

Principii de modelare și modele matematice în bioacumularea metalelor

Stelian Ion *

January 8, 2009

Abstract

Complexitatea procesului de acumulare a metalelor în plante și organisme animale, precum și multitudinea factorilor interni și externi care influențează acest proces, impun introducerea unor principii unificatoare și a unor ipoteze simplificatoare și care să permită obținerea unor modele matematice rezolvabile și care să facă uz de un număr redus de parametri. Pe de altă parte simplificările introduse în procesul de modelare nu trebuie să îl îndepărteze pe acestea de procesul real. În această lucrare analizăm un model biodinamic obținut pe baza principiului conservării masei. Printr-o interpretare adecvată a intrărilor și pierderilor de masă, modelul se dovedește a avea un spectru larg de aplicații.

1 Introducere

Bioacumularea este un proces cheie în evaluarea riscului de contaminare și în monitorizarea gradului de contaminare a diverselor compartimente de mediu cu diverse substanțe toxice rezultate din activitatea umană. Utilizarea bioindicatorilor se bazează pe ipoteza că existența unui metal în mediul extern, apă, aer sol, peste nivelul natural se reflectă într-o creștere a concentrației în plantele și organismele care vin în contact cu acel mediu. Pe de altă parte creșterea concentrației unor metale toxice peste anumite limite poate fi fatală pentru acel organism sau poate produce disfuncționalități la nivelul ecosistemului. Modelele matematice de bioacumulare pot fi folosite într-un dublu sens: a) să furnizeze informații despre gradul de poluare a mediului cunoscând concentrația la nivelul bioindicatorului, b) să permită

*Programul Parteneriat în domeniile prioritare; Contract 31012

o estimare a concentrației la nivelul receptorilor biotici când se cunoaște concentrația în mediu extern.

În elaborarea modelului matematic trebuie să se țină cont că procesul de bioacumulare a metalelor posedă o serie de proprietăți specifice care fac ca metodele folosite în cazul acumulării altor substanțe să fie inaplicabile sau dacă sunt aplicabile să dea rezultate eronate. Evoluția tehnicilor de măsurare precum și a metodelor de modelare au permis identificarea unor proprietăți care disting circulația metalelor în mediul biotic de contaminarea cu alte substanțe. Printre acestea, următoarele proprietăți sunt esențiale, [1], [2]:

1. biodisponibilitatea metalelor depinde de mediu și de compoziția chimică a mediului;
2. numai anumiți compuși ai metalelor sunt biodisponibili;
3. animalele și plantele posedă mecanisme de reglare a acumulării și eliminării metalelor din organism;
4. informațiile privind procesul de bioacumulare a unei anumite forme a metalului pe o anumită cale nu pot fi transferate altei forme sau altei căi de acumulare;
5. metalele nu sunt nici create nici distruse de organism, ele pot trece eventual dintr-o formă în alta;
6. capacitatea de acumulare diferă de la organism la organism și chiar pentru aceeași specie este în funcție vârstă, sex, cale de expunere.

Această variabilitate în biodisponibilitate a metalelor și în răspunsul diverselor organisme la expunere a făcut ca modelarea matematică a bioacumulării metalelor să fie mult mai puțin folosită în ecotoxicologie comparativ cu substanțele organice, spre exemplu. Pentru a elabora un model matematic veridic este necesară introducerea unor concepte și principii unificatoare care să permită tratarea acestor specificități într-o manieră unitară [6].

În secțiunea următoare vom prezenta un model dinamic de bioacumulare bazat pe următoarele idei: a) *principiul de conservare a masei*, b) *existența unor căi multiple de acumulare*, c) *existența unui mecanism intern de eliminare*.

Matematic, modelul este dat de un sistem de ecuații diferențiale ordinare a cărui soluție descrie evoluția în timp a procesului de acumulare.

Modelele matematice date de sisteme de ecuații diferențiale ordinare sunt extrem de utilizate nu numai în modelarea proceselor de bioacumulare ci și

în alte ramuri ale biologie și ecologie. Aceste modele oferă câteva avantaje certe în raport cu alte modele, anume:

- pot modela procese evolutive,
- permit o analiză compartimentală a procesului modelat,
- permit determinarea configurațiilor de echilibru,
- permit determinarea stabilității configurațiilor de echilibru,
- permit analiza sensibilității și incertitudinii în raport cu parametrii,
- din punct de vedere matematic teoria lor este bine pusă la punct atât calitativ cât și numeric.

Ca dezavantaj, nu pot modela fenomene cu un grad înalt de heterogenitate.

Acuratețea predicției este puternic influențată de următorii factori:

- identificarea în mediu extern a tuturor formelor chimice bioaccesibile ale metalului,
 - în cazul prezenței mai multor metale, natura lor competitivă sau cooperativă în raport cu bioaccesibilitatea,
 - identificarea tuturor căilor de expunere,
 - identificarea țesuturilor și organelor de acumulare,
 - cinetica internă,
 - măsura în care modelul matematic ține cont de natura dinamică a procesului de bioacumulare a metalelor,
 - scara spațio-temporală de evaluare a parametrilor,
 - controlul erorii de rezolvare a modelului matematic.

În secțiunea următoare vom prezenta modelul biodinamic iar în secțiunea 3 vom ilustra capacitățile modelului prin câteva exemple fictive.

2 Model biodinamic de bioacumulare

În procesul de modelare matematică a procesului de bioacumulare este necesară introducerea unor concepte și principii de acumulare care să permită predicția concentrației contaminantului în organism în funcție de distribuția acestuia în mediul extern de contact. Un principiu extrem de util s-a dovedit a fi principiul conservării masei. Acest principiu își are originea în fizică și în formularea lui intervin două concepte fundamentale: *flux de masă* și *producția de masă*. Fluxul de masă cuantifică intrările și ieșirile de masă din sistem iar producția de masă cuantifică cantitatea de masă nou creată sau distrusă în cadrul sistemului. Când este aplicat la acumularea metalelor într-un organism biologic și având în vedere că metalele nu pot fi distruse sau create de către organism, principiul poate fi formulat astfel:

Variația în timp a cantității de metal acumulată în organism este egală cu diferența dintre cantitatea preluată și cantitatea eliminată.

Pentru un sistem de n bioreceptori interconectați și un singur contaminant avem un sistem de n ecuații diferențiale ordinare de forma:

$$\frac{dc_i}{dt} = \mathcal{F}_i(\mathbf{c}, \mathbf{u}) - \mathcal{G}_i(\mathbf{c}, \mathbf{w}), \quad i = \overline{1, n} \quad (1)$$

unde vectorul $\mathbf{c} \in \mathbb{R}^n$ desemnează ansamblul concentrațiilor în sistemul de bioreceptori, c_i concentrația în bioreceptorul i -indexat, $\mathcal{F}_i(., .)$ fluxul de masă care intră în bioreceptorul i , $\mathcal{G}_i(., .)$ fluxul de masă care iese din bioreceptorul i , \mathbf{u} mulțimea parametrilor de care depinde preluarea contaminantului iar \mathbf{w} mulțimea parametrilor de care depinde fluxul de eliminare.

La echilibru, fluxul de intrare egalează fluxul de iese așa încât distribuția concentrației de echilibru \mathbf{c}^e în sistemul de bioreceptori este dată de soluția unui sistem de ecuații algebrice

$$\mathcal{F}_i(\mathbf{c}^e, \mathbf{u}) = \mathcal{G}_i(\mathbf{c}^e, \mathbf{w}), \quad i = \overline{1, n}. \quad (2)$$

O remarcă importantă trebuie făcută în legătură cu concentrația de echilibru. Spre deosebire de modelele care se bazează pe metoda partiției, valoarea de echilibru obținută ca soluție a ecuației (2) înglobează în sine mecanismele de asimilare și eliminare.

Un caz interesant care poate fi modelat cu succes printr-un model de tipul (1) este cel al sistemelor organizate în mod ierarhic pe lanțul alimentar și care conviețuiesc într-un mediu contaminat [3], [5]. Organismele aflate pe o treaptă superioară lanțului trofic sunt expuse conatminării atât prin contact direct cât și prin intermediul alimentar vezi figura (1).

Presupunem că bioreceptorii în sistem au fost indexați ierahic, dacă $i < j$ atunci bioreceptorul i poate fi sursă de hrană pentru bioreceptorul j . În plus facem următoarele ipoteze:

- a) pentru orice j și i cu $i \leq j$ bioreceptorul j nu poate fi sursă de hrană pentru bioreceptorul i ;
- b) fluxul de masă depinde liniar de concentrațiile masice;
- c) fluxul de eliminare depinde numai de concentrația masică internă a bioreceptorului.

Pe baza acestor ipoteze, fluxurile \mathcal{F} și \mathcal{G} pot fi scrise sub forma

$$\mathcal{F}_i = k_i^u c_w + \sum_{j=1}^n p_i^j \alpha_i^j K_i^j c_j, \quad \mathcal{G}_i = k_i^e c_i, \quad (3)$$

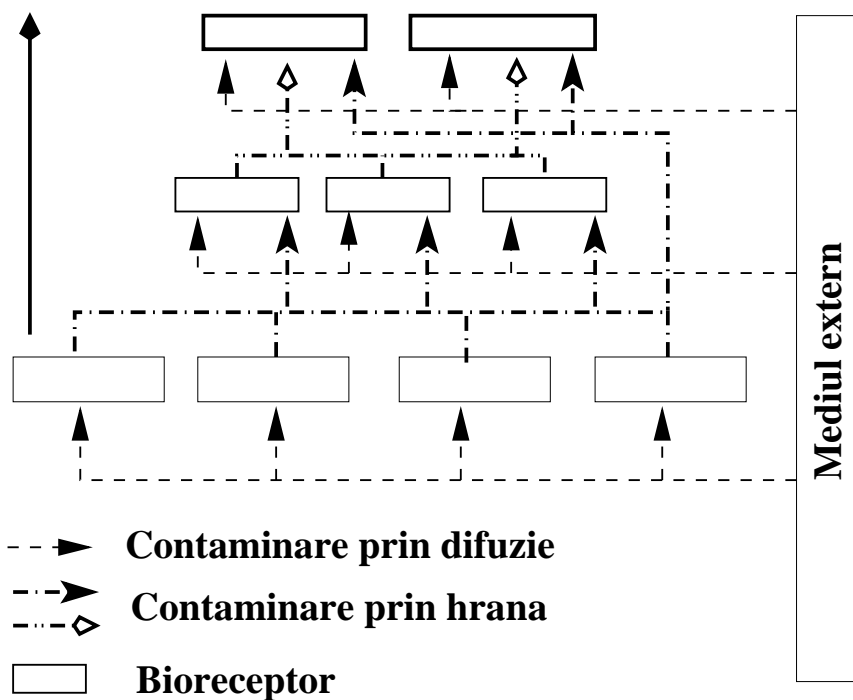


Figure 1: Sistem de bioreceptori organizat ierarhic în raport cu sistemul de alimentație. Organismele aflate pe treptele superioare ale lanțului trofic sunt supuse contaminării atât prin intermediul surselor de hrană cat și prin contact direct cu mediul extern.

în care toate cantitățile sunt pozitive și au semnificațiile:

k_i^u rata de preluare directă din mediul extern;

c_w concentrația contaminantului în mediul extern;

p_i^j factor de preferință alimentară;

α_i^j eficiența de asimilare chimică;

K_i^j rata de consum alimentar;

k_i^e rata de eliminare.

Matricea de preferință alimentară satisface următoarele proprietăți

$$p_i^j = 0 \text{ pentru } j \geq i, \quad (4)$$

dacă există j astfel încât $p_i^j \neq 0$ atunci

$$\sum_{j=1}^n p_i^j = 1 \quad (5)$$

În cele ce urmează vom lucra cu relația de ordine parțială în \mathbb{R}^n definită de ordonarea pe componente. Spunem că

$$\mathbf{x} \geq \mathbf{y}$$

dacă

$$x_i \geq y_i \quad \forall i = \overline{1, n}.$$

Independent de valorile parametrilor care intervin în evaluarea fluxurilor (3) soluțiile sistemelor (1), (3) posedă două proprietăți remarcabile: punctul de echilibru este asimptotic global stabil și depinde monoton de concentrația mediului extern și rata de acumulare \mathbf{k}^u . Mai precis avem:

P1) *independent de starea inițială sistemului soluția tinde asimptotic către starea de echilibru \mathbf{c}^e , când timpul tinde la infinit:*

$$\mathbf{c}(t) \rightarrow \mathbf{c}^e, \quad t \rightarrow \infty;$$

P2) *starea de echilibru depinde monoton crescător de rata de acumulare din mediul extern și concentrația contaminantului în mediul extern:*

$$\begin{aligned} \mathbf{c}_1^e &\geq \mathbf{c}_2^e \text{ dacă } c_{w1} \geq c_{w2}, \\ \mathbf{c}_1^e &\geq \mathbf{c}_2^e \text{ dacă } \mathbf{k}_1^u \geq \mathbf{k}_2^u. \end{aligned}$$

Sistemul (1) cu ipotezele (3) poate fi scris compact sub forma

$$\frac{d\mathbf{c}}{dt} = \mathbf{A}\mathbf{c} + \mathbf{k}^u. \quad (6)$$

Se presupune cunoscut vectorul concentrațiilor la momentul inițial, $t = 0$:

$$\mathbf{c}(0) = \mathbf{c}_0.$$

Matricea A este o matrice inferior triunghiulară. Având în vedere această structură a matricii A , soluția sistemului poate fi obținută în două moduri diferite. O cale de calcul folosește exponențiala unei matrici, astfel încât soluția sistemului (6) poate fi scrisă sub forma

$$\mathbf{c}(t) = \exp(\mathbf{A}t)\mathbf{c}_0 + \int_0^t \exp(\mathbf{A}(t-s))\mathbf{k}^u ds. \quad (7)$$

În cazul în care matricea de interacție A este inversabilă, integrala din membrul drept poate fi calculată și obținem

$$\mathbf{c}(t) = \exp(\mathbf{A}t)\mathbf{c}_0 + \mathbf{A}^{-1}(\exp(\mathbf{A}t) - \mathbf{I})\mathbf{k}^u. \quad (8)$$

La echilibru, distribuția de concentrație este dată de

$$\mathbf{c}^e = -\mathbf{A}^{-1}\mathbf{k}^u. \quad (9)$$

A două metodă este una iterativă și folosește în mod esențial structura inferior triunghiulară a matricii sistemului.

$$c_i(t) = \exp(-k_i^e t)c_{0i} + k_i^u c_w \frac{1 - \exp(-k_i^e t)}{k_i^e} + \int_0^t \exp(-k_i^e(t-s)) \sum_{j=1}^{i-1} a_i^j c_j(s) ds. \quad (10)$$

Distribuția concentrației la echilibru este dată de

$$c_i^e = \frac{k_i^u}{k_i^e} c_w + \sum_{j=1}^{i-1} \frac{a_i^j}{k_i^e} c_j^e. \quad (11)$$

Formula (11) permite demonstrarea unei a treia proprietăți a punctului de echilibru, anume

P3) *punctul de echilibru este monoton descrescător în raport cu rata de eliminare*

$$\mathbf{c}_1^e \geq \mathbf{c}_2^e \text{ dacă } \mathbf{k}_1^e \leq \mathbf{k}_2^e.$$

Pentru o mai bună înțelegere a modelului biodinamic de mai sus, în secțiunea următoare vom prezenta o serie de cazuri particulare.

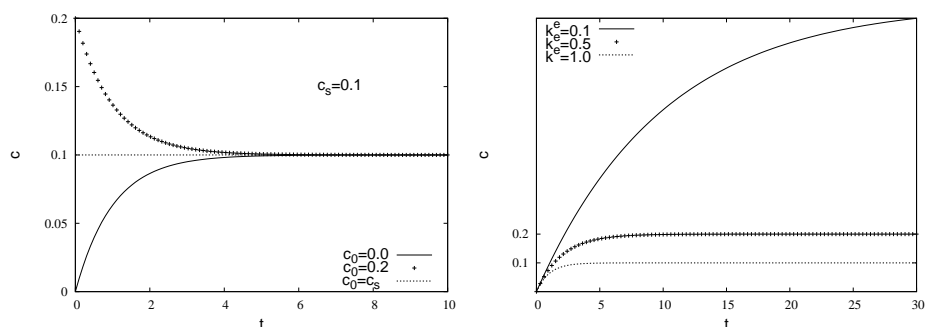


Figure 2: Independent de gradul inițial de contaminare, evoluția în timp este către o stare de echilibru determinată de ratele de acumulare și eliminare, respectiv de nivelul contaminantului în mediu (stânga). Rata de eliminare controlează viteza de atingere a stării de echilibru (dreapta).

3 Exemple

Exemplul 1

Cel mai simplu exemplu de model biodinamic este cel în care intervine un singur bioreceptor, care este expus direct unei singure specii de metal, într-un singur mediu,

$$\frac{dc}{dt} = k^u c_w - k^e c. \quad (12)$$

Modelul a fost utilizat ca model de calcul pentru bioacumularea ^{65}Zn din apă de către o specie de scoici marine *Mytilus edulis* [8]. Soluția este foarte simplă

$$c(t) = \exp(-k^e t) c_0 + \frac{k^u c_w}{k^e} (1 - \exp(-k^e t)). \quad (13)$$

Soluția staționară (de echilibru) este

$$c^e = \frac{k^u c_w}{k^e}. \quad (14)$$

Exemplul 2

În prezent este larg acceptat că sursele de hrana constituie o cale importantă de contaminare cu metale, [7],[10], [9], [5]. Un model simplificat include doi bioreceptori din care unul este sursa de hrană pentru celalalt.

Sistemul de ecuații are forma

$$\begin{aligned}\frac{dc_1}{dt} &= k_1^u c_w - k_1^e c_1 \\ \frac{dc_2}{dt} &= k_2^u c_w + \alpha_2^1 K_2^1 c_1 - k_2^e c_2\end{aligned}\quad (15)$$

iar soluția este dată de:

$$\begin{aligned}c_1(t) &= \frac{k_1^u c_w}{k_1^e} + \left(c_{01} - \frac{k_1^u c_w}{k_1^e} \right) \exp(-k_1^e t), \\ c_2(t) &= \frac{k_2^u c_w}{k_2^e} + \alpha_2^1 K_2^1 \frac{k_1^u c_w}{k_1^e k_2^e} + \\ &\quad + \alpha_2^1 K_2^1 \frac{c_{01} - \frac{k_1^u c_w}{k_1^e}}{k_2^e - k_1^e} \exp(-k_1^e t) + \\ &\quad + \left[c_{02} - \frac{k_2^u c_w}{k_2^e} - \alpha_2^1 K_2^1 \left(\frac{k_1^u c_w}{k_1^e k_2^e} + \frac{c_{01} - \frac{k_1^u c_w}{k_1^e}}{k_2^e - k_1^e} \right) \right] \exp(-k_2^e t).\end{aligned}\quad (16)$$

Soluția staționară este

$$\begin{aligned}c_1^e &= \frac{k_1^u c_w}{k_1^e}, \\ c_2^e &= \frac{k_2^u c_w}{k_2^e} + \alpha_2^1 K_2^1 \frac{k_1^u c_w}{k_1^e k_2^e}.\end{aligned}\quad (17)$$

În toate situațiile sistemul tinde către o stare staționară, dar evoluția în timp depinde de starea inițială (Figura 3). În anume situații, gradul de contaminare în prădător poate atinge un nivel mai mare decât nivelul avut inițial sau decât cel determinat de starea staționară (regiunea IV). Pentru stările inițiale din regiunea II, procesul de depurare al prădătorului este urmat de un proces de contaminare.

4 Concluzii

Din cele prezentate mai sus se poate vedea că modelele biodinamice sunt foarte flexibile și oferă informații prețioase despre evoluția sistemelor biotice. Deasemenea, aceste modele pot fi folosite cu succes în punerea la punct a unor metode inverse de determinare a unor parametri care intervin în model. În ce privește modelele liniare, rămâne de stabilit domeniul de valabilitate.

O problemă extrem de importantă care merită investigată este aceea a găsirii unor modele biodinamice neliniare, mai acurate. Mai precis, acestea ar trebui să modeleze capacitatea unor organisme de a își regla sistemul intern de asimilare și eliminare a metalelor esențiale astfel încât concentrația acestora să rămână la un nivel optim de funcționare a organismului.

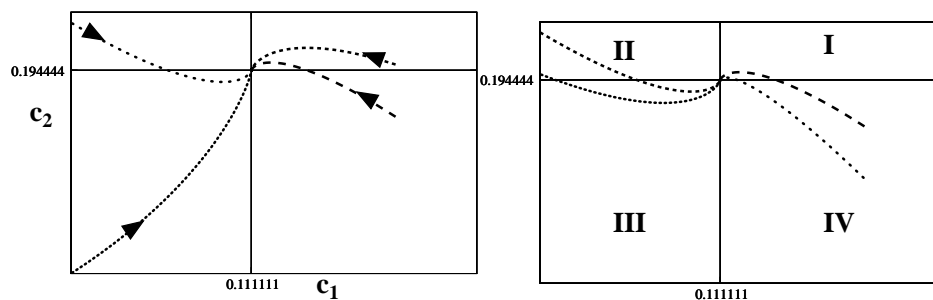


Figure 3: Trajectoriile in spatiul fazelor pentru sistemul (15).

References

- [1] *Framework for metal risk assessment*, EPA/120/R-07/001, www.epa.gov/osa.
- [2] Merag, *Metal environmental risk assessment guidance*, www.metalsriskassessment.org.
- [3] Schlekat, C.E., Lee, B.-G., Luoma, S. N., *Dietary metals exposure and toxicity to aquatic organisms: Implications for ecological risk Assessment*, in Coastal and Estuarine Risk Assessment, Newman, M. (ed.), CRC Press: Boca Raton, FL, 2002.
- [4] Yu Liu, Ya-Juan Liu, *Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics*, Separation and Purification Technology, 61(2008), 229–242.
- [5] Connelly, J.P, Thomann, R. V., *WASTOX, A framework for modelling the fate of toxic chemicals in aquatic environments*, Project Report, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Environmental Research Laboratory-Duluth, large Lakes Research Station, Grosse Ile, Michigan, 1985.

- [6] Samuel, S. N., Philips S. R., *Why is metal bioaccumulation so variable? Biodynamics as a unifying concept*, Environmental Science&Technology, **39**, 7(2005).
- [7] Luoma, S. N., Fisher, N. S., *Uncertainties in assessing contaminant exposure from sediments*, in Ecological Risk Assessments of Contaminated Sediments; Ingersoll, C. G., Dillon, T., Biddinger, G. R. (eds.), SETAC Special Publication Series, Pensacola, FL, 1997.
- [8] Pentreath, R. J., *Radioactive contamination from the environment*, International Atomic Energy Agency publication, IAEA-SM-158/26, Vienna, 1973.
- [9] Thomann, R. V., Mahony, J. D., Mueller, R., *Steady-state model of biota-sediment accumulation factors for metals in two marine bivalves*, Environ. Toxicol. Chem., 1995, 14, 1989-1998.
- [10] Wang, W.-X., Fisher, N. S., Luoma, S. N., *Kinetic determinations of trace element bioaccumulation in the mussel, Mytilus edulis*, Mar. Ecol. Prog. Ser., 140(1960), 91-113.