils Treated with Sewage Sludge, Soil. Sci. Soc. Am. J.,pp. 1245-1250, 1986
- [11] Mezzari, P. M., B. Van Aken, J. M. Yoon; C. L. Just; J. L. Schnoor, 2004. Mathematical Modeling of RDX and HMX Metabolism in Poplar. Int. J. Phytoremediat., 6, 323-345
- [12] Nowack B., K. U. Mayer, S. E. Oswald, W. van Beinum, C. A. J. Appelo, D. Jacques, P. Seuntjens, F. Ge'rard, B. Jaillard, A. Schnepf, T. Roose, 2006. Verification and intercomparison of reactive transport codes to describe root-uptake. Plant Soil, 285, 305-321
- [13] Seuntjens P., B. Nowack, R. Schulin, 2004. Root-zone modeling of heavy metal uptake and leaching in the presence of organic ligands. Plant and Soil, 265, 61-73
- [14] P. Verma a,* , K.V. George a, H.V. Singh a, R.N. Singh b, Modeling cadmium accumulation in radish, carrot, spinach and cabbage, Applied Mathematical Modelling 31 (2007) 1652-1661
- [15] FrameWork for metal risk assessment, EPA/120/R-07/001, www.epa.gov/osa
- [16] Merag, Metal environmental risk assessment guidance, www.metalsriskassessment.org.
- [17] Joseph T. Bushey, Stephen D. Ebbs, and David A. Dzombak, Development of a Plant Uptake model for Cyanide, International Journal of Phytoremediation, 8(2006), 25-43
- [18] Maximilian Posch a,* , Wim de Vries b, Dynamic modelling of metals - Time scales and target loads, Environmental Modelling & Software 24 (2009) 86-95
- [19] Bas Straatman1, Alex Hagen1, Conrad Power, Guy Engelen1, Roger White, The Use of Cellular Automata for Spatial Modelling and Decision Support in Coastal Zones and Estuaria,

- [20] Topics in Applied Mathematics and Mathematical Physics, Editors C.P. Grünfeld, S. Ion and G. Marinoschi, Ed. Acad. Române, 2008.