UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
Facultatea de Biologie
Secția de Ecologie și Protecția Mediului

Modelarea bioacumulării metalelor grele în plante de cultură din zona Copșa Mică

Coordonator: Virgil Iordache

Student: Emilia Cojoc

2011

CUPRINS

Introducere..... 2

Capitolul I. Analiza critică a cunoașterii

1.1. Poluarea cu metale grele..... 4

1.2. Circuitele biogeochimice ale metalelor..... 9

1.2.1. Căi de intrare în ecosisteme, speciația chimică a metalelor 9

1.2.2. Distribuția în compartimentele ecosistemului 12

1.2.3. Procesul de bioacumulare în ecosisteme terestre..... 14

1.2.3.1. Parametri ai solului implicați în procesul de biocumulare..... 14

1.2.3.2. Preluarea și acumularea metalelor în plante..... 15

1.2.3.3. Acumularea din plante în consumatori..... 20

1.3. Modele și modelare în ecologie..... 21

1.3.1. Utilitatea modelelor și a modelării în ecologia sistemică..... 31

1.3.2. Modele deterministe și modele statistice..... 34

1.3.3. Modelarea bioacumulării în sisteme terestre..... 37

1.3.3.1 Modele de predicție a concentrațiilor metalelor grele în plante..... 38

1.4. Utilitatea modelării bioacumulării pentru managementul zonelor contaminate..... 43

1.5. Concluziile analizei critice și direcții de cercetare identificate..... 46

Capitolul II. Studiu de caz: zona Copşa Mică

2.1. Localizare, caracterizare generală..... 47

2.2. Surse de poluare cu metale grele..... 50

2.3. Date şi modele existente relevante pentru zonă..... 53

2.4. Modele statistice obţinute și potențialul lor de utilizare în evaluarea riscului..... 57

Concluzii..... 69

Bibliografie..... 71

Anexa 1 Sinteza informaţiilor existente în literatura de specialitate cu privire la distribuţia microelementelor în agrosistemele din România..... 80

Anexa 2 Corelații între metale din sol și din frunze de porumb în zona Copșa Mică..... 96

Introducere

Poluarea reprezintă una dintre căile cele mai importante de deteriorare a capitalului natural (Botnariuc şi Vădineanu 1982, Vădineanu 1998). Dintre categoriile de poluanţi, cei stabili chimic şi cu toxicitate mare ridică cele mai mari probleme manageriale. Metalele grele fac parte din această categorie.

Pentru a fundamenta deciziile referitoare la managementul zonelor contaminate cu metale grele este necesară evaluarea efectelor acestora, atât asupra componentelor capitalului natural, cât şi asupra sistemelor socio-ecologice. Primul pas în acest sens este caracterizarea distribuţiei lor în compartimentele acestor sisteme. În particular, dacă ne interesează să evaluăm efectele metelelor grele asupra populaţiilor umane din zonele contaminate trebuie să caracterizăm căile lor de transfer din compartimentele de stocare (de exemplu din sol) către populaţia umană.

Una dintre cele mai importante astfel de căi de transfer este prin consumul alimentelor de origine vegetală şi animală produse în zona contaminată. Această cale de transfer prezintă un rol important în special acolo unde sursa de poluare este plasată în apropierea unor sisteme socio-economice rurale caracterizate de o agricultură de subzistenţă.

În România există câteva zone critice din punct de vedere al poluării cu metale grele (Baia mare, Zlatna, Copşa Mică). Dintre acestea, zona Copşa Mică prezintă cel mai mare risc de interceptare al metalelor grele prin intermediul hranei locale produse local, datorită abundenţei mari de agrosisteme în structura complexelor socio-ecologice.

În acest context, se pune problema evaluării riscului asociat utilizării terenurilor contaminate pentru culturi agricole. Evaluarea riscului necesită caracterizarea distribuţiei spaţio-temporale a metalelor, dar şi a expunerii populaţiei umane şi a populaţiilor din structura capitalului natural la metale. Prioritară politic în condiţiile unor resurse insuficiente este evaluarea expunerii populaţiei umane. Această lucrare se adresează în mod special unui singure etape dintre cele care trebuie parcurse pentru evaluarea expunerii populaţiilor umane din zona Copşa Mică la metele grele, şi anume biocumulării acestora din solul sistemele agricole în plantele de cultură cele mai reprezentative pentru sistemele respective.

În Figura 1 sunt prezentate scopul, obiectivele lucrării şi activităţile efectuate pentru atingerea lor.

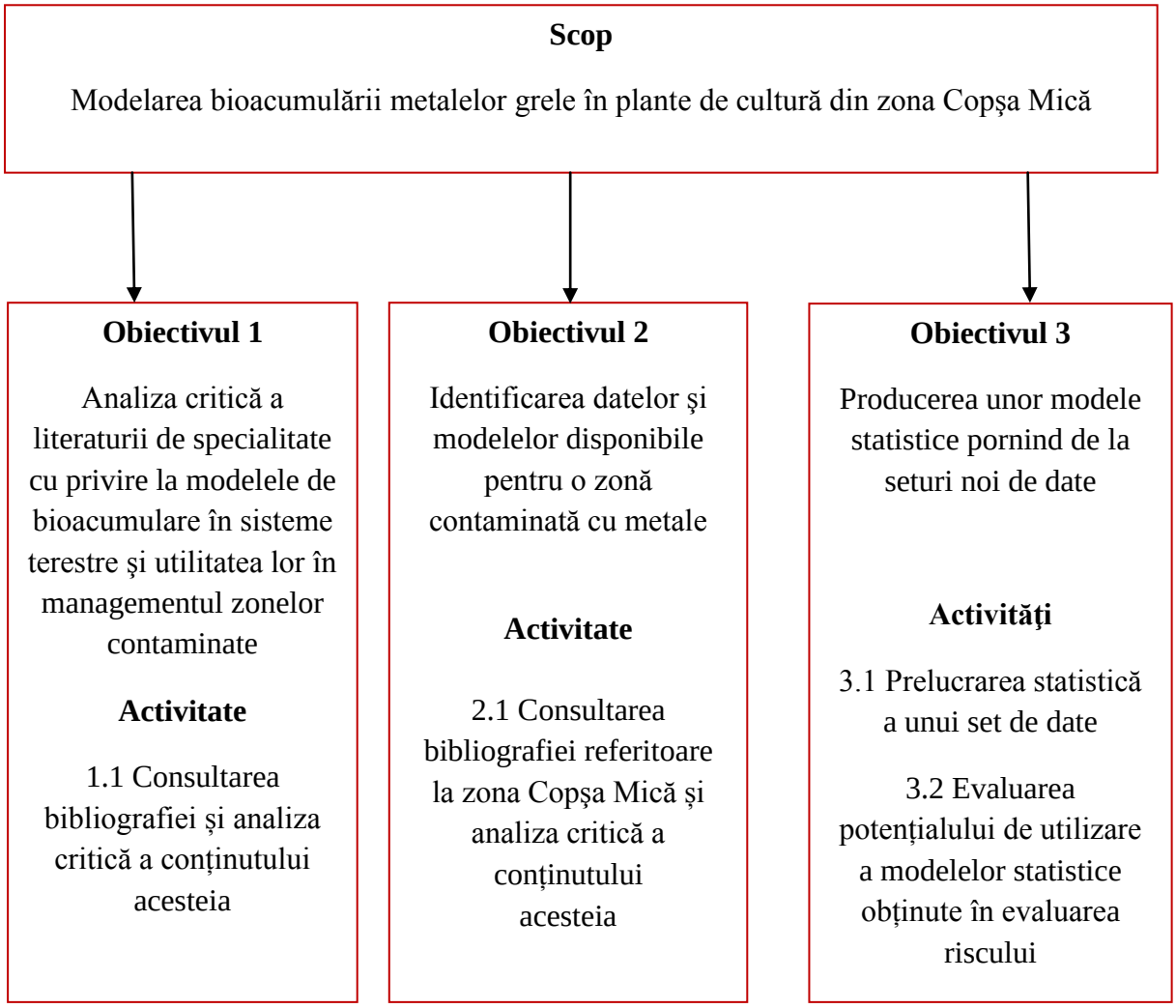


Figura 1 Scopul, obiectivele şi activităţile lucrării.

Rezultatele prezentate în această lucrare reprezintă doar modeste contribuţii la rezolvarea unor probleme care, deşi par simple în comparaţie cu modelarea unui întreg circuit biogeochimic local, sunt în realitate complexe datorită heterogenităţii spaţiale mari a distribuţiei metalelor, variabilităţii mari a factorilor de bioacumulare a metalelor grele în plante, precum şi dinamicii în timp a factorilor de bioacumulare pe parcursul sezonului de creştere.

Lucrarea este structurată într-o parte teoretică, în care este expusă analiza critică a cunoaşterii în domeniu, şi un studiu de caz, în care este analizată situaţia zonei Copşa Mică, disponibilitatea datelor pentru evaluarea riscului în această zonă şi, pe baza acestora, sunt construite câteva modele de bioacumulare a metelor grele în plantele de cultură din zonă.

Capitolul I Analiza critică a cunoașterii

1.1 Poluarea cu metale grele

Termenul poluare apare definit[1] drept contaminarea mediului cu un poluant, iar poluantul este considerat un produs auxiliar derivat din activitățile umane, care intră și devine concentrat în mediu, unde poate cauza daune speciei umane sau altor specii. Poluanții includ, pe lângă substanțele chimice, zgomotul, vibrațiile și modificarea temperaturii ambientale.

Asupra definirii fenomenului de poluare controversele apar în stabilirea sensului corect al termenului poluant. Unele definiții consideră că termenul „poluant" indică orice concentrație a unei substanțe potențial dăunătoare (suprapunându-se sensului termenului contaminant), chiar dacă efectele sunt sau nu observabile, pe când altele consideră că poluantul indică doar concentrația dăunătoare, în situațiile când toxicitatea a apărut. Criticile aduse celei de-a doua accepții sunt că efectele poluantului nu pot fi înțelese pe deplin la un moment dat (Alloway, 1994), și că doar în situații rare acesta nu are efecte dăunătoare (Postolache și Postolache, 2000). În practică termenii poluant și contaminant sunt utilizați cu același înțeles, deși adesea poluarea, spre deosebire de contaminare, are conotații negative mai puternice.

Pentru a înțelege fenomenul poluării trebuie, în primă instanță, să definim identitatea și natura potențialilor contaminanți (Pepper și colab., 2006). Demersul de clasificare a poluanților este foarte dificil (Postolache și Postolache, 2000) și se realizează din perspectiva mai multor criterii de clasificare. O modalitatea de clasificare care ia în considerare natura chimică a poluanților este prezentată în Tabelul 1.

O dată cu clasificarea poluanților conform naturii chimice, în Tabelul 1, se prezintă și acțiunea acestora asupra principalelor compartimente ale sistemelor ecologice. Poziția metalelor grele indică , pe de o parte, apartenența la clasa poluanților chimici, pe de altă parte, caracterul ubicuitar în acțiunea acestora asupra tuturor compartimentelor sistemelor ecologice.

Metalele grele sunt elemente chimice ce aparțin în mod natural sistemelor ecologice (Greger, 2004), însă au devenit poluanți o dată cu exploatarea (Postolache și Postolache, 2000). Acest fenomen a condus la intrări din sursele antropice ce depășesc cu mult contribuțiile din sursele naturale (Nriagu 1984 citat de Adriano, 2001). Fiecare metal poate fi caracterizat de un factor de îmbogățire antropogenă, ce reprezintă procentul asociat surselor antropice din totalul

[1] Conform Allaby, M., 2005, *A dictionary of Ecology (3rd Ed)*, Oxford University Press, p. 345

emisiilor anuale ale unui metal. Acest factor este 97% pentru Pb, 89% pentru Cd, 72% pentru Zn, 66% pentru Hg, și 12% pentru Mg (Postolache și Postolache, 2000). Alături de potențialul de toxicitate al metalelor, factorul de îmbogățire antropogenă indică prioritatea ce trebuie acordată în alegerea metalelor ce necesită a fi luate în lucru (Iordache, 2009).

Tabelul 1 Clasificarea poluanților (adaptat după Ramade 1989, citat de Postolache și Postolache, 2000)

Natura poluanților	Compartiment/ecosistem afectat			
	atmosferic	continental	limnic	marin
Poluanți fizici				
Radiații ionizante	+	+	+	+
Poluare termică	+	+	+	+
Poluanți chimici				
Hidrocarburi	+	+	+	+
Materiale plastice		+	+	+
Pesticide	+	+	+	+
Detergenți		+	+	+
Diferiți compuși de sinteză	+	+	+	+
Derivați ai sulfului	+	+	+	
Azotați	+	+	+	+
Fosfați		+	+	+
Metale grele	+	+	+	+
Floruri	+	+		
Particule minerale	+	+		
Poluanți biologici				
Materie organică moartă			+	+

Astfel, sursele de proveniență a metalelor în mediu, pot fi atât de origine naturală cât și antropogenă. Principalele surse naturale sunt reprezentate de roci și soluri (Bradl, 2005), iar principalele surse antropice derivă din activitățile socio-economice, ilustrate în Tabelul 2.

Asupa definirii termenului de "metal greu" accepțiile sunt foarte diverse și considerate a nu fi satisfăcătoare din punct de vedere chimic. Prima definire a termenului în literatură[2] este realizată de Bjerrum[3] care consideră "metalele grele" acele metale care au densitatea în formă elementară mai mare decât $7 g \cdot cm^{-3}$. În decursul timpului această definire înregistrează

[2] Conform *Oxford Enghlish Dictionary*
[3] În lucrarea *Inorganic Chemistry* (3rd Danish Ed), 1936

modificări, unii autori[4] considerând metalele grele cele cu densitatea mai mare decât $4g \cdot cm^{-3}$, alții atribuie o densitate mai mare decât $5g \cdot cm^{-3}$ (Parker, 1989, Lozet și Mathieu 1991, Morris 1992), sau $4,5g \cdot cm^{-3}$ (Streit, 1994) sau $6g \cdot cm^{-3}$ (Thornton, 1995). Ca urmare a multiplicității interpretărilor s-a considerat a nu fi corect utilizat, cu scopul definirii, criteriul densității. Momentan clasificarea se realizează în funcție de proprietățile chimice ale metalelor (Nieboer și Richardson, 1980, citați de Iordache 2009), iar termenul "metal greu" rămâne un termen neclarificat în științele naturii (Appenroth, 2010).

Tabelul 2 Surse din sistemul socio-economic care generează metale grele (preluat după Agarwal, 2009)

Sursă	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg	Ni	Zn
Minerit și procesarea minereurilor	+	+	-	+	-	+	-	+
Metalurgie	+	+	+	+	+	+	+	+
Industria chimică	+	+	+	+	+	+	-	+
Industria aliajelor	-	-	-	-	+	-	-	-
Industria vopselelor	-	+	+	-	+	-	-	+
Industria sticlei	+	-	-	-	+	+	-	-
Industria celulozei și hârtiei	-	-	+	+	+	+	+	-
Tăbăcirea pieilor	+	-	+	-	-	+	-	+
Vopsirea și imprimarea textilelor	+	+	-	+	+	+	+	+
Industria îngrășămintelor chimice	+	+	+	+	+	+	+	+
Industria clor-alcaliilor	+	+	+	-	+	+	-	+
Rafinarea petrolului	+	+	+	+	+	+	-	+
Arderea cărbunilor	+	+	+	+	+	+	+	-

Metalele grele sunt deopotrivă atât de interes industrial cât și de interes biologic și ecologic. Multe metale sunt de inters datorită proprietăților toxice sau datorită faptului că sunt esențiale pentru supraviețuirea și sănătatea organismelor animale și vegetale (Sarkar, 2002), deși, cel mai frecvent accentul cade pe aspectul poluării și al toxicității (Alloway, 1994). Cele implicate în funcționalitatea organismelor vii se află fie în cantitate mare: Ca, K, Mg, Na, sau în urme (sub $1mg \cdot kg^{-1}$ țesut): Fe, Cu, Mn, Zn, Co, Mb, Se, Cr, Ni, V, Si, As (Postolache și Postolache, 2000).

Problematica asociată metalelor grele implică două situații: una legată de excesul în anumite compartimente ale sistemelor ecologice, fapt ce cauzează perturbarea funcționalității acestora și implicit daune asupra sănătății speciei umane, iar a doua legată de deficiența cantitativă a

[4] Editorii Van Nostrand's *International Encyclopaedia of Chemical Science*, 1964 și editorii Grant and Hackh's *Chemical Dictionary*, 1987

anumitor metale, în sistemele agricole, care determină limitarea productivității (Agarwal, 2009).

Metalele grele reprezintă o categorie importantă de poluanți toxici stabili (Ramade, 1992 citat de Iordache 2009). Spre deosebire de poluanții organici, metalele nu sunt biodegradabile, au caracter puțin mobil în general, și din aceaste cauze persistă în compartimentele de stocare (sol, sedimente) pentru o perioadă lungă de timp (Adriano, 2001). Metalele nu sunt nici create nici distruse de procese biologice sau chimice. Aceste procese pot determina doar trecerea metalul în specii chimice diferite (schimbarea valenței) sau conversia între forme anorganice și organice (Fairbrother și colab., 2007).

Una dintre principalele problemele asociate persistenței este reprezentată de potențialul de bioacumulare și bioamplificare a metalelor grele, care poate conduce la creșterea persistenței poluantului în ecosistem (Iordache, 2009), cu riscuri pe termen lung la nivelul sistemelor ecologice. Stabilirea diferențiată a toxicității metalelor grele depinde de proprietățile chimice ale metalelor și a compușilor lor cât și de proprietățile organismelor expuse contaminării (Duffus, 2002). Totuși, un potențial ridicat de bioacumulare nu implică în mod necesar și un potențial ridicat de toxicitate (McKim și Schmieder, 1991 citați de Streit 1992, citați de Iordache, 2009), situația fiind specifică fiecărui element în parte.

Poluarea cu metale grele a sistemelor ecologice reprezintă o problemă de mare importanță datorită pătrunderii și metalelor grele în structura lanțurilor trofice și a influenței asupra funcționării biocenzei (Ma, 1997, Adams și colab., 2000). Prezența concentrațiilor ridicate a metalelor toxice în sistemele ecologice, în special în cele agricole, poate cauza implicații serioase asupra sănătății umane. O altă direcție de interes este situația economică, afectată prin scăderea productivității biologice și prin modificarea relațiilor comerciale, pe plan intern și extern (Adams și colab., 2000).

Recomandarea pentru o abordare corectă a problematicii poluării în general, și a poluării cu metale grele în particular, provine din sfera ecologiei sistemice, care ia în considerare scara spațio-temporală și timpul mare de latență în elaborarea răspunsurilor a sistemelor ecologice, și propune pentru soluționare proiectarea acțiunilor la scară spațială adecvată (Rîșnoveanu, 2004). Conform fundamentării teoretice și metodologice a ecologiei holiste evaluarea riscului potențial trebuie să se realizeze într-o manieră integrată, idee reprezentată în Figura 2, în contextul identificării corecte a categoriilor de sisteme ecologice și recunoașterii faptului că fiecare categorie de substanțe chimice are o specificitate în comportament (Vădineanu, 1998).

I.Precondiții

Model structural prin care se identifică sistemul sau sistemele ecologice complexe care există sau în care ar urma să pătrundă un compus chimic dat

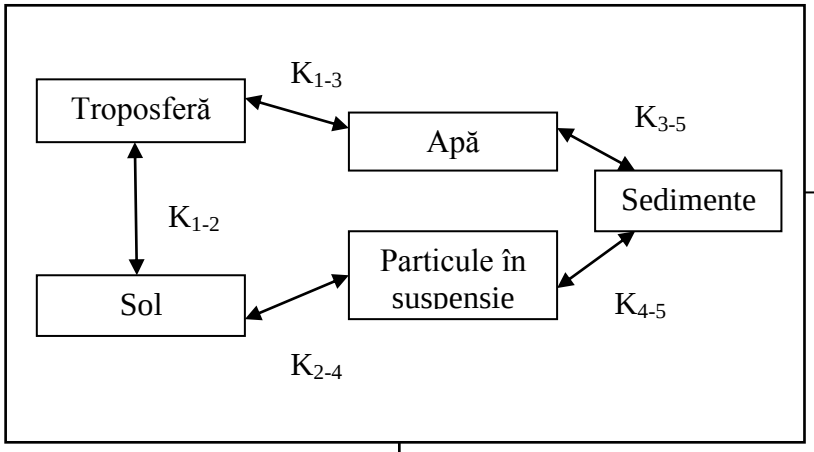
Date pentru identificarea compusului sau clasei de compuși chimici: structură, proprietăți, utilizare, depozitare

II. Distribuția în compartimentele UHGM și troposferă; schimburi și mecanisme de transformare. Modelare matematică

III. Efecte determinate prin expunere și consum: indivizi și populații(teste de toxicitate)

IV. Accesibilitatea pentru sistemul de ciclare și comportamentul compusului chimic. Modelare matematică

V. Efecte ecotoxicologice (efecte la distanță, cumulate și pe termen lung). Modelare matematică



TOXICITATE LETALĂ ȘI SUBLETALĂ

- Modificări structurale: celulă, țesuturi, organe
- Efecte asupra proceselor biochimice și fiziologice
- Mutageneză și modificarea structurii gentice a populațiilor

- Transfer între modulele trofodinamice
- Biotransformarea
- Bioacumulare și concentrare

- Simplificarea structurii modulelor trofodinamice și a rețelei trofice în ansamblul său
- Deteriorarea genofondului
- Diminuarea productivității și a calității resurselor și serviciilor
- Deteriorarea structurii genetice și a stării de sănătate a populației umane

Figura 2 Structura modelului de abordare integrată și de evaluare a căilor de transfer, a transformărilor și efectelor toxice potențiale ale diferitelor clase de substanțe chimice (după Vădineanu, 1998)

1.2 Circuite biogeochimice ale metalelor

1.2.1 Căi de intrare în ecosisteme, speciația chimică a metalelor

Sursele antropice de proveniență a metalelor grele sunt bine defintite spațial, dar dispersia metalelor în sistemele terestre adiacente surselor sunt rar uniforme (Baker, 1987 citat de Watmough, 1995). O serie de factori ca direcția vântului, înălțimea coșurilor surselor de emisie, particularitățile fizico- chimice ale compușilor, capacitatea de retenție a vegetației sunt semnificative (Alloway, 1990) pentru distribuția metalelor în compartimentele abiotice din cadrul sistemelor terestre. Solul și litiera sunt unele dintre rezervoarele finale unde metalele grele tind să fie reținute în orizonturile superioare (Coughtrey și colab., 1979, Martin și Coughtrey, 1987 citați de Watmough, 1995). Distribuția metalelor în compartimentele abiotice și biotice, reprezentată în Figura 3, depinde de calea de intrare în ecosistem și de forma în care intră (Iordache, 2009).

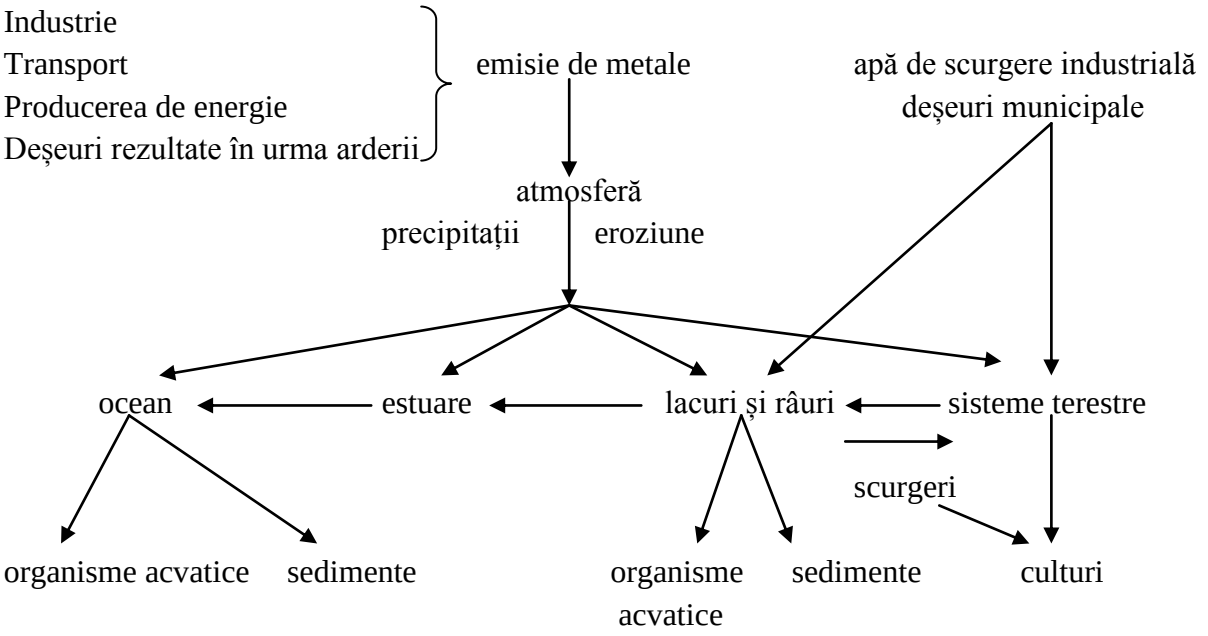


Figura 3 Dispersia metalelor în mediu (preluată după Agarwal, 2009)

Mobilitatea metalelor este direct influențată de „speciația chimică" a acestora. Speciația chimică a metalelor determină comportamentul și toxicitatea acestora în mediu (Fairbrother și colab., 2007). În contextul chimiei mediului, specialiștii denumesc specia metalică drept "forma specifică a unui element definită ca și compoziție izotopică, starea electronică sau oxidativă, structură complexă sau moleculară" (Templeton și colab., 2000). Speciația se referă așadar la apariția metalelor în diferite forme chimice. Aceste forme pot să includă: ioni

metalici liberi, complexe metalice dizolvate în soluții și adsorbite pe suprafețe solide sau specii metalice care au coprecipitat în faze solide proprii sau ale altor metale cu concentrații mult mai mari (Fairbrother și colab., 2007). Speciația unui metal modifică atât toxicitatea acestuia cât și anumite procese ca: volatilizarea, fotoliza, adsorbția, depunerea atmosferică, echilibrul acido-bazic, polimerizarea, complexarea, reacțiile de transfer de electroni, echilibrul de solubilitate și precipitare, transformările realizate de microorganisme, difuzia (Bodek și colab., 1988, citat de Fairbrother și colab., 2007). Metalele sunt clasificate în acord cu două caracteristici ce se află în strânsă legătură cu comportamentul biogeochimic al acestora în sol și în sistemele acvatice (Sposito, 2008):

→ Potențialul ionic (IP) – (măsură a forței de atracție între ioni) - raportul între sarcina electrică și raza ionică (Z/r)

→ Caracterul de Clasă A, Clasă B sau intermediar – în funcție de tipul interacțiunii ion metalic-ligand (afinitatea relativă a ionilor metalici față de liganzi)

Unul și același metal poate avea caracter de clasă A, clasă B, sau intermediar , în funcție de starea de oxidare sau de natura liganzilor coordinați (Postolache și Postolache, 2000). În Tabelul 3 se realizează clasificarea unor ioni metalici și liganzi după caracterul lor de clasă.

Tabelul 3 Clasificarea unor ioni metalici și a unor liganzi după caracterul lor de clasă (adaptat după Brezeanu și colab., 1990 citați de Postolache și Postolache, 2000)

Tipul speciei	Clasă A	Clasă B	Caracter intermediar
Ioni metalici (acceptori de electroni)	Na^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+},Sr^{2+}, Al^{3+},As^{3+}, Mn^{2+}, Mn^{7+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Cr^{3+}, Cr^{6+}	Cu^{+}, Ag^{+}, Au^{+}, Cd^{2+}, Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, Tl^{+}	Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+},Cu^{2+} Zn^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}, Sb^{3+}
Liganzi (donori de electroni)	NH_3, R-NH_2, N_2H_4, HO^{-}, O^{2-},R_2O, NO_3^{-} PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^{-}, F^{-}	R^{-}, CN^{-}, SCN^{-}, R_3P, R_2S, RSH, RS^{-}, I^{-}	C_6H_5-NH_2, C_5H_5N, NO_2^{-}, SO_3^{2-}, Br^{-}

Descrierea metalelor în funcție de cele două caracteristici oferă informații nu doar despre modul cum se comportă în termeni de solubilitate și formare a combinațiilor complexe ci și despre toxicitatea lor, caracteristică prezentată în Figura 4.

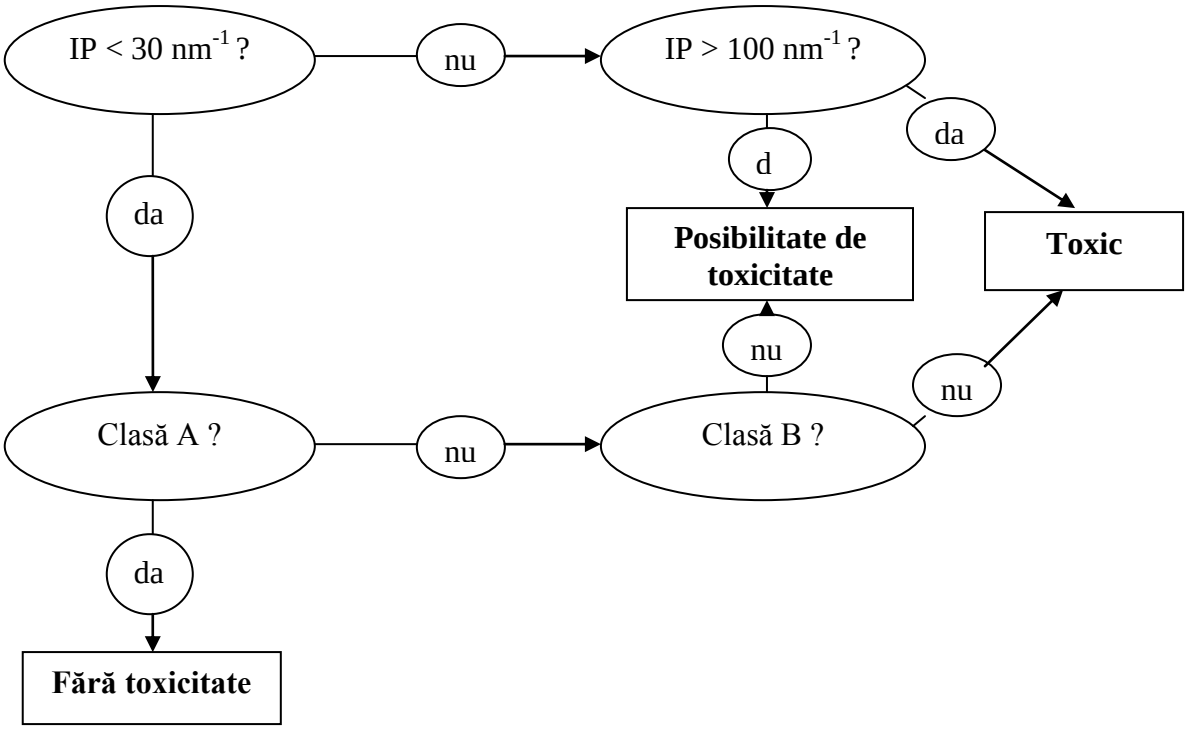


Figura 4 Clasificarea toxicității unui cation metalic la pH ϵ (5,5 ; 7,4) pe baza potențialului ionic (IP) și a caracterului de Clasă A sau Clasă B (preluată după Sposito, 2008).

Pentru un cation metalic, dacă IP < 30 nm^{-1}, și aparține clasei A este puțin probabil să fie toxic (Ca^{2+}), exceptând posibilitatea când concentrațiile sunt foarte mari (Li^{+}, Na^{+}). Dacă IP> 100 nm^{-1}, sau IP < 30 nm^{-1} și cationul metalic are caracter intermediar atunci este destul de probabil să fie toxic, exemplu în prima situație fiind (Cr^{6+}), iar în a doua situație cationii metalelor de tranziție, pe când dacă 30 < IP < 100 nm^{-1} (Be^{2+}, Al^{3+}) sau cationul metalic aparține clasei B atunci este foarte probabil să prezinte toxicitate (Ag^{+}, Hg^{+}).

Transformări

Metalele și metaloidele pot exista în diferite forme chimice, printre care ca și compuși organometalici. Procesele de transformare a metalelor/metaloidelor, ca metilarea, apar ca urmare a interacției cu alți compuși chimici și cu componenetele biologice. Distribuția și ciclarea compușilor oragnometalici între compartimentele acvatice, terestre și atmosferice pot fi mediate fizic, chimic sau biologic. Ratele de metilare și demetilare a compușilor oragnometalici sunt influențate de speciație și biodisponibilitatea metalului, de populațiile de microorganisme, și de o multitudine de alți factori interrelaționați. Anionul S^{2-} și materia organică sunt variabile importante ale mediului care afectează procesul de metilare. Transformările compusilor organometalici pot influența mobilitatea si toxicitatea metalelor.

Procesele de metilare, demetilare sunt dependente de:

- → speciația metalului
- → populațiile de microorganisme
- → variabilele mediului - pH, potențialul redox, materia organică, oxigenul dizolvat, disponibilitatea nutrienților, salinitatea, agenții de complexare
- → distribuția metalelor între compartimente (sediment, apă, aer)

Interrelaționarea acestor procese a făcut ca procesul de clarificare asupra factorilor care controlează procesele să fie dificil și incomplet (Fairbrother și colab., 2007).

Repartizarea și ciclarea biogeochimică a metalelor grele, de la sursele de emisie, în diferitele compartimentele ale sistemelor ecologice, depind de proprietățile fizico-chimice inițiale ale compușilor și particularitățile fizico-chimice ale compartimentelor (Fairbrother și colab., 2007).

1.2.2 Distribuția în compartimentele ecosistemului

Analiza comportamentului unui compus chimic într-un ecosistem reprezintă o problemă complexă (Postolache și Postolache, 2000) deoarece distribuția acestuia se realizează atât în compartimentele abiotice cât și în cele biotice. Procesele de transport a compușilor chimici se pot desfășura în cadrul aceluiași compartiment (apă, aer, sol) sau între compartimente prin mecanisme de advecție și/sau dispersie. O dată intrate în complexul de ecosisteme pe o perioadă de timp suficient de lungă metalele pot fi distribuite pe calea transferului în alte compartimente abiotice ale ecosistemelor complexelor sau în compartimente biotice ale ecosistemelor complexului, sau în alte ecosisteme din complex prin intermediul populațiilor cu mobilitate pasivă sau activă (Iordache, 2009). Transportul și destinația metalelor la scări spațiale mari (regionale și continentale) este în relație de cauzalitate cu proprietățile fizico-chimice ale metalului, ale mediului traversat, și a suprafeței de depozitare (Van Den Hout și colab., 1999 citat de Fritsch și colab., 2010).

La nivelul solului metalele sunt distribuite, potrivit stării chimice în care se află, prin intermediul fluxurilor de suprafață, a fluxurilor hidrologice de infiltrație către apa subterană și a fluxurilor către organismele care preiau pe cale trofică substanțe din sol, aspecte reprezentate în Figura 5.

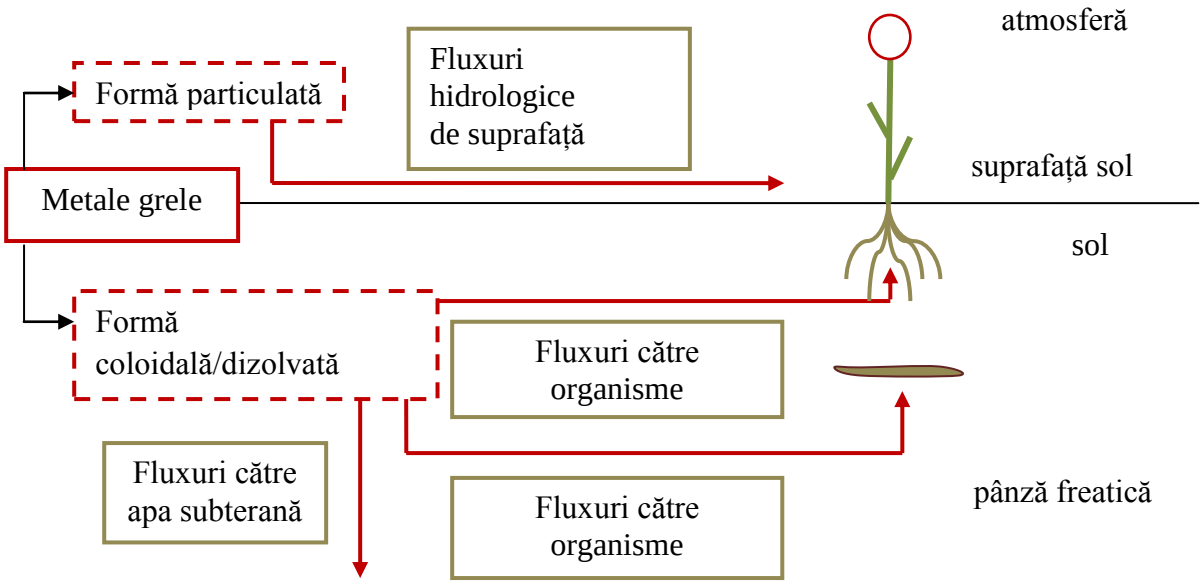


Figura 5 Prezentare schematică a transferului metalelor grele de la nivelul solului.

Distribuția spațială a contaminanților și a receptorilor (organisme animale sau vegetale) variază în timp și spațiu. Căile de transfer către organisme sunt directe și indirecte, iar pentru situația în care zona contaminată este repezentată de sol, se poate dezvolta un model conceptual care identifică căile predominante de expunere pentru organisme, model reprezentat în Figura 6.

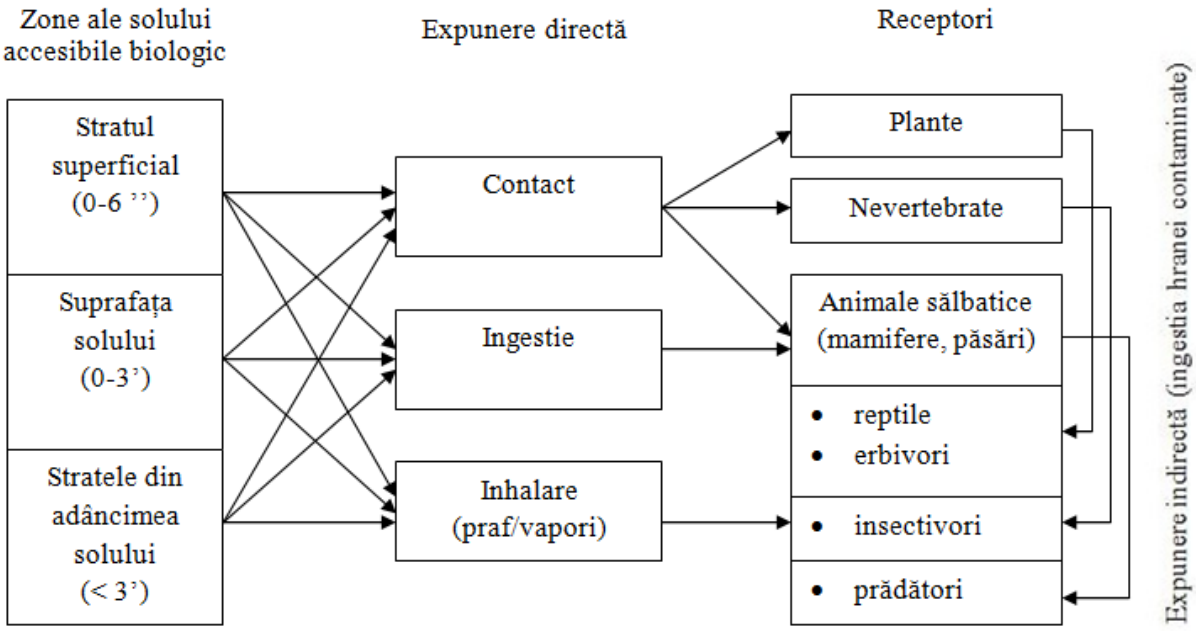


Figura 6 Model conceptual ipotetic pentru expunerea directă și indirectă a organismelor la solul contaminat (preluată după Menzie și colab., 2000 citat de Committee on Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments, 2003).

În funcție de calea de transfer predominantă diferite procese de biodisponibilitate devin specifice și sunt luate în considerare pentru procesul de bioacumulare și ulterior în procesul de asistare a deciziilor.

1.2.3 Procesul de bioacumulare în ecosistemele terestre

1.2.3.1 Parametri ai solului implicați în procesul de bioacumulare

Este o caracteristică comună tuturor formelor de viață că anumite elemente chimice existente în mediu sunt acumulate iar altele sunt respinse (Clemens, 2002). Bioacumuluarea reprezintă rezultatul legăturilor chimice și fizice locale care trec de nivelul de dispersie al poluantului (Iordache, 2009). Ratele de acumulare sunt guvernate primordial de necesitățile fiziologice, deși pentru anumite elemente (ex. Cu, Zn) apar dileme în necesitatea procesului de preluare. Controlul acumulării de către organisme a metalelor este imperfect iar lipsa specificității în procesul de preluare determină acumularea unor elemente chimice care nu sunt necesare organismelor (Clemens, 2002).

Transferul metalelor din sol către plante este influențat de o varietate de parametri ai solului (Puschenreiter, 2000). Principalii parametrii ai solului ce guvernează procesele de absorbție și desorbție, descriși de Kabata-Pendias (2001) sunt:

- → valorile pH-ului și Eh-ului
- → fracția fină granulometrică (<0.02 mm)
- → materia organică
- → oxizi și hidroxizi, în special de Fe, Mn, Al
- → microorganisme

Concentrația metalelor în sol și biodisponibiliatea acestora vor depinde și de alte proprietăți fizico-chimice ale solului ca natura chimică a siturilor de schimb al metalelor în matricile organice și anorganice, sau afinitatea pentru liganzii anionici din apa aflată în porii solului (Calhôa, 2006), regimul hidrologic, condițiile climatice, conținutul în nutrienți și concentrația altor metale.

Creșterea plantelor, în condiții naturale, determină creșterea pH-ului în rizosferă (Mitsios și colab., 2006). Unele studii indică faptul că modificările valorilor pH-ului și dizolvarea

carbonaților pot mobiliza Pb, Cu, Mn în rizosferă și determina acumularea ulterioară în frunze. Acidifierea solului în zona rădăcinilor conduce la creșterea mobilității pentru Zn și Cu. Aceleiași cauze a scăderii pH-ului i se atribuie și creșterea mobilității Cd. Studii comparative între mecanismele de preluare a metalelor de către hiperacumulatori și nonhiperacumulatori relaționate cu modificările pH-ului din sol și a potențialului redox indică că pentru nonhiperacumulatori formele azotului preluate sunt reponsabile pentru modificările pH-ului (acidifiere), în timp ce pentru hiperacumulatori alte procese, ca eliberarea agenților chelatori (Bernal și colab., 1994)

La nivelul rizosferei, interfața dintre rădăcină și sol, rădăcinile elimină produși de excreție ca acizii oxalic, acetic, fumaric, citric, tartric, acizii uronici și polizaharide care conduc la formarea diferitelor complexe cu ionii metalici (Mench și colab., 1998 citat de Wang, 2009). Eliberarea acestor substanțe modifică capacitatea de fixare și mobilitatea metalelor în sol (Wang, 2009).

Rizosfera are un rol important în biodisponibilitatea elementelor chimice. O serie de mecanisme, proprii plantelor, ca eliminarea H^+, HCO_3^-, respirația și eliberarea CO_2, transpirația, abdorbția și adsorbția, dizolvarea și precipitarea, reacțiile redox, chelarea pot determina modificarea condițiilor chimice din rizosferă. Mecanismele implicate în modificarea condițiilor chimice ale rizosferei cât și în preluarea elementelor chimice diferă în funcție de specie și condițiile solului (Mitsios și colab, 2006).

1.2.3.2 Preluarea și acumularea metalelor în plante

Metalele existente în sistemele ecologice sunt disponibile procesului de preluare într-o anumită proporție din cantitatea de metal din sol, sediment, apă, atmosferă (Lanno, 2003 citat de Fairbrother, 2007). Fracția de metal disponibilă reprezintă cantitatea de metal existentă la un moment dat într-un sistem și care are potențialul de a intra în contact sau de a fi ingerată de organisme (Fairbrother, 2007). Plantele preiau cu ușurință din sol metalele care sunt dizolvate în soluția solului, atât în formă ionică, de chelați sau complexată. Caracteristicile principale ale procesului de absorbție, conform Kabata-Pendias (2001), pot fi sintetizate astfel:

- → se realizează la concentrații foarte mici în soluție
- → depinde, în general, de concentrațiile din soluție, în special pe distanțe mici

→ rata de adsorbție depinde în mod decisiv de prezența H^+ și a altor ioni

→ intensitatea adsorbție variază în funcție de specie și de stadiul de dezvoltare

→ procesul este influențat de anumiți parametrii ai solului ca temperatura, aerația și potențialul redox

→ poate fi selectiv pentru un anumit ion

→ acumularea anumitor ioni poate avea loc și împotriva gradientului de concentrație

→ micorizele au un rol important în procesul de ciclare între mediul extern și rădăcini

Absorbția prin intermediul rădăcinilor este principala cale de transfer a metalelor către plantă. Capacitatea plantelor de a prelua metale din mediul de creștere este evaluată prin raportul între concentrația elementului în plantă și concentrația elementului în sol denumit coeficientul de absorbție biologic (BAC), index de bioacumulare (IBA) sau factor de transfer (TF).

Capacitatea plantelor de preluare a elemetelor chimice variază într-un domeniu larg (Figura 7). Elemente ca Br, Ca, B, Cs, Rb sunt foarte ușor preluate în timp ce elemente ca Ba, Ti, Zr, Sc, Bi, Ga, Fe, Se sunt mai puțin disponibile, însă aceste aspecte se modifica în funcție de particularitățile sistemului sol-plantă. În cazul metalelor, fungii prezintă o afinitate pentru preluarea Hg, Cd, Se, Cu, Zn. Concentrația unor metale ca Zn, Cd, Cu, Cs, Rb într-o pădure cu specii de pin din Japonia (Yoshida și Muramatsu, 1998 citați de Kabata-Pendias, 2001), a fost cu un ordin de mărime mai mare în ciuperci decât în plantele din aceeași zonă, pe când concentrația de Ca și Sr a fost mai mică în ciuperci decât în plante. Preluarea de către plante cu o eficiență diferențiată se datorează și biodisponibilității diferite a ionilor metalici, caracteristică ilustrată în Tabelul 4.

Căile principale de preluare ale metalelor de către plante sunt preluarea radiculară și preluarea foliară.

Preluarea radiculară

Absorbția la nivelul rădăcinii este de două tipuri :

→ pasivă – prin difuzia ionilor din soluția solului în endodermul rădăcinii

→ activă – se realizează cu cheltuială de energie, împotriva gradientului de concentrație.

Unii autori (de ex. Loneragan, J.F., Moore, D.P., Tiffin, L.O citați de Kabata-Pendias, 2001), susțin că absorbția unor elemente chimice este controlată de procese din interiorul rădăcinii, la

o anumită concentrație general distribuită în soluția solului. Principalii factori care influențează procesul de absorbție sunt reprezentați de activitatea ionilor în soluție și de către prezența unor constituenți ai solului, ca microorganismele, care prin asociere cu rădăcinile produc compuși organici ce facilitează eliberarea elementelor chimice în sol.

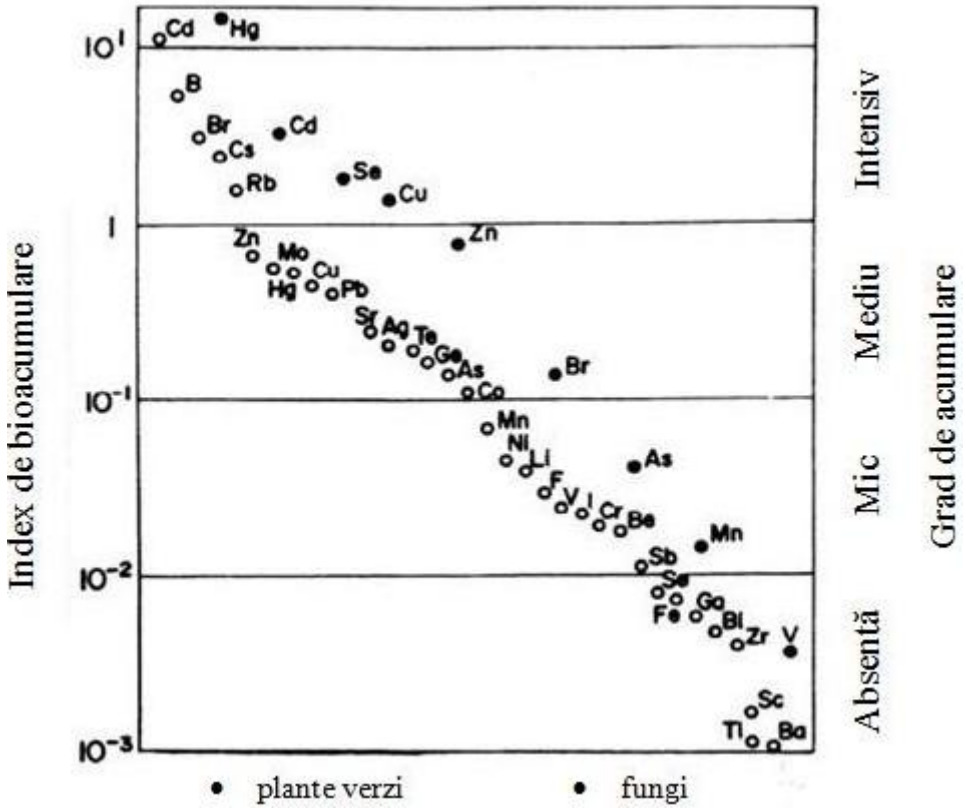


Figura 7 Bioacumularea elementelor chimice din sol de către plante (preluată după Kabata-Pendias, 2001).

Mecanismele de preluare, pasive sau active, sunt specifice fiecărui element chimic (Kabata-Pedias, 2001). Pe calea preluării pasive sunt absorbite în mod special metalele Pb, Ni iar pe calea preluării active Cu, Mo, Zn. În cazul în care structura sau proprietățile rădăcinilor sunt profund alterate preluarea se realizează pasiv. Mecanismele de preluare a elementelor chimice prepusupun desfășurarea unor procese (Kabata-Pendias, 2001):

→ schimbul cationic realizat de rădăcină

→ transportul în interiorul celulelor

→ efectele rizosferei

Tabel 4 Biodisponibilitatea relativă a diferitelor specii metalice din sol (preluat după Kabata-Pendias, 2001).

Specia metalică	Biodisponibilitate
Cationi sau complecși ai cationilor aflați în faza de soluție	Ușor disponibil
Cationi în complexe organice sau anorganice care pot fi înlocuiți cu ușurință (schimbabili, engl. "exchangeable")	Mediu disponibil
Cationi aflați în complexe stabile	Slab disponibil
Compuși metalici (engl. „metal compunds") precipitați în particule de sol	Disponibil după dizolvare
Metale legate (engl. „bound") sau fixate în substanțe organice	Disponibil după descompunere
Metale legate sau fixate în particule minerale (minerale primare sau secundare ale solului)	Disponibil după alterare (engl. „weathering") și descompunere

Preluarea foliară

Preluarea pe cale foliară prezintă două faze, prima dintre ele fiind reprezentată de penetrarea cuticulară nonmetabolică, iar a doua de către mecanisme metabolice. Penetrarea cuticulară este considerată a fi calea majoră de intrare a elementelor chimice, în timp ce mecanismele metabolice sunt responsabile pentru transportul ionilor de-a lungul membranei plasmatice și în protoplasma celulei. Morfologia și suprafața foliară sunt caracteristici importante în preluarea metalelor din atmosferă. Unele plante, ca licheni, mușchi, ciuperci, cereale sunt considerate indicatori pentru poluarea atmosferică deoarece au o capacitate mare de absorbție.

Acumularea este rezultatul atât al preluării radiculare, cât și al celei foliare. După ce a avut loc preluarea, transportul ionilor metalici către țesuturi și organe se realizează prin procese de deplasare în xilem și floem, de unde apoi sunt depozitate, acumulate și imobilizate (Clemens, 2002). Mobilitatea metalelor în procesul de deplasarea în țesuturi este influențată de o serie de factori ca pH-ul, starea de oxido-reducere, polimerizarea, hidroliză, formarea sărurilor insolubile. Acumularea ionilor metalici se înregistrează în diferite structuri ale plantelor, diferențierea cantitativă fiind variabilă în funcție de tipul de ion metalic, specie, stadiul de dezvoltare, condiții pedo-climatice. Mecanismele care caracterizează multitudinea proceselor care descriu traseul parcurs de metalele grele în plante, de la preluare până la sechestrare, sunt reprezentate la nivel molecular în Figura 8 (după Clemens, 2002).

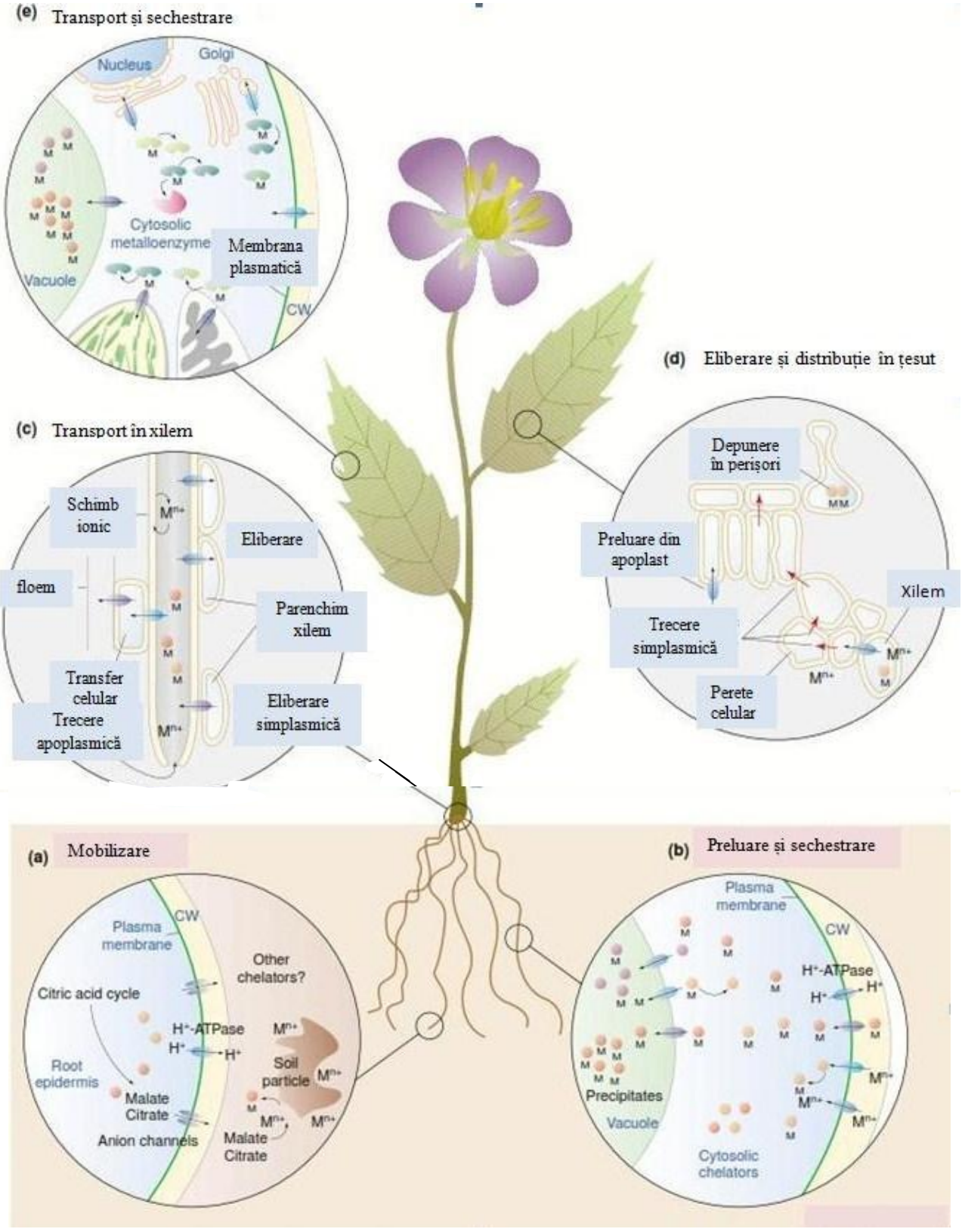


Figura 8 Mecanisme moleculare implicate în procesul de bioacumulare a metalelor în plante (preluată după Clemens, 2002).

1.2.3.3 Acumularea din plante în consumatori

Potențialul de acumulare a substanțelor chimice care pot determina efecte negative și transferul acestora de-a lungul lanțului trofic reprezintă una dintre provocările și preocupările actuale din domeniul ecotoxicologiei (Alonso, 2009). Procesele care însoțesc acumularea și transferul au fost studiate cu precădere în sistemele acvatice, situația în cazul sistemelor terestre fiind precar descrisă în termeni de consistență a datelor. Maul și colab. (2006) semnalează însă, că în ultimii ani, se acordă un interes sporit relevanței transferului substanțelor cu potențial de toxicitate în lanțurile trofice terestre.

Studiile științifice, care au fost relaționate cu sistemele terestre, s-au concentrat preponderent asupra problemei transferului către nivelurile terminale ale lanțului trofic, în special a transferului către mamifere și păsări a căror resursă de hrană se află în sistemele acvatice (Alonso, 2009). Date recente confirmă și rolul altor organisme, terestre, care contribuie la transferul substanțelor chimice către nivelurile trofice superioare (Notten și colab., Green și colab., 2006 citați de Alonso, 2009), astfel încât pentru unele organisme mobile atât sursele terestre cât și cele acvatice își aduc aportul în procesul de bioacumulare.

Transferul metalelor grele în succesiunea nivelurilor trofice prezintă importanță recunoscută de o serie de cercetători (Calhôa, 2006) datorită necesității de a intregra principiile transferului și bioacumulării metalelor în rețeaua trofică cu stabilirea toxicității și a efectelor. Pornind de la acumularea metalelor în sol, riscul de contaminare apare la organismele vegetale și animale care preiau metale pe cale directă sau indirectă, și ulterior la organismele care intră în contact cu acestea, prin intermediul relațiilor trofice, pe calea transferului prin lanțul trofic (Blackbern, 2003 citat de Zuhang, 2009). Convețional, în funcție de valoarea factorului de tranfer poluanții pot fi transferați în rețea trofică prin acumulare (factor < 1 prin descreșterea concentrației Zuhang, 2009), cu păstrarea concentrației, sau prin concentrare (factor > 1, Iordache, 2009). Creșterea concentrației poluantului în succesiunea nivelurilor lanțului trofic nu este o regulă (Niagru și Kabir, 1995 citați de Iordache, 2009). Prin utilizarea modelării mai multor scenarii ale expunerii este posibilă diferențierea în termeni de potențial de bioacumulare a speciilor și lanțurilor trofice, un pas important în reducerea imprevizibilului în preconizarea riscului ecologic (Stewart și colab., 2004 citat de Presser și colab., 2010).

Acumularea de metale grele s-a identificat la mai multe grupe de organisme, dintre care

importante în transferul între plante și carnivore sunt nevertebratele (Vandecasteele și colab., 2004). La vertebrate și nevertebrate pot fi găsite unele reguli generale în cazul unora dintre metale (Iordache, 2009). Concentrația de Pb tinde să crească pe măsură ce concentrația de Pb din hrană crește, deși există puține dovezi care să susțină concentrarea Pb în lungul lanțului trofic. În schimb Cd și Hg prezintă o mobilitate mai mare și se concentrează în succesiunea verigilor trofice (Iordache, 2009). Metalele care nu au tendința de a se asocia cu țesuturile calcifiate devin disponibile consumatorilor. Procesul de biococentrare nu este specific tuturor ecosistemelor (Goodyear și McNeill, 1999 citați de Zuhang și colab., 2009), cauzele fiind reprezentate prin diferențele ce apar între comportamentul chimic al metalelor, metodologia experimentală, tipurile de specii, lanțul trofic (Lindquist și colab., 1992). S-a dovedit însă că bioacumularea și transferul metalelor în lanțul trofic reprezintă o problemă de interes (Gorree și colab., 1995). În această lucrare nu vom utiliza diferența convențională de sens dintre bioacumulare și bioconcentrare, ci ne vom referi la bioacumulare ca un fenomen general care include ca pe un caz particular pe cel de bioacumulare.

1.3 Modele și modelare în ecologie

În domeniul vast al științei există puține caracteristici care nu pot fi descrise în termeni matematici sau puține zone care nu pot beneficia ca urmare a înțelegerii modelelor (Gillman, 2009). Utilizarea modelelor și a procesului de modelare a devenit un instrument important în analiza sistemelor ecologice prin faptul că oferă posibilitatea explorării ipotezelor care nu pot fi facil testate prin experimente în teren sau în laborator (Jackson și colab., 2000). Un argument care susține ideea dezvoltării acestui domeniu în cadrul ecologiei, ilustrat în Figura 9, este reprezentat prin rezultatul analizei publicării articolelor dedicate acestui subiect în succesiunea temporală.

Reprezentări ale termenului de "model" au fost propuse de către diverși autori. Jackson și colab. (2000) propun o interpretare a modelului prin ideea de reprezentare particulară a unei idei sau a unei condiții, care variază în complexitate de la forma simplă a atribuirii unei acțiuni asupra unui subiect până la descrierea proceselor prin intermediul ecuațiilor matematice. Din perspectiva autorilor Yu și colab. (2010) modelul reprezintă descrierea formală a elementelor esențiale ale unei probleme în cadrul sistemul de interes; Seppelt (2003) notează că modelele sunt instrumente care ajută în înțelegerea modul de funcționare al proceselor ecologice și permit testarea ipotezelor într-o manieră sistematică, iar Gillman (2009) oferă o variantă simplificată definind modelulul drept o reprezentare a realității.

Caracteristica comună a modelelor, atât în științele naturii cât și în cele sociale, este faptul că ele reprezintă într-o formă abstractă și simplă realitatea (Clark, 2010). Toate modelele din ecologie și științele naturii reprezintă simplificări ale sistemelor ecologice (Jørgensen și Bendoricchio, 2001). În literatură apar și critici asupra scopului pe care îl au modelele, încă din modul lor de definire. Astfel, Hobbs (1998) citat de Ciolpan (2009) remarcă o insuficiență în considerarea transpunerii realității sistemelor în modele, rezultată din discordanța între procesul de proiectare al modelelor, care tinde să devină unul pur teoretic, și capacitatea acestora de a răspunde problemelor reale. De asemnenea, Grimm (1994) identifică un conflict între dezvoltarea teoretică în sens strict și dezvoltarea domeniul aplicativ, prin încifrarea exagerată și producerea modelelor ca un scop în sine. Aceste critici pot fi depășite în principiu în contextul construirii modelelor pe baza metodologiei de identificare a sistemelor ecologice (Vădineanu 1998), dar punerea în practică a acestei metodologii nu se realizează la complexitatea necesară în majoritatea cazurilor din literatură.

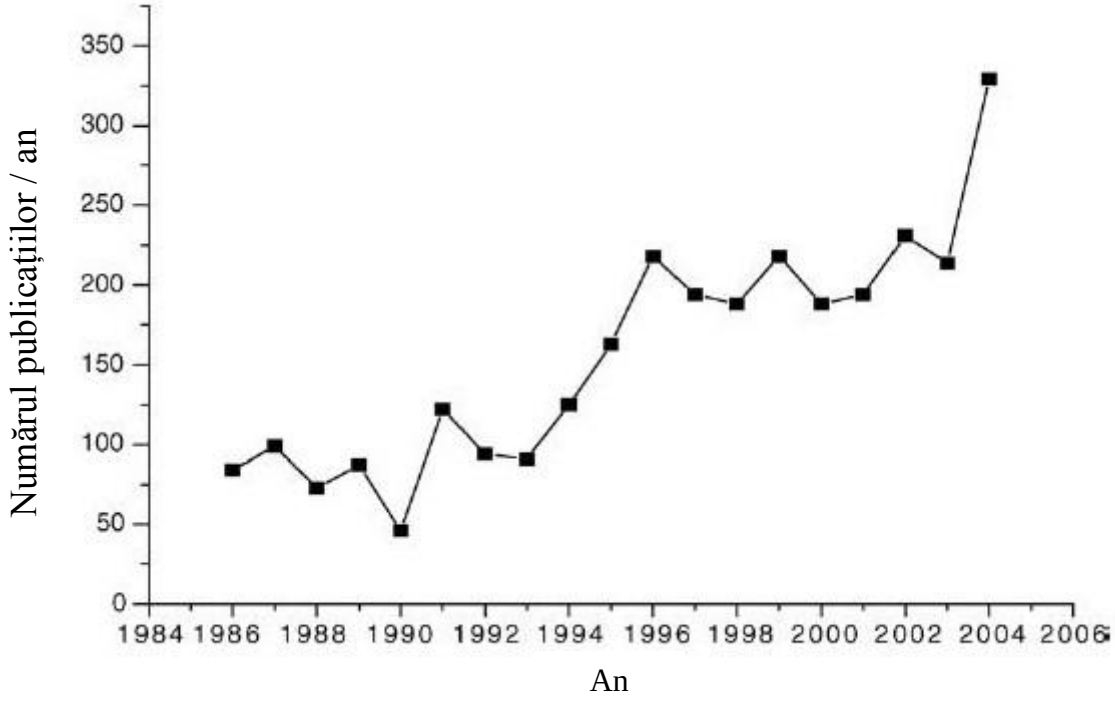


Figura 9 Numărul articolelor publicate în revista Ecological Modelling raportate pe un an pe parcursul aniilor 1984 – 2004 (preluată după Jørgensen, 2005)

Proprietatea modelelor de a fi reprezentate prin simplificarea realității atrage cu sine și un dezavantaj inevitabil prin inducerea unor imperfecțiuni atribuite caracteristicilor modelului. Un model bine ales, cu scopul de a rezolva o problemă, poate genera răspunsuri satisfăcătoare pentru explicarea unor fenomene și/sau procese, însă, în același timp poate genera și răspunsuri neconcludente în privința altor aspecte. Deoarece sistemele ecologice și

caracterisiticile proprii acestora sunt definite de complexitate ridicată și variabilitate (Vădineanu, 1998), este ineluctabilă o prioritizare în demersul de a conceptualiza pentru a conferi aplicabilitate modelelor, condiție ce va impune, în aproape toate cazurile, limite semnificative acestora (Clark, 2010).

Modelele ecologice caracterizate în timp și spațiu sunt în mod intrinsec matematice (Gillman, 2009). Un eveniment desfășurat la un anumit moment, în timp și în spațiu, poate fi relaționat cu un eveniment anterior prin intermediul operațiilor matematice. O astfel de idee este reprezentată prin șirul lui Fibonacci, unde primele două cifre sunt predefinite iar celelalte generate în mod recursiv (1,1,2,3,5,8,13...). Aplicabilitatea lui s-a reflectat în științele naturii, fiind utilizat pentru a prezice modificările apărute în efectivul populațiilor de iepuri și are valoare istorică pentru că reprezintă, probabil, primul model ecologic (Gillman, 2009).

Încercarea de clasificare a modelelor este caracterizată de heterogenitate, rezultată din faptul că este realizată din direcția mai multor domenii disciplinare. O clasificare a modelelor este propusă de Grant și colab. (1997) care le sistematizează prin dualizare astfel:

→ fizice și abstracte

→ dinamice și statice

Modelele pot reprezenta sisteme care sunt caracterizate de schimbări mediate prin dinamică temporală, sau sisteme care nu înregistrează modificări în acord cu o dinamică temporală. Un model static descrie o relație sau un set de relații care nu sunt dependente de timp. Un exemplu în acest sens este reprezentat prin modelele de regresie care nu au ca variabilă independentă dimensiunea temporală. Un model dinamic descrie relații dependente de timp, exemple în acest sens fiind modelele de simulare și cele de regresie care includ ca variabilă independentă dimensiunea temporală.

→ empirice și mecanistice

Modelele empirice (de corelație) sunt dezvoltate cu scopul principal de a descrie și sintetiza relațiile existente fără a respecta exhaustiv reprezentarea proceselor și mecanismelor ce se desfășoară în sistemul real. Scopul este predicția și nu explicarea fenomenelor. Modelele mecanistice au, în schimb, ca scop principal descrierea dinamicii interne a sistemului și stabilirea cauzalității comportamentului acestuia, prin respectarea caracteristicilor proprii sistemului real. Dihotomia ce se realizează în distincția între modelele empirice și cele mecanistice se conturează

preponderent datorită intenției modelatorului și mai puțin datorită structurii modelului. Astfel, un model mecanistic poate fi considerat, în același timp, prin comparație în gradul de detaliere, empiric.

→ deterministe și stocastice

Modelele deterministe sunt caracterizate prin lipsa variabilelor aleatoare și oferă întotdeuna aceleași predicții, în contextul atribuirii unui set specific de condiții. În mod analog, modelele stochastice sunt caracterizate prin existența unui număr de variabile aleatoare și oferă predicții diferite, în contextul atribuirii unui set specific de condiții, deoarece variabilele aleatoare în cadrul modelului pot lua valori diferite la fiecare rulare a modelului. Opțiunea de a utiliza un model deterministic sau unul stochastic se exprimă în funcție de scopul și obiectivele proiectului de modelare. Din punct de vedere al complexității considerate în procesul de elaborare al modelelor, în cazul celor deterministe acesta este redus deoarece necesită doar estimarea constantelor, pe când în cazul celor stochastice este necesar a fi specificată distribuția completă a valorilor atribuite variabilelor aleatorii. În ceea ce privește utilizarea lor, și în acest caz un grad redus al dificultății este atribuit modelelor deterministe deoarece pentru a realiza o predicție pentru o situație dată este necesară o singură rulare a modelului, în schimb, în cazul modelelor stochastice se impune realizare unei medii a răspunsurilor obținută din replicate ale predicțiilor.

→ simulative (de simulare) și analitice

Modelele a căror rezolvare se realizează prin utilizarea matematicii sunt modele analitice. Exemple în acest sens sunt modelele de regresie, modele a distribuțiilor statistice și modele care includ simple ecuații diferențiale. Pentru asemenea modele soluția obținută are caracter generalist putând fi aplicată pentru toate situațiile pe care modelul le poate reprezenta. Modelele care nu au soluții analitice necesită a fi rezolvate prin utilizarea unui set de operații aritmetice pentru fiecare situație particulară pe care modelul o poate reprezenta, iar acestea sunt modelele simulative.

O altă reprezentare indică patru categorii majore de modele (Tufescu, 1981 citat de Dragomirescu, 2010): mental (idealizat, logic), matematic, similar și analogic. O abordare mai detaliată a clasificării modelelor o realizează Jørgensen și Bendoricchio (2001), reprezentată în Tabelul 5, de asemenea prin grupare în funcție de caracteristici comune sau distincte.

Tabelul 5 Clasificarea modelelor (preluat după Jørgensen și Bendoricchio, 2001)

Tipul de model	Caracterizare
Modele utilizate în scopul cercetării	utilizate ca un instrument de cercetare
Modele utilizate în management	utilizate ca un instrument de management
Modele deterministe	valorile prezise au valoare generată exact depind numai de datele de intrare
Modele stocastice	valorile prezise depind de distribuții probabilistice
Modele reducționiste	includ pe cât posibil toate detaliile relevante
Modele holiste	utilizează principii generale
Modele statice	variabilele care definesc sistemul nu sunt dependente de timp
Modele dinamice	variabilele care definesc sistemul sunt funcție de timp sau spațiu
Modele distributive	parametrii sunt considerați funcții de timp și spațiu
Modele agregative (engl.“lumped”)	definite la scară spațială mare, exprimate prin valori medii ale variabilelor de stare și proces
Modele lineare	considerate ecuații de gradul I
Modele nelineare	una/mai multe ecuații nu sunt de gradul I, ecuații de grad superior sau funcții neliniare
Modele de cauzalitate	intrările, variabilele de stare, ieșirile sunt interrelaționate prin relații de cauzalitate
Modele necauzale (engl.“black-box”)	intrările în sistem sunt comparate cu ieșirile fără analiza mecanismului intern cauzal
Modele autonome/independente	derivatele nu sunt în mod explicit dependente de variabila independenă (timpul)
Modele dependente	derivatele sunt în mod explicit dependente de variabila independentă (timpul)
Modele compartimentate	variabilele care definesc sistemul sunt cuantificate prin ecuații diferențiale depedente de timp
Modele matriceale	utilizează matrici în formulele matematice

Între model și procesul de modelare se impune realizarea unei distincții. Procedura prin care se realizează modelarea cuprinde o serie de pași, prestabiliți, care diferă ca reprezentare în funcție de autorii care o propun. Grant și colab., (1997) indică patru faze fundamentale în analiza sistemelor, în timp ce Jørgensen și Bendoricchio (2001) realizează o detaliere a procedurii, ilustrată în Figura 10, cu adnotația că reprezintă rezultatul utilizării cu succes de un număr semnificativ de ori, și că în urma analizei literaturii variațile în abordările pe care le-au recomandat alți autori indică diferențe minore.

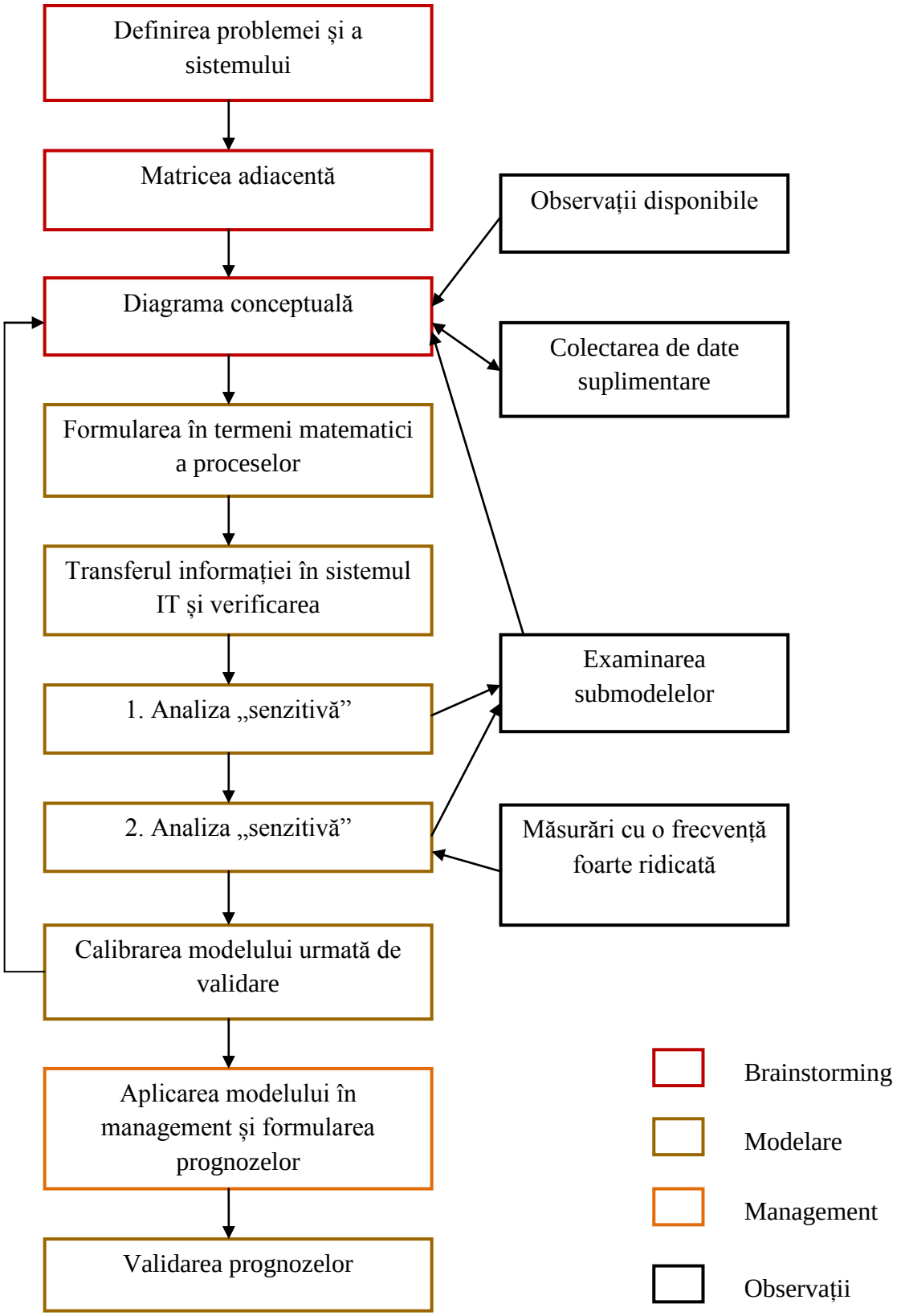


Figura 10 Reprezentare a procedurii de modelare (preluată după Jørgensen și Bendoricchio, 2001).

Domeniul de studiu al modelelor a trecut prin diferite faze ale dezvoltării începând cu jumătatea secolului XIX. Începând cu anii 1880 analiza statistică și tehnici elementare cantitative au fost aplicate pentru a susține informația biologică (Yu și colab., 2010). După anii 1920, o dată cu introducerea curbei logistice în teoria biologică (Pearl și Reed, 1920 citat de Yu și colab., 2010), s-au înregistrat progrese în dezvoltare, idee prezentată în Figura 11.

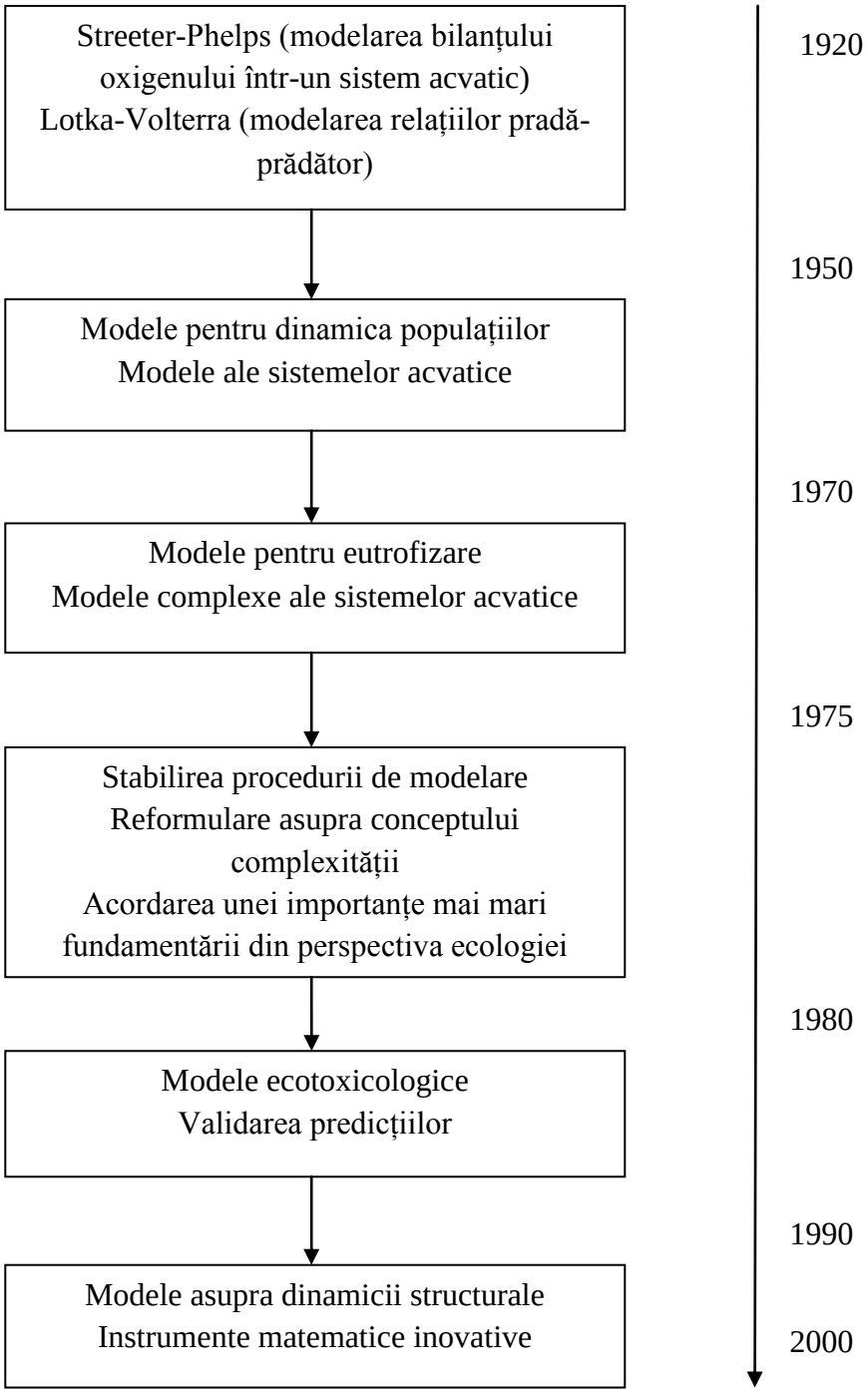


Figura 11 Reprezentare schematică a dezvoltării modelelor ecologice (preluată după Jørgensen și Bendoricchio, 2001)

Efortul de o construi modele capabile să ofere soluții potrivite și eficiente, în acord cu problemele cu care se confruntă populația umană în relația cu sistemele ecologice, s-a îndreptat către toate tipurile de sisteme ecologice. Sistemele acvatice au fost preponderent luate în considerare până în apropierea anilor 1970, însă cadrul actual identifică o tendința de acordare a unui interes mai mare sistemelor terestre (Jørgensen, 1997). Diferențierea în măsura efortului depus s-a realizat potrivit necesităților condițiilor în care s-au elaborat modelele și potrivit nivelului de cunoaștere disponibil la acel moment temporal. În cazul poluării cu metale grele, situație reprezentată în Tabelul 6, atenția și efortul acordat pentru dezvoltarea modelelor sunt semnificative, în comparație cu alte probleme vizate, ceea ce demonstrează importanța acordată subiectului și necesitatea aprofundării cunoașterii în acest domeniu.

Tabelul 6 Modele elaborate în acord cu problemele identificate în sistemele ecologice (preluat după Jørgensen și Bendoricchio, 2001)

Problema	Efortul depus în procesul de modelare (pe o scară de la 1 la 5)*
Bilanțul oxigenului	5
Eutrofizare	5
Poluarea cu metale grele, pentru toate tipurile de ecosisteme	4
Poluarea cu pesticide în ecosistemele terestre	4-5
Alte tipuri de substanțe toxice	5
Distribuția regională a substanțelor toxice	5
Protecția Parcurilor Naționale	3
Specii cu statut de amenințare (incluzând modele ale dinamicii populaționale)	3
Poluarea apei subterane	3
Dioxid de carbon, efectul de seră	5
Ploi acide	5
Distribuția regională sau globală a poluanților atmosferici	5
Modificări în microclimat	3
Degradarea stratului de ozon	4
Relațiile stabilite între poluare și sănătate	2

* Scara

0: aproape nici un model publicat sau aproape nici un model studiat în detaliu
1: un studiu bine documentat și /sau câteva modele care nu sunt suficient de bine calibrate și validate
2: câteva (2-5) modele diferite care au fost bine studiate și publicate
3: 6-19 modele diferite bine studiate și publicate
4: eforturi intense direcționate spre procesul de modelare , 20-50 de modele diferite care pot fi găsite în literatură
5: mai mult de 50 de modele diferite elaborate care se pot găsi în literatură

Modelarea matematică are un rol important în studiul științelor naturii, în special în ultima parte a secolului actual (Bauch, 2004). Matematica oferă un limbaj general pentru a descrie și analiza problemele de mediu, fără de care ar fi puțin posibilă soluționarea lor. Modelele matematice care descriu procesele ecologice sunt caracterizate de heterogenitate, aspect ce face posibilă apariția unei critici la adresa acestor modele prin generarea redundanței în devoltarea modelelor ce descriu procese similare sau chiar identice dar prin metodologii diferite (Seppelt, 2003). Cu toate acestea este puțin posibilă definirea unui limbaj cu caracter generalist pentru realizarea unui model capabil să descrie un model în sens general (Benz și Knorrenschild, 1997).

O reprezentare a clasificării modelelor matematice, în Figura 12 , este propusă de Gertsev și Gertseva (2004).

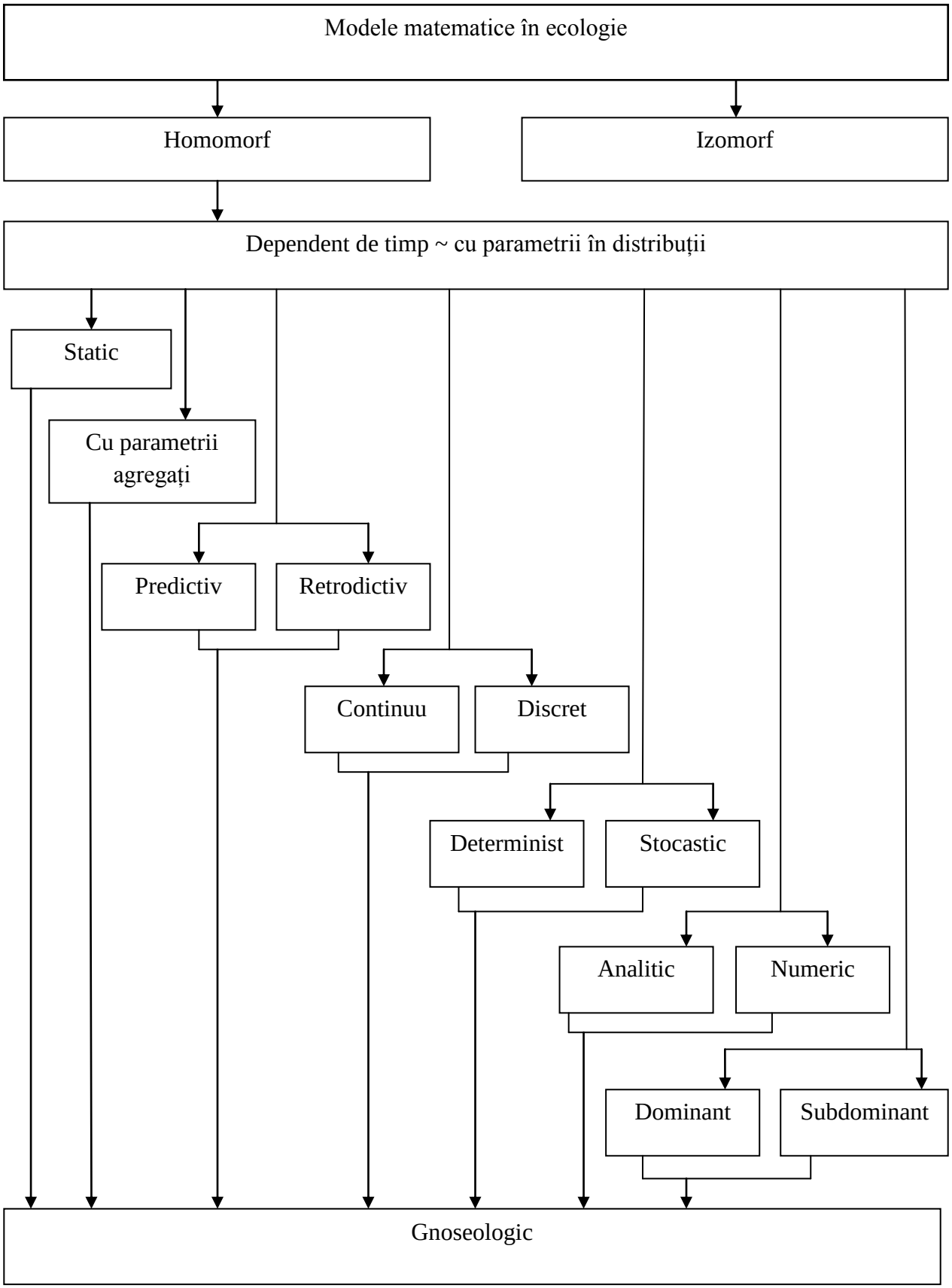


Figura 12 Reprezentare schematică a modelelor matematice în ecologie (preluată după Gertsev și Gertseva, 2004)

1.3.1 Utilitatea modelelor și a modelării în ecologie sistemică

Printre alte interpretări disciplinare, mediul este conceptualizat și prin intermediul ecologiei sistemice drept o ierarhie de unități organizatorice, dinamice și cu proprietăți structurale și funcționale (Vădineanu, 1998). Ecologia sistemică argumentează că mediul este organizat și asigură suport teoretic și metodologic pentru abordarea holistă a acestuia.

Datorită faptului că sistemele ecologice sunt caracterizate de complexitate și dimeniuni spațiale mari, dezvoltarea cunoașterii modului lor de structurare și funcționare, cât și aplicarea programelor de management, trebuie să se realizeze prin metodologia analizei sistemice și prin modelarea matematică (Vădineanu, 1998). Principalele obiective pentru dezvoltarea ecologiei sistemice sunt susținute prin perfecționarea metodologiei specifice de identificare a sistemelor ecologice și de modelare matematică a dinamicii lor (diverși autori citați de Vădineanu, 1998). Dezideratul managementului integrat al capitalului natural și al sistemului socio-economic și dezvoltarea durabilă a sistemelor socio-ecologice poate fi îndeplinit doar prin contribuția semnificativă a modelelor și a modelării.

În activitatea de cercetare ecologică modelarea matematică a fenomenelor, mecanismelor și comportamentului sistemelor ecologice s-a diferențiat ca o metodologie foarte importantă, chiar indispensabilă. Cel mai relevant aspect al utilității modelelor matematice este dat de posibilitatea transferului cunoștințelor fundamentale în sfera aplicabilității (Vădineanu, 1998).

Analiza diversității teoriei și metodologiei de modelare matematică în ecologie indică o dezvoltare rapidă în ultima perioadă temporală, marcată atât de succes și aprecieri cât și de critici. Vădineanu (1998) identifică o serie de puncte slabe care au marcat acest proces:

- → elaborarea unor modele matematice pentru sisteme care nu erau reprezentate și în dimeniunea reală
- → inadecvarea complexității în ceea ce privește raportul între sistemul ecologic și modelul realizat
- → fundamentarea modelelor pe o bază teoretică insuficient dezvoltată a sistemelor analizate
- → acordarea unei atenții exagerate tehnicilor de modelare în defavoarea înțelegerii corespunzătoare a structurii și funcțiilor sistemelor ecologice.

Tendința de dezvoltare a modelelor și a procesului de modelare matematică în raport cu dezvoltarea cunoașterii și fundamentarea teoriei sistemice cu privire la organizarea sistemelor ecologice, ilustrată în Tabelul 7, a fost analizată în sensul perfecționării ei de către Vădineanu (1998) pe baza modului de analiză propus de Straskraba (1980) și dezvoltat de Jørgensen și Meyer (1983) și Haug și colab. (1983).

Ultima direcție în care s-au dezvoltat modelele matematice este reprezentată în Figura 13 și include dependența dinamicii sistemelor ecologice de performanțele genofondului, care este supus, la rândul său, modificărilor.

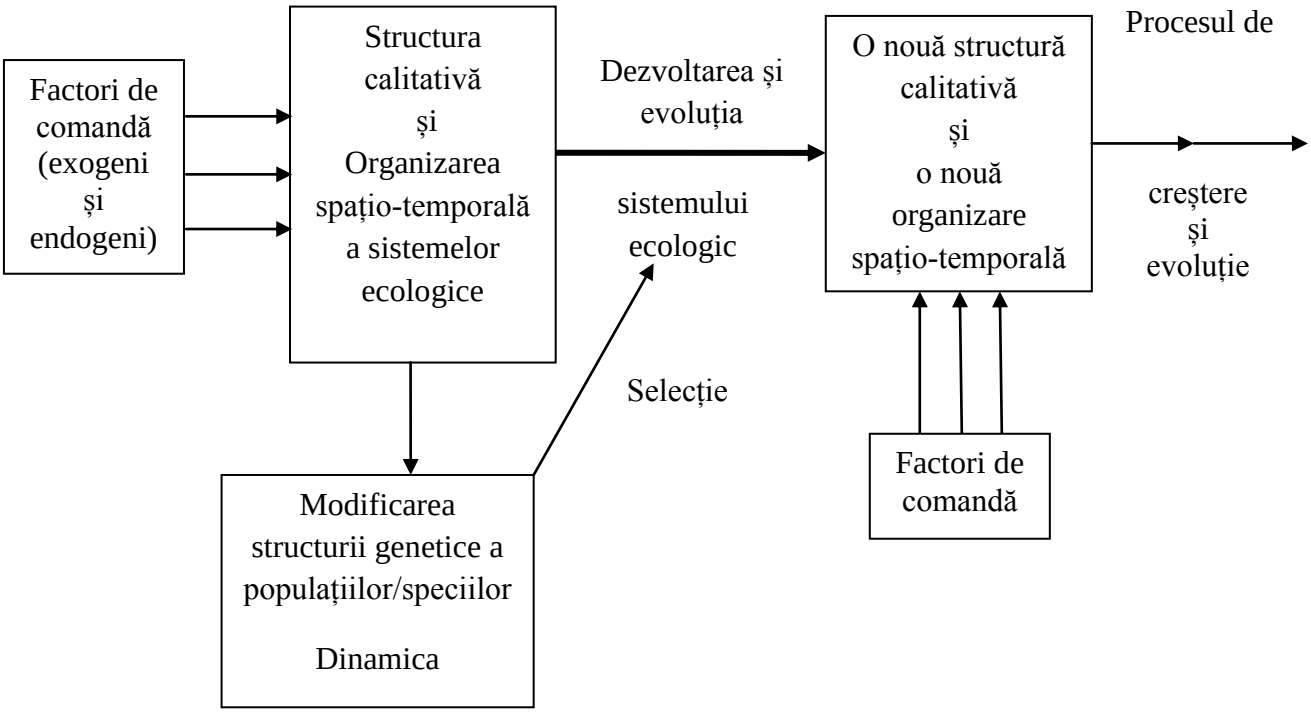


Figura 13 Model conceptual pentru fundamentarea structurii modelelor matematice specifice sistemelor ecologice (adaptată după Jørgensen și Meyer, 1983 citat de Vădineanu, 1998).

Tabelul 7 Reprezentare succintă a dezvoltării caracteristicilor modelelor în raport cu dezvoltarea și fundamentarea ecologiei sistemice.

Caracteristici ale modelelor și ale sistemelor ecologice	Critici	Aprecieri
→ modele matematice reprezentate prin ecuații ordinare cu parametrii constanți, sistemele ecologice considerate structuri rigide	restricțiile pe care sunt fundamentate modelele nu exprimă realitatea nu pot fi utilizate pentru simularea comportamentului sistemelor ecologice reale	
→ modele matematice care descriu comportamentul sistemelor care sunt considerate structuri rigide, dar a căror funcționare este influențată de factori de comandă	nu exprimă dinamica structurală a sistemelor ecologice aplicabilitate redusă	includ variabile de comandă externe și variabile de stare ale sistemului
→ modele matematice și conceptuale care integrează cunoștiințe noi din sfera ecologiei și a teoriei matematice a modelării sistemelor dinamice	nu implică capacitatea sistemelor de a a-și ajusta continuu răspunsurile, strategia și performanțele de control	interpretează sistemele ecologice ca sisteme cu structură și funcționalitate variabilă
→ modele matematice reprezentate prin ecuații diferențiale nelineare, sistemele ecologice considerate structuri variabile		includ o caracterizare cât mai avansată în raport cu starea și comportamentul reale ale sistemelor ecologice corepund în cea mai mare măsură realității

1.3.2 Modele deterministe și modele statistice

Conceptul de determinism reflectă ideea unei lumi în care totul ar putea fi predictibil (Gillman, 2009). Un model caracterizat de determinist este un model care nu conține variabile aleatoare, ceea ce elimină probabilitatea în răspunsurile generate de acesta. Predicțiile modelelor deterministe sunt întotdeuna aceleași, generate pe baza unui set specific de condiții. Modelele deterministe sunt utilizate pentru situațiile în care analiza sistemului nu presupune includerea variabilității acestuia. Din acest motiv domeniul lor de aplicabilitate este redus, în cazul examinării sistemelor ecologice, fiind adesea necesară utilizarea modelelor stocastice. Prezintă însă și avantaje prin faptul că procesul de elaborare este extins pe un interval temporal mai redus, deoarece necesită doar estimarea constantelor, iar procesul de rulare este de asemenea redus ca repetabilitate deoarece modelul oferă întotdeuna același răspuns pentru o situație particulară dată (Grant și colab., 1997). Iordache și colab. (2008) realizează o sinteză asupra modelelor existente referitoare la biogeochimia metalelor indicând o serie de modele deterministe dezvoltate. În cazul bioacumulării se identifică existența a patru tipuri de modele realizate de către Robinson și colab. (2002, 2003), Luoma și Rainbow (2005) și Rainbow (2007) care tratează procesele preluării metalelor de către plante, interacțiile ce se stabilesc între sol și plantă precum și unele procese de nivel fiziologic al plantei.

Modelele statistice au ca scop explorarea corelațiilor și a tendințelor care apar în date, fără a furniza însă explicații cauzale (Grimm, 1994). Modelarea statistică, în termeni generali, evaluează relațiile ce se stabilesc între o variabilă (caracteristică) rezultativă (y) și una sau mai multe variabile (caracteristice) independente (x) (Isaic-Maniu și colab., 2002). Un model statistic general, multivariat, are forma:

$$y = F(x_1, x_2, \ldots, x_n)$$

unde, F= funcția care determină relația dintre cele n variabile independente și variabila dependentă (Sîrbu, 2009).

Un model de regresie generală presupune:

→ existența unui set de date experimentale pereche pentru fiecare probă

→ un set de informații pentru variabila dependentă (Y_i)

→ valorile corespunzătoare pentru variabilele independente (X_{1i}, X_{2i},..., X_{ki}), unde i ia

valori de la 1 la n (număr de probe sau observații) (Sîrbu, 2009).

Modelul de regresie reprezintă o ecuație care în primă etapă este propusă de ecolog, urmând ca ulterior, prin intermediul utilizării unor metode computerizate să se generează valorile parametrilor (coeficienților) care stabilesc legătura corectă între datele reale și model (ecuație). Calitatea modelului statistic este cu atât mai ridicată cu cât este fundamentată pe un set de date mare, care va permite o estimare mult mai bună a coeficienților. O dată obținut un modelul bun, acesta poate oferi soluție de prognoză a uneia dintre variabile (dependentă sau independentă prin utilizarea realației matematice în sens invers). În cazul în care există o relație perfectă între datele reale și cele prognozate atunci se poate calcula pentru orice valori ale variabilelor independente se poate genera valoarea exactă a variabilei dependente (Sîrbu, 2009). Această situație este departe de realitatea fenomenelor datorită diverselor incertitudini, a variabilității, a subestimării variabilelor necesare pentru descrierea sistemului analizat, ceea ce determină ca în majoritatea cazurilor să se înregistreze modificări între valorile reale ale variabilei dependente și cele prognozate de model. Diferența ce apare între valoarea variabilei reale (observată) și valoarea variabilei prognozate (teoretice) apare ca deviație sau eroarea estimării. Un criteriu pentru evaluarea performanței unui model este reprezentat de suma deviațiilor (rezidualelor), care atunci când înregistrează valori mai mici indică un model mai performant (Sîrbu, 2009).

Modelele statistice, după tipul de expresie matematică, se disting în modele matematice liniare sau neliniare (orice formă polinomială în afara celei de gradul I sau a combinațiilor liniare ale acesteia), și modele univariate sau multivariate. Forma generală a unei ecuații de regresie liniară multivariată este:

$$Y= a+ b_1x_1 + b_2x_2 + \ldots + b_nx_n$$

unde, a = constanta sau intercepția ordonatei (valoarea lui Y atunci când toate variabilele independente sunt 0)

$b_1, b_2,..., b_n$ = coeficienți de regresie, în număr egal cu variabilele independente

Analiza de regresie presupune evaluarea parametrilor și a gradului în care variabilele independente explică variația variabilei dependente, aspect ilustrat prin coeficientul de determinare r^2. Un criteriu în alegerea modelului celui mai adecvat îl reprezintă valoarea coeficientului de determinare, care este ales în sensul maximizării valorii sale, valoarea 1 indicând o corelație perfectă. Un alt criteriu pentru stabilirea validității unui model este

reprezentat prin testul t pentru semnificația coeficienților, în cazul unui model multivariat. Testarea prin ipoteza nulă, în toate cazurile, afirmă că panta dreptei (coeficientul de regresie) este nesemnificativă. În funcție de nivelul (pragul) de semnificație ales (notat cu p sau α) ipoteza nulă poate fi afirmată sau infirmată. Dacă valorile sunt mai mici decât pragul de semnificație ales atunci probabilitatea ca ipoteza nulă să fie adevărată este atât de mică , încât nu poate fi susținută, și ca atare va fi acceptată ca valabilă la nivelul termenului respectiv.

Cele mai utilizate tipuri de modele statistice neliniare în ecologie, conform Sîrbu (2009), sunt:

1. Modele polinomiale

→ caracterizate prin intermediul funcției polinomiale

$F(X) = a_nX^n + a_{n-1}X^{n-1} + ... + a_2X^2 + a_1X + a_0$,

n = număr natural strict pozitiv

$a_0, a_1,..., a_n$ = coeficienți, numere reale

Exemplu: $Y = a+ bX_1^2 + cX_2^3$ – polinom de gradul 3

2. Modele exponențiale

→ caracterizate prin interemediul funcției exponențiale

$F(x) = a^x$,

a = număr strict pozitiv și diferit de 0

Exemplu: $Y = a + b\ e^{x1}$

3. Modele cu componente periodice

Exemplu: $Y = a + b\cdot \sin(x_1) + c \cdot\cos(x_2)$

4. Modele combinate (între modelele precizate anterior și alte tipuri de modele)

O ultimă etapă în proiectarea modelelor statistice este reprezentată de evaluarea calității modelului, utilizată pentru confimarea preconizării unor rezultate corecte. Se bazează pe relația ce se stabilește între valorile observate și cele prognozate, pentru evaluarea erorilor și a semnificației coeficienților. Se ia în considerare:

→ proporția de varianță explicată de model echivalentă cu valoarea coeficientului de determinare r^2

→ semnificația diferenței între distribuția de frecvențe observată și cea prognozată prin testul chi pătrat, care se calculează prin raportare la gradele de liberate egale cu numărul variabilelelor independente

→ reprezentarea valorilor observate prin raportare la cele prognozate, prin intermediul observării norului de puncte format; cu cât dispunerea punctelor aproximează reprezentarea unui drepte prognoza este mai bună.

1.3.3 Modelarea bioacumulării în sisteme terestre

Dezvoltarea modelelor de bioacumulare a evoluat în perioada ultimilor 35 de ani de la forma modelelor empirice bazate pe construcții matematice la cea a modelelor mecanismice care descriu procesul bioacumulării (Nichols și colab., 2009). Avantajul evident al modelelor mecanismice (care redau mecanisme și procese) este acela de a putea valorifica rezultatele obținute nu doar pentru condițiile pentru care a fost elaborat modelul.

În cazul sistemelor terestre modelele de bioacumulare s-au dezvoltat în contextul evaluării riscului ecologic. Substanțele care persistă în mediu prezintă risc semnificativ deoarece pot fi ușor preluate și ulterior asimilate de către organisme ceea ce conduce la un risc pe teremen lung atât pentru sistemele ecologice cât și pentru populația umană (Pavan și colab., 2008). O serie de studii caracterizează problema bioacumulării pentru nevertebrate și vertebrate mici utilizând ca instrument pentru predicție modele statistice (Sample și colab., 1998). Alte modele propuse care estimează bioacumularea substanțelor poluante de către organismele din sediment sau de către plante sunt prezentate de către Jones și colab. (1998) și Efroymson și colab (1998). În ciuda direcției de dezvoltare care imprimă necesitatea cunoașterii cauzalității proceselor care stau la baza proceselor de bioacumulare utilizarea modelelor statistice pentru predicție are valoare deoarece reprezintă un instrument eficient pentru predicție în condițiile în care există lipsuri în ceea ce privește cunoașterea și baza de date necesară modelării.

Pentru evaluarea modelelor de bioacumulare Nichols și colab. (2009) propune un demers pentru analiza pașilor ce sunt realizați în dezvoltarea modelelor și evaluarea celor mai bune soluții oferite de acestea. După identificarea substanțelor chimice de interes este necesară

considerarea factorilor care descresc sau cresc potențialul de bioacumulare după care se realizează dezvoltarea modelelor urmată de verificarea viabilității acestora și de selectarea celor mai bune predicții. O dată realizate aceste etape se impune realizarea ajutărilor calitative și cantitative și selectarea predicțiilor esențiale/principale sau selectarea domeniilor de predicții și includerea acestora pentru relevanța modelului de bioacumulare.

1.3.3.1 Modele de predicție a concentrațiilor metalelor grele în plante din sistemele terestre

De la bun început trebuie precizat că tendința actuală în modelarea circulației metalelor este de dezvoltare a unor modele integrate, care pot include atât componente deterministe, cât și componente statistice. Modelarea integrată este absolut necesară atunci când se dorește predicția transferului poluantului toxic stabil de-a lungului unui lanț trofic care include organisme caracterizate de multiple scări spațio-temporale. Un exemplu de astfel de model este Cormont și colab. (2005). O sinteză recentă a potențialului și limitelor modelării integrate în biogeochimia metalelor se găsește în Iordache și colab. (2009).

Totuși, majoritatea modelelor publicate aparțin uneia dintre cele două categorii clasice, deterministe și stocastice. Alte categorii de modele, cum sunt cele bazate pe rețele neuronale, nu vor fi tratate în acest capitol.

Modelele deterministe de predicție a acumulării metalelor în plante au o structură relativ complexă și ca urmare sunt dificil de parametrizat. Ilustrăm acest tip de modele cu câteva exemple, fără însă a insista asupra subiectului deoarece în faza actuală de dezvoltare a cunoașterii ele sunt dificil de utilizat în evaluarea de risc a zonelor contaminate, deși din punct de vedere fundamental sunt mai valoroase decât modelele statistice. Baltrenaite și Butkus (2007) simulează bioacumularea de metale din sol în plantule de conifere și foioase folosind un model cu 32 de parametri care descriu concentrația de metale în sol și aer, proprietăți chimice ale metalelor și timpul de expunere la metale, rate de preluare în diferite țesuturi ale plante și de transfer de între țesuturi, coeficienți de partiție a metalelor între compartimentele sistemului sol-plantă și fazele apoase, și parametri de creștere și metabolici ai plantelor. Un alt exemplu de model determinist este Verma și colab. (2006), în care transportul metalelor prin percolare și sol și preluare acestora de către plante este caracterizată unitar. Partea detaliată din punct de vedere al modelării deterministe este însă la nivelul transporului apei, preluare de către plante fiind modelată foarte simplu printr-o ecuație de tip Michaelis-Mentin. Modelul

include 24 de parametri din care 6 caracterizează plantele. Printre puținele alte modele deterministe ale bioacumulării metalelor sunt cele dezvoltate de Robinson și colab. (2002, 2003, 2006). Se modelează de fapt transferul total de metale în plantă, aplicația specifică a modelului fiind simularea fitoextracției metalelor din sol (Robinson și colab., 2003), însă rezultatele simulării sunt direct relevante și pentru evaluarea dinamicii procesului de bioacumulare.

Ca o caracterizare generală a modelelor deteministe, pe lângă absența cunoașterii referitoare la structura corectă a lor pentru predicția bioacumulării, o restricție importantă este și disponibilitatea datelor necesare pentru parametrizarea și verificarea unor astfel de modele în diferite tipuri de ecosisteme terestre (Wensem, 2003, proiect finanțat de ESF – fundația europeană pentru cercetare).

Cum am văzut deja, statistica reprezintă un limbaj al științei care poate fi utilizat ca un instrument pentru înțelegerea funcționalității sistemelor ecologice (Franklin și colab., 2001). Modelele statistice sunt utilizate pentru obținerea, analiza și interpretarea datelor. Modelele statistice stabilesc relații între variabile fără a lua în considerare mecanismele intime ale proceselor și fără a explica cauzalitatea lor (Sîrbu, 2009). Conform lui White (2001) modelele statistice prezintă trei funcții importante:

→ pot fi testate și verificate prin date reale

→ pot fi folosite pentru analiza calității datelor reale atunci când sunt considerate abstracte și utilizate pentru descrierea fenomenelor naturale

→ atunci când sunt utilizate pentru estimarea parametrilor pot sugera proprietăți emergente ale sistemelor sau caracteriza dinamica proceselor și pot avea rol în managementul resurselor

Modelele de regresie sunt frecvent utilizate pentru determinarea formei și semnificației relației dintre două sau mai multe variabile. Între regresii și corelații apare o distincție; în cazul corelațiilor se măsoară gradul în care corelaționează variabilele, aspect descris și de regresii, care însă mai presupune și existența unei relații cauzale între variabile, a unei variabile dependente și a uneia/mai multe independente (Gillman, 2009).

După parcurgerea etapelor preliminare, în care se include și formularea problemei, urmează alegerea tipului de model adecvat, care să corespundă soluționării problemei de interes. Este

esențial să se aleagă modelul corespunzător în funcție de problemă, date, tipul de sistem ecologic și obictivele modelatorului, decât să fie direcționată alegerea în sensul creșterii complexității modelului (Jørgensen și Bendoricchio, 2001). Cu toate acestea, trebuie respectată exigența de a include variabilele care descriu procesele esențiale pentru problema avută în vedere. O altă recomandare importantă este de a nu crea un model mai complex decât datele care îl pot susține (Jørgensen și Bendoricchio, 2001). Tipuri de modele sunt ilustrate în Tabelul 8 în funcție de corelația între caracteristicile proprii modelului și contextul în care ar putea fi utilizat.

Tabelul 8 Reprezentare generală a diferitor tipuri de modele (preluat după Jørgensen și Bendoricchio, 2001)

Tipul de model	Caracteristici	Criterii de selecție
Reprezentări matriceale	relații lineare	ecuații lineare valabile, structura pe vârste necesară
Modele statice	oferă o privire generală în termeni cantitativi asupra situației	aplicată în situațiile în care datele disponibile sunt puține și sunt necesare aprecieri cantitative iar modificările corelate cu intervale mari temporale nu sunt necesare
Modele fuzzy	oferă rezultate semicantitative sau doar indicații asupra rangurilor	aplicate în situațiile în care datele disponibile sunt puține și rezultatele semicantitative sunt suficiente
Reprezentări prin ecuații diferențiale	oferă variații spațio-temporale	necesită o bază de date dezvoltată
Modele care descriu dinamica structurală	oferă variații ale parametrilor ca o funcție de timp și/sau spațiu bazate pe cunoștiințe ale experților sau scopul funcțiilor	sunt necesare predicții în contextul modificărilor condițiilor și bază de date dezvoltată cu modificări în proprietăți
Modele bazate pe individualitate (engl. „individual based”)	consideră diferite proprietăți ale individualităților	utilizate unde media proprietăților/parametrilor este insuficientă

Avantaje ale modelelor statice

→ oferă informații importante asupra fluxurilor și stocurilor într-un ecosistem

→ ecuațiile diferențiale vor fi reduse la ecuații algebrice ceea ce aduce simplitate în reprezentarea matematică a modelului. O soluție analitică poate fi oferită prin utilizarea datelor în număr redus, parametrizarea este de cele mai multe ori facilă iar rularea computerizată se reazlizează mai simplu

→ necesită o bază de date redusă față de modelele dinamice și ca urmare necesită mai puțin timp pentru elaborare

→ elemente ale sistemului pot fi incluse în număr mare în model

Dezavantaje ale modelelor statice

→ nu poate fi utilizat pentru simularea unui sistem care este caracterizat de un comportament dinamic

→ variația temporală nu este inclusă și nu pot fi astfel descrise tranzițiile între stări

→ rezultatele modelelor statistice sunt valide doar pentru sistemele pentru care s-a realizat simularea și nu pot fi extrapolate pentru alte sisteme decât cele utilizate atunci când s-a elaborat modelul sau pentru alte stări ale sistemului

Modelele statistice de predicție a concentrațiilor de metale în plante au ca principale variabile independente concentrațiile de metale din sol. În funcție de disponibilitatea datelor analitice concentrațiile din sol sunt cele totale, sau doar partea biodisponibilă. Caracterizarea părții biodisponibile de metale din sol presupune resurse de timp, materiale și financiare care cel mai adesea depășesc bugetele existente pentru evaluările de risc, ceea ce a condus la dezvoltarea de modele intermediare pentru predicția părții biodisponibile în funcție de concentrațiile totale și alte variabile cum sunt pH-ul și materia din organică din sol (de exemplu Sauve și colab., 2000).

Dintre modelele statistice de bioacumulare a metalelor în plante am selectat (Tabelul 9) pe cele care se bazează pentru predicție pe concentrația totală de metale în sol și care sunt rezultatul analizei unor tipare generale pentru plante erbacee, sau sunt direct obținute în zona Copșa Mică, pe care va fi efectuat studiul de caz.

Tabelul 9 Câteva modele statistice din literatura de specialitate potențial aplicabile în zona Copșa Mică.

		lg **Cd** în frunze (ax + b)			lg **Cu** (ax + b)		lg **Pb** (ax+b)		lg **Zn** (ax+b)	
		a	b		a	b	a	b	a	b
Bechtel- Jacobs (1998, citat de Efroymson și colab. 2001)	x= lg concentrație în sol	0.546	-0.207		0.394	0.291	0.561	-0.577	0.555	0.684
Vrânceanu și colab. (2010) Date de teren pentru diverse plante din zona Copșa Mică	x= lg concentrație în sol	0.7344	0.3086		0.4503	0.414	0.8393	0.3183	0.653	0.7291
Vrânceanu și colab. (2010) Date experimentale în frunze de porumb prin contaminarea artificială a unui sol din lunca Târnavei	x= lg concentrație în sol	1.334	-1.116						0.549	0.653

		lg **Cd** în frunze (ax+by+c)			lg **Cu** (ax+b)		lg **Pb** (ax+b)		lg **Zn** (ax+by+c)		
		a	b	c	a	b	a	b	a	b	c
Efroymson și colab. (2004) Date de teren pentru plante din diverse specii	x= lg concentrație în sol y= pH	0.53		-0.3	0.47	0.57	0.67	-1.09	0.33		1.89
Efroymson și colab. (2001) Date de teren pentru plante din diverse specii	x= lg concentrație în sol y=pH	0.564	-0.27	1.152	0.394	0.669	0.561	-1.328	0.64	-0.77	2.362

1.4 Utilitatea modelării bioacumulării în managementul zonelor contaminate cu metale

Utilizatorii zonelor agricole și factorii publici de decizie trebuie să cunoască riscul asociat contaminării cu diferite substanțe chimice pentru a putea estima și ulterior preîntâmpina efecte adverse și pentru a stabili standarde pentru utilizarea lor (Jørgensen și Bendoricchio, 2001). Substanțele care persistă în mediu și au tendința de a se acumula la nivelul diferitelor structuri corelate cu un potențial ridicat de toxicitate sunt de interes special în managementul zonelor contaminate (Nichols și colab., 2009). Procesul de bioacumulare al metalelor și evaluarea riscului acestora este un proces complex (Veltman și colab., 2008). Dezvoltarea sistemelor socio-economice și industrializarea au un impact negativ semnificativ asupra componentelor sistemelor ecologice. Pentru a prezice efectele care se înregistrează ca urmare a acestor presiuni este necesar ca instrument de asistare a decizilor utilizarea modelelor. Modelul generat poate fi utilizat pentru a alege soluția cea mai potrivită pentru o problemă specifică de mediu, sau pentru a influența sistemul legislativ pentru a restabili limite ale emisiilor (Jørgensen și Bendoricchio, 2001). În Figura 14 este reprezentată introducerea modelării ecologice ca un instrument în management, în apropierea anilor 1970.

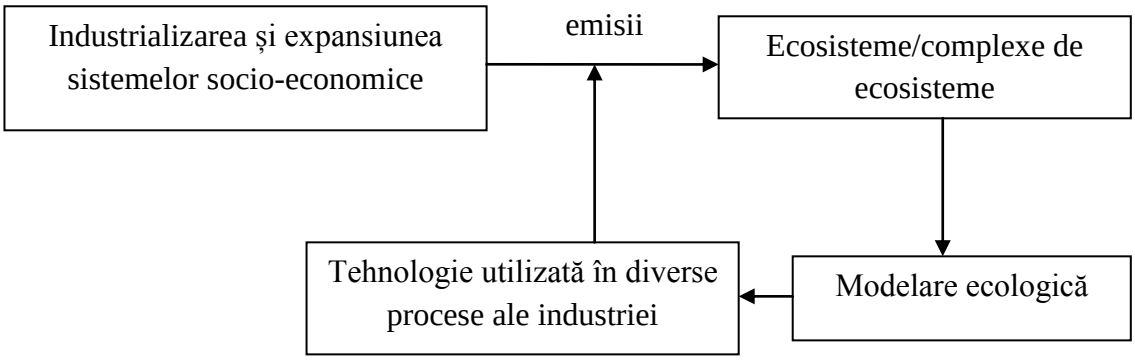


Figura 14 Relațiile stabilite între ecologie, modelarea ecologică și managementul mediului și tehnologie (preluată după Jørgensen și Bendoricchio, 2001).

Modelele de bioacumulare a metalelor în plante sunt utile în managementul zonelor contaminate atât în etapa de evaluare a riscului cât și în cea de proiectare a soluțiilor de remediere, atunci când riscul constatat justifică aceasta. De exemplu un model simplu folosit în remediere zonelor contaminate este cel introdus de Jankaite (2009). Relația dintre concentrația de metale în plante și cea din apa interstițială a solului este modelată prin ecuația liniară log-log folosită pentru estimarea timpului de îndepărtare a metalelor din diferite orizonturi ale solului în condițiile folosirii unor anumite specii de plante capabile de

fitoextracție.

Dar anterior aplicării unor modele de tipul Jankaite (2009) trebuie caracterizat riscul asociat zonei contaminate. Riscul reprezintă probabilitatea ca un efect specific dăunător să apară. Incertitudinea are un rol important în evaluarea riscului (Suter, 1993 citat de Jørgensen și Bendoricchio, 2001). Evaluarea riscului se realizează preponderent pentru populația umană și mai puțin pentru sistemele ecologice, situație ce poate aduce mari prejudicii mediului datorită faptului că există cazuri în care anumiți contaminanți nu au efecte adverse semnificative asupra omului în schimb au efecte severe asupra altor organisme (Jørgensen și Bendoricchio, 2001). Pentru realizarea unei evaluări corespunzătoare a riscului este necesar a fi luat în considerare aspectul scării și al organizării sistemice a mediului. Ierarhia sistemelor ecologice întregistrează diferențiat la fiecare nivel de organizare efecte, de la nivelul speciei/populației până la nivelul ecosferei, fiind implicate și analizate și nivelele subindividuale de organizare.

Aplicarea conceptului de evaluare a riscului în cadrul sistemelor ecologice trebuie să ia în considerare două caracteristici asociate importante: costurile necesare eliminării tuturor efectelor negative sunt extrem de ridicate ceea ce face acest deziderat imposibil, iar deciziile în sens practic în management trebuie întotdeuna fundamentate fără a evita admiterea lacunele în cunoaștere (Jørgensen și Bendoricchio, 2001).

În particular modelele de bioacumulare sunt foarte utile în evaluarea riscului asociat zonelor contaminate, ca etapă necesară pentru fundamentarea acțiunilor de management. O problemă complexă și de interes, atât din rațiuni științifice cât și socio-economice, este reprezentată de implementarea politicilor de mediu pentru managementul zonelor contaminate, problemă ce poate fi soluționată doar prin furnizarea suportului științific adecvat pentru asistarea deciziilor (Iordache, 2009, Rodrigues, 2009 citați de Iordache, 2010). Evaluarea riscului este parte integrantă a sistemului suport de asistare a deciziilor în managemenul zonelor contaminate. Conceptul de pericol (engl. “hazard”) pentru zonele contaminate este definit în contextul evaluării riscului, reprezentare realizată în Tabelul 10.

Pericolul este asociat cu analiza mobilității metalelor deoarece distribuția în spațiu a metalelor depinde de mobilitatea acestora. Având în vedere că mobilitatea se înregistrează la scări spațio-temporale diferite și hazardul apare la scări diferite. Expunerea apare în funcție de disponibilitatea metalelor în sistemul de interes iar riscul este descris în relaționare cu potențialul de intercepție cu sistemul analizat (cuplarea între analiza mobilității și analiza receptorilor). Elemente relevante petru analiza expunerii pot rezulta din analiza mobilității

deoarece mobilitatea metalelor la scări spațiale mari și în lanțurile trofice depinde de organisme. Controlul hazardului presupune astfel controlul mobilității metalelor la toate scările (Jianu și colab., 2011).

Tabelul 10 Poziția evaluării pericolului/incertitudinii în procedura de evaluare a riscului (preluat după DEFRA 2002, Carlon și colab. 2008, Gay and Korre 2006, 2009 citați de Jianu și colab., 2011).

Nr.	Etapă	Conținut
1	Evaluarea hazardului	Caracterizarea concentrațiilor contaminanților și distribuirea lor în spațiu [concentrația în compartimentele biotice sau abiotice, $mg\ kg^{-1}$]
2	Evaluarea expunerii	Corelație între distribuția spațială a contrațiilor contaminanților, distribuția spațială a potențialilor receptori, și distribuția spațială a variabilelor de control a mobilității și preluării metalelor [concentrațiile disponibile pentru preluare, $mg\ kg^{-1}$]
3	Caracterizarea riscului	Estimarea și distribuția spațială a indicatorilor de risc, de exemplu preluarea cantității totale a contaminantului în populația potențialilor receptori [raportul între fluxuri și masa receptorilor $mg\ (kg\ corp)^{-1}\ zi^{-1}$]
4	Analiza incertitudinii	Caracterizarea distribuției spațiale a incertitudinii totale a variabilelor utilizate în etapele anterioare (1-3) pentru a identifica zonele cu risc și grad de incertitudine mari(cu scopul de a realiza investigații suplimentare) [adimensional]

1.6 Concluziile analizei critice și direcțiile de cercetare identificate

Deși din perspectiva circuitelor biogeochimice locale bioacumularea metalelor în plante este un proces relativ simplu, se poate constata că literatura științifică existentă nu este foarte bogată în modele de bioacumulare. Cea mai multe modele existente se pot grupa în modele deterministe și modele statistice. Avantajul teoretic al modelelor deterministe este că ele sunt mai ușor de generalizat, de aplicat în toate zonele unde sunt prezente speciile pentru care au fost dezvoltate. Dar din punct de vedere practic acest avantaj teoretic este limitat de disponibilitatea datelor necesare pentru caracterizarea numeroșilor parametri utilizați în aceste modele. La cealaltă extremă din punct de vedere al complexității se găsesc modelele statistice bazate pe concentrațiie totale de metale din sol ca variabile independente. Dezavantajul acestei categorii de modele este că în general funcțiie obținute sunt aplicabile doar pe zona în care au fost obținute datele care au stat la baza construcției modelelor. Din punct de vedere al cercetării fundamentale o direcție importantă este, dincolo de simpla perfecționare a modelelor de bioacumulare a metalelor în plantele din sistemele terestre, cuplarea acestor modele cu modele de transport sau de bioacumulare în consumatori (modelare integrată).

În stadiul actual de cunoaștere instrumentele utilizabile cu ușurință în evaluarea riscului asociat zonelor contaminate cu metale, în condițiile unor resurse financiare puține, sunt în special modelele statistice, datorită simplității obținerii datelor necesare.

Capitolul II Studiu de caz : zona Copșa Mică

2.1 Localizare, caracterizare generală

Zona Copşa Mică se află situată în partea centrală a României (Figura 15), în sudul Transilvaniei, în cadrul județul Sibiu. Orașul Copșa Mică este poziționat la aproximativ 14 km Vest-Sud-Vest de municipiul Mediaş şi la aproximativ 42 km Nord-Nord-Est de municipiul Sibiu (Holhoș, 1981). Înregistrează ca dimeniune o suprafață de 2590 ha din care 278 ha în intravilanul localităţii. Se învecinează la Nord cu comuna şi staţiunea Bazna, la Nord-Est cu comuna Târnava şi municipiul Mediaş, la Est cu comuna Valea Viilor, la Sud cu comuna Axente Sever, iar la Vest cu comuna Micăsasa. Este amplasată în zona de intersecție a drumurilor naţionale DN 14 și DN 14 B. Zona studiată se află situată în Depresiunea Transilvaniei, partea sud-vestică, în Podişul Târnavelor, şi se referă în mod concret la perimetrul din vecinătatea confluenţei râului Târnava Mare cu văile Vişa şi Valea Viilor (ca afluenţi de stânga) şi Chesler (ca afluent de dreapta). Este o regiune depresionară, drenată de cursul mijlociu al Târnavei Mari. Limita nordică este marcată de Podişul Transilvaniei şi Podişul Blajului, în partea vestică de Podişul Secaşelor şi Podişul Amnaşului, iar limita sudică este marcată de Podişul Vurpărului şi Podişul Hârtibaciului (Micu, 2001 citat de Iordache, 2009b).

Unitatea hidrogeomorfologică este reprezentată, din punct de vedere al reliefului, în mod predominant prin zona de culoar de vale, sculptat în valea râului Târnava Mare, culoar care este încadrat de podiș deluros, în unele locuri cu aspect teşit, terminat spre altitudinea maximă cu păduri de foioase, pe partea Sudică a văii, sau lipsit de vegetatie în partea Nordică din sensul orașului Copșa Mică (Holhoș, 1981). Ca urmare a eroziunii exercitate de râuri și torenți zona Târnavelor prezintă aspectul general al unui podiș vălurit, deluros, compartimentat în fâșii orientate în aceeași direcție, cu masive deluroase sau grupe de dealuri și culmi. Valea Târnavei Mari este adâncită în marnele, nisipurile si tufurile specifice întregului Podiș al Târnavelor. Altitudinea medie absolută variază în jurul valorii de 300 m, cu adâncimi ale fragmentării de peste 200 m în unele locuri, înregistrându-se o valoare medie a fragmentării reliefului de 0,60 km/km^2 (Moldovan, 2011).

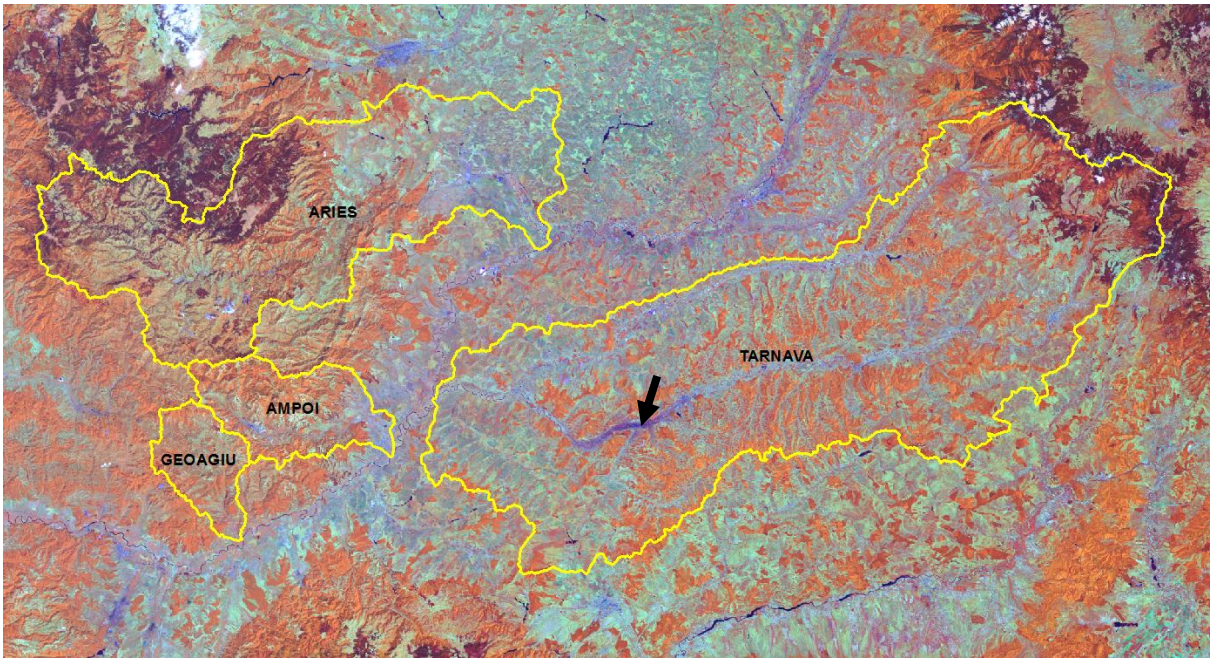


Figura 15: Bazinele Aries, Ampoi, Geoagiu si Tarnava. Săgeata indică localitatea Copșa Mică (mozaic realizat din imagini Landsat TM, după Iordache, 2010).

Zona se caracterizează printr-o mare complexitate geomorfologică, cuprinzând zone de luncă, terase, versanţi, culmi şi zone de platformă. Dumitru (2005) citat de Iordache (2009b) indică marea fragmentare a teritoriului prin văi transversale, tributare Târnavei Mari, care străbat unităţile geomorfologice până la distanţe de 30–40 km, în special la sud de principalul colector.

Sub aspect pedologic zona este repezentată în special prin podzoluri, soluri brune-podzolite, brune tipice si argilice, podzolice argilo-iluviale pseudogleizate, caracteristice în zona podişului, soluri aluviale, caracteristice în zona de luncă, şi regosoluri (soluri erodate), pe versantul nordic al văii Târnavei Mari, în dreptul localităţii Copşa Mică. Datorită condiţiilor pedoclimatice specifice din cadrul perimetrului, în teritoriu s-au format soluri pe baza proceselor de aluviere, în luncă, şi pe baza proceselor de iluviere, pe versanţi, ceea ce a dus la preponderenţa netă a solurilor aluviale în prima categorie şi a argiluvisolurilor şi cambisolurilor în cea de a doua (Holhoş, 1981). Astfel, în cadrul versanţilor se întâlnesc soluri brune luvice, luvisoluri albice şi planosoluri în diferite stadii de pseudogleizare, vertice sau nu, pseudorendzine (cambice sau nu), soluri negre de fâneaţă şi soluri brune eumezobazice.

Datorită proceselor active de eroziune, în condiţiile unei litologii caracterizate de depozite cu rezistenţă scăzută la acţiunea erozivă a apei, a unor forme de relief cu panta destul de

accentuată şi a climatului cu precipitaţii destul de bogate, s-au format regosoluri şi soluri erodate în diferite stadii, care se întâlnesc diseminate pe întreaga suprafaţă, în special pe versanţii abrupţi ai văilor. Pe văile înguste şi la schimbările de pantă s-au format coluvisoluri destul de profunde, iar pe văile mai largi şi, în special, pe Târnava Mare se întâlnesc soluri aluviale şi protosoluri aluviale (Micu, 2001 citat de Iordache, 2009b). Datorită labilităţii litologice a teritoriului şi emisiilor acide ce au contribuit la distrugerea şi slăbirea vegetaţiei, procesele erozive instalate în mod natural au fost active, ceea ce a dus la apariţia unei puternice eroziuni, atât la suprafaţă cât şi în adâncime, materializată prin spălarea de suprafaţă, şiroiri, ogaşe, alunecări puternice (Dumitru, 2005 citat de Iordache, 2009b).

Reţeaua hidrografică este reprezentată de cursul puternic meandrat al râului Târnava Mare, cu un debit mediu multianual de aproximativ 14 m3/s şi de afluentul său Visa, cu un debit mediu de circa de 2 m3/s. Debitul mediu multianual de aluviuni în suspensie al Târnavei Mari variază între 9kg/s si 12kg/s, aportul râului Visa fiind de circa 1,5 - 2,0 kg/s. Panta medie a Târnavei Mari este redusă în această zona, circa 0,05% fapt care a dus la o lăţime relativ mare a văii în care este situat oraşul Copşa Mică. Scurgerea medie multianuală are o amplitudine cuprinsă între 2,30 - 2,50 l/s/km2, cea minimă coboară sub 1 l/s/km2, iar cea maximă, care poate provoca inundaţii, poate depaşii 30 l/s/km2. Lunca Târnavei Mari are potenţial ridicat al apelor subterane care nu poate fi valorificat corespunzător datorită poluarii cu metale grele.

Din punct de vedere al climei zona se încadrează în climatul temperat-moderat, cu valoarea temperaturii medii anuale de aproximativ 8,5° C, cu perioade lungi de calm atmosferic. Zona studiată se găseşte pe valea râului Târnava Mare, care la rândul său este situată în interiorul arcului carpatic şi este influenţată, în special, de acţiunea ciclonilor din nordul Oceanului Atlantic şi de influenţa invaziilor de aer polar din zona nordică. Ca urmare, clima regiunii este dominată de acţiunea vânturilor vestice şi este, în general, mai răcoroasă şi mai umedă (Micu, 2001 citat de Iordache, 2009b).Valorile medii pentru luna cu temperaturile cele mai ridicate (iulie) sunt de 19, 2° C, iar pentru luna cu temperaturile cele mai scăzute (ianuarie) sunt de -3,1° C. Maximele absolute au înregistrat valori mai mari de 37° C iar minimele absolute valori mai mici de -30° C, numărul mediu anual al zilelor de îngheţ fiind de aproximativ 117. Numărul mediu anual al zilelor cu cer acoperit este de aproximativ 140, cantitatea medie anuală de precipitaţii variază în jurul valorii de 625 mm/m2, durata medie a intervalului posibil cu ninsoare fiind de 115 - 120 zile. Valorile maxime ale cantităţilor de precipitații, în termeni de medii lunare, se înregistrează în luna Iunie şi totalizează aproximativ 120 mm iar cele mai mici în luna Februarie şi coboară până la aproximativ 30 mm. La nivel anual,

precipitaţiile oscilează între 550,8 mm la Dumbrăveni şi 658,7 mm la Şeica Mare. Precipitaţiile din perioada de vegetaţie reprezintă 67,9% din totalul anual, la Şeica Mare, şi 70,8% din totalul anual, la Sibiu. Umiditatea aerului prezintă valori mari datorită dispunerii reliefului, ceea ce determină ca frecvenţa zilelor cu ceaţă să fie mare.

În zona Copşa Mică vânturile sunt influenţate de canalizările care apar datorită poziţiei văii Târnavei Mari şi a Văii Vişei în raport cu sursa de poluare (S.C. SOMETRA S.A.). Circulaţia aerului este, în principal, orientată pe direcţia ENE–VSV. Caracteristice zonei sunt perioadele de calm atmosferic (64%), fapt ce determină stagnarea maselor de aer şi depunerea poluanţilor în bazinul Târnavei Mari (Toti şi colab., 1993 citat de Iordache, 2009b).

În zonă vegetaţia specifică este cea a etajului de deal şi podiş, acoperit cu păduri de foioase care au în componenţă: stejar (genul *Quercus*), gârnița (*Quercus frainetto* Ten.), gorunul (*Quercus petraea* (Mattuschka) Liebl.), carpen (*Carpinus betulus* L.), arţar, arbuşti ca alunul (*Corylus avellana* L.), și alte specii ca porumbul (*Prunus spinosa* L.), măceșul (*Rosa canina* L.). Vegeteație de luncă din văile râurilor este alcătuită din copaci de esență albă, salcie (*Salix alba* L., *S. babylonica* L., *S. caprea* L., *S. cinerea* L., *S. fragilis* L.), plop (*Populus alba* L., *Populus nigra* L.), arin (*Alnus incana* L., *Alnus glutinosa* L.,Gärtn) sau plante ierboase ca stuful (*Calamagrostis epigeios* L.(Roth)., *C. pseudophragmites* (Haller f.) Koeler, *C. varia* (Schrad.) Host), papură (*Thypha latifolia* L.), pipirig (*Equisetum limosus* L., *Juncus effusus* L., *Schoenoplectus lacustris* L., Palla), rogozul (*Carex arenaria* L., *C. digitata* L.), fânețe de luncă. Fauna este reprezentată sub aspectul efectivului în special de insecte, rozătoare şi păsări. Ca urmare a gradului ridicat al poluării râurilor Târnava Mare si Visa fauna piscicolă este redusă semnificativ sub raportul efectivului populațional.

2.2 Surse de poluare cu metale grele

Inventarul zonelor critice sub aspectul stării mediului în România[5] înregistrează zonele cele mai afectate sub aspectul poluării atmosferice, poluării apelor si poluării solurilor. Conform acestei analize zona Copșa Mică figurează atât în categoria poluării atmosferice cât și în cea a poluării solurilor.

[5] MAPM (2003).

Zone critice sub aspectul poluării atmosferice: Copşa Mică

→ zone poluate in special cu metale grele (Cu, Pb, Cd), dioxid de sulf şi pulberi în suspensie provenite din industria metalurgică neferoasă;

Principalele surse de poluare:

→ metalurgia neferoasă: poluare cu metale grele (Cu, Pb, Cd)

Obiective industriale a căror activitate determină frecvente depăşiri ale concentraţiilor maxim admise la indicatorii de calitate ai atmosferei: **S.C. Sometra S.A**

Zone critice sub aspectul poluării solurilor: Copşa Mică

→ poluarea chimică: zonă critică din cauza prezenţei metalelor grele, in special Cu, Pb, Zn și Cd

Obiective industriale a căror activitate determină frecvente depaşiri ale concentraţiilor maxim admise la indicatorii de calitate a solului: nu sunt menționate pentru zona Copșa Mică

→ poluarea chimică afectează circa 0,9 milioane de hectare, din care poluarea excesivă se manifestă pe aproximativ 0,2 hectare. În total, în zona Copşa Mică este afectată de poluarea cu substanţe purtate de aer o suprafaţă agricolă de 149.465 ha, din care puternic - excesiv 18.638 ha, moderat 44.835 ha şi slab 86.000 ha (Iordache, 2009b). Cea mai răspândită şi cu efecte agresive deosebit de puternice asupra solului este cea datorată prezenţei metalelor grele, in special Cu, Pb, Zn și Cd

Așa cum rezultă și din inventarul mai sus menționat principala sursă de poluare a zonei Copșa Mică este reprezentată de S.C. SOMETRA S.A. prin emisiile permanente de pulberi în suspensie şi sedimentabile, cu conţinut mare de metale grele. Alături de această unitate industrială se mai regăsește și CARBOSIN – producător de negru de fum, produs utilizat în procesul de fabricaţie a anvelopelor, care momentan nu mai este funcțională, însă poluarea cu negru de fum se mai regăsește la nivelul solului şi al scoarţei copacilor. Efectul emisiilor provenite de la cele două întreprinderi s-a înregistrat atât pe o perioadă mare de timp ,cât și pe o suprafață considerabilă estimată în anul 1993 la 180 750 ha. Deşi unitatea SOMETRA a trecut printr-un proces de retehnologizare cu scopul limitării emisiilor poluante, prin modficarea conducerii în anul 1998 s-a propus intensificarea producției de zinc şi plumb de la 40 000 t (în anul 1997) la 100 000 t (în anul 2001), ceea ce a condus în mod evident la o creștere a emisiilor poluante. Situația poluării cu metale în perioada 2000-2002 este prezentată în tabelul 12.

Tabelul 12 Conținuturi de metale grele în soluri agricole din zona Copșa Mică în perioada 2000-2002 (preluat după MAPM 2003).

Element	2000		2001		2002	
	Interval de variație	Media geometrică	Interval de variație	Media geometrică	Interval de variație	Media geometrică
Cd	2.3 – 26	5.0	2.5 - 29	5.3	2.8 - 32	5.7
Cu	20 – 116	35	22 - 117	36	24 - 118	39
Pb	102 – 661	237	121 - 675	248	127 - 710	261
Zn	148 – 1709	425	176 - 1717	448	189 - 1729	468

Studiile în teren realizate în anul 2005, în zona poluată Copşa Mică, pe baza unei reţele radiale centrată în coşul de evacuare a SC SOMETRA SA, au condus la următoarele concluzii:

→ Poluarea solurilor cu metale grele (Zn, Pb, Cd, Cu) în zona Copşa Mică se menţine la niveluri ridicate, iar în zonele puternic afectate (până la aproximativ 4 km faţă de sursa de poluare) sunt cu mult depăşite pragurile de intervenţie impuse prin Ordinul 756/1997 (Vrînceanu, 2009 citat de Iordache, 2009b).

→ Relieful modifică intensitatea poluării prin crearea unor „obstacole naturale", care pot să limiteze dispersarea poluanţilor sau pot să creeze canale preferenţiale de transport al poluanţilor prin intermediul unor curenţi de aer (Vrînceanu, 2009 citat de Iordache, 2009b).

→ Completarea reţelei de recoltare a probelor de sol prin îndesirea siturilor de recoltare, în special în Lunca Târnavei Mari şi pe văile adiacente luncii, poate evidenţia pătrunderea emisiilor poluante pe aceste canale preferenţiale de circulaţie a aerului, obţinându-se o imagine mult mai exactă a intensităţii şi extinderii fenomenului de poluare din zona Copşa Mică (Vrînceanu, 2009 citat de Iordache, 2009b).

În afara sursei primare de metale, solurile contaminate aflate în pantă și care pot fi erodate pot reprezenta surse secundare de poluare cu metale pentru sisteme acvatice din zonă. În literatura publicată nu există însă nici o estimare a proceselor de transport al metalelor prin fluxuri hidrologice de suprafață.

2.3 Date și modele existente relevante pentru zonă

O inventariere a tuturor publicațiilor existente referitoare la poluare cu metale a agrosistemelor din România a fost făcută de Dumitru și colab. 2009 (în raportul coordonat de Iordache, 2009a) și poate fi găsită în Anexa 1 a lucrării de licență. Din inspectarea publicațiilor respective se poate constata că nu există date publice georeferențiate referitoare la poluare cu metale a solurilor agricole, ceea ce face practic imposibilă utilizarea acestora în evaluare de risc a unor agrosisteme localizate precis. O altă caracteristică a seturilor de date publicate este că sunt prezentate doar caracteristici generale ale seturilor de date (medii, domenii de variație), ceea ce împiedică folosirea acestor date la crearea unor modele statistice de bioacumulare în plante de cultură.

Recent a fost publicată o lucrare (Vrînceanu și colab., 2010) care prezintă o serie de modele statistice în zona Copșa Mică, fără să furnizeze însă și setul de date brute. Modele respective sunt menționate în Tabelul 9. Un set de date (brute și georefențiate) este prezent pe pagina unui proiect de cercetare (www.metagro.cesec.ro/pdf/ DateGeoreferentiateCopsaMica.xls) și a fost folosit în prezenta lucrare la elaborarea unor modele de bioacumulare.

Deoarece în capitolul 2.4 una dintre informațiile importante pe care se bazează prelucrarea și interpretarea datelor este localizarea spațială (complexul de ecosisteme din care a fost prelevat, distanța față de surs de poluare), în continuare este prezentată organizarea spațială a programului de prelevare a probelor (Figura 16, după Iordache, 2009b). Prelevarea s-a realizat pe transecte distribuite pe un gradient de distanță față de sursa de poluare în două zone: lunca Târnavei, la vest de sursa de poluare, și valea Viilor, la sud-est de sursa de poluare. Stațiile transectelor (95 în total) au fost amplasate exclusiv în sisteme agricole cultivate cu porumb sau trifoi[6]. Solul a fost prelevat pe adâncimea 0-20 cm în trei replicate din care s-a creat prin omogenizare o probă mixtă. Conținutul de metale s-a determinat prin digestie umedă cu apă regală urmată de analiză cu ICP-MS. Analizele au fost verificate folosind materiale de referință certificate. Probele de frunze și boabe de porumb au fost analizate pe o probă medie la fiecare stație, digestia s-a făcut cu acid azotic, iar determinarea cu ICP-MS (verificată cu materiale de referință). Menționez că nu am avut o contribuție la producerea datelor, care au fost obținute în perioada 2009-2010.

[6] Aici sunt analizate statistic doar datele de distribuție în frunze de porumb. Pe lângă stațiile amplasate în agrosisteme au fost și stații în pajiștile sau pădurile din apropiere, neprezentate aici.

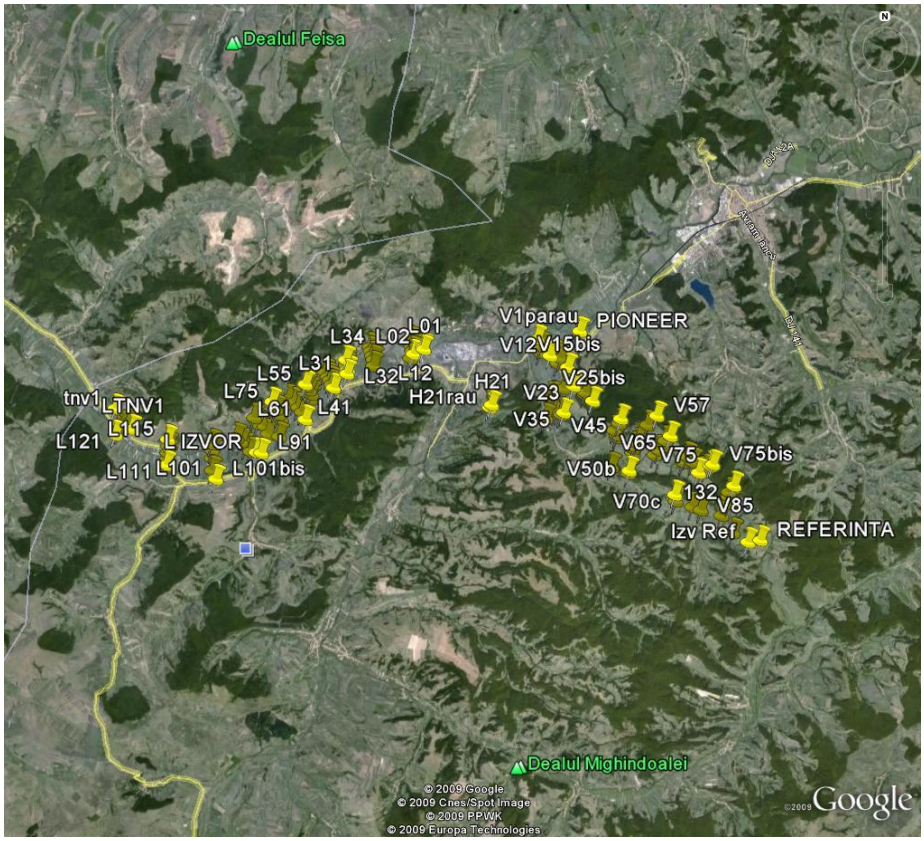


Figura 16a Amplasarea staţiilor de prelevare în zona Copşa Mică.

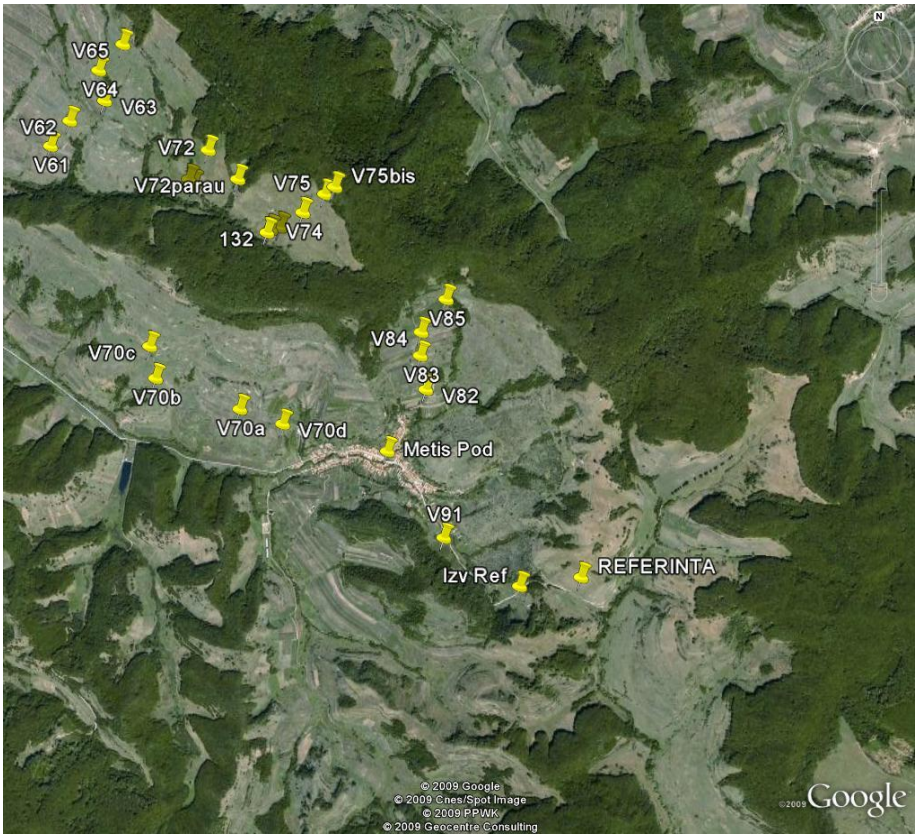


Figura 16b Detaliere a amplasării staţiilor.

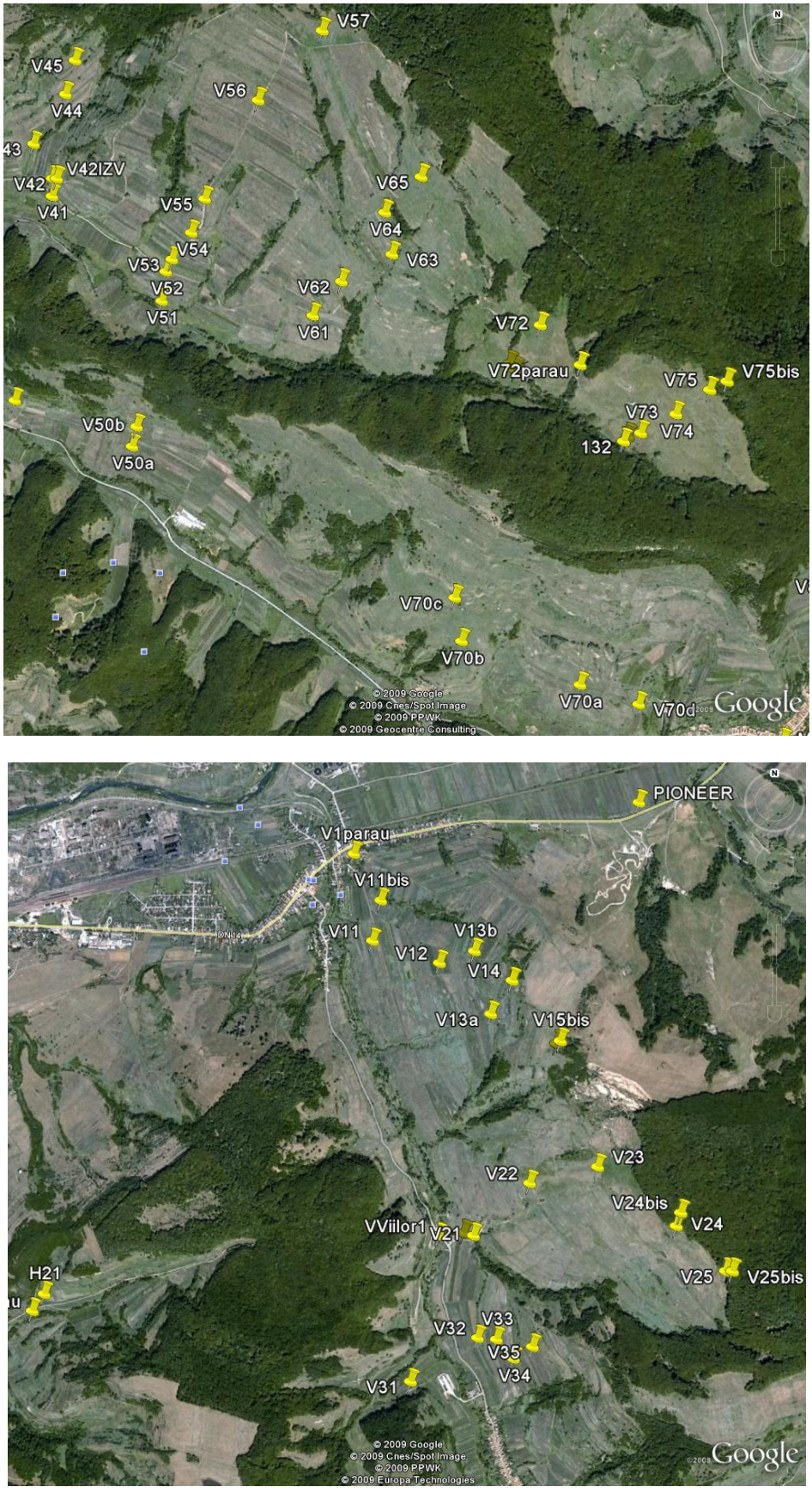
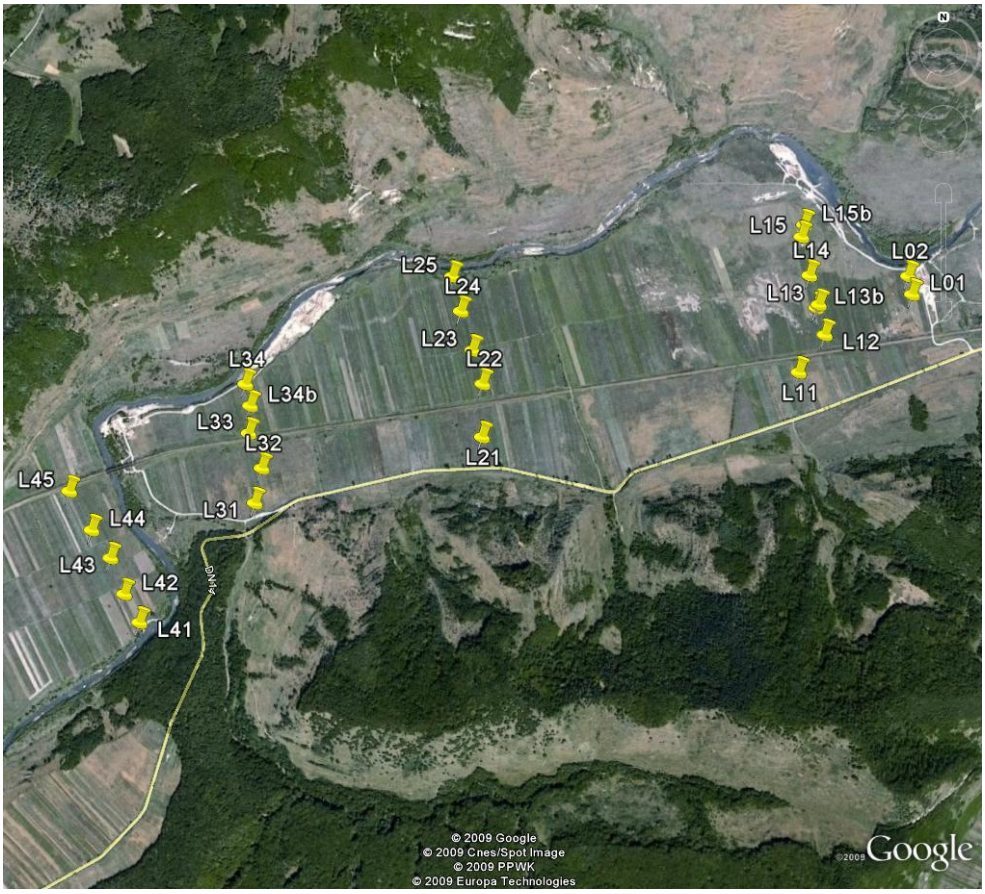


Figura 16b Continuare



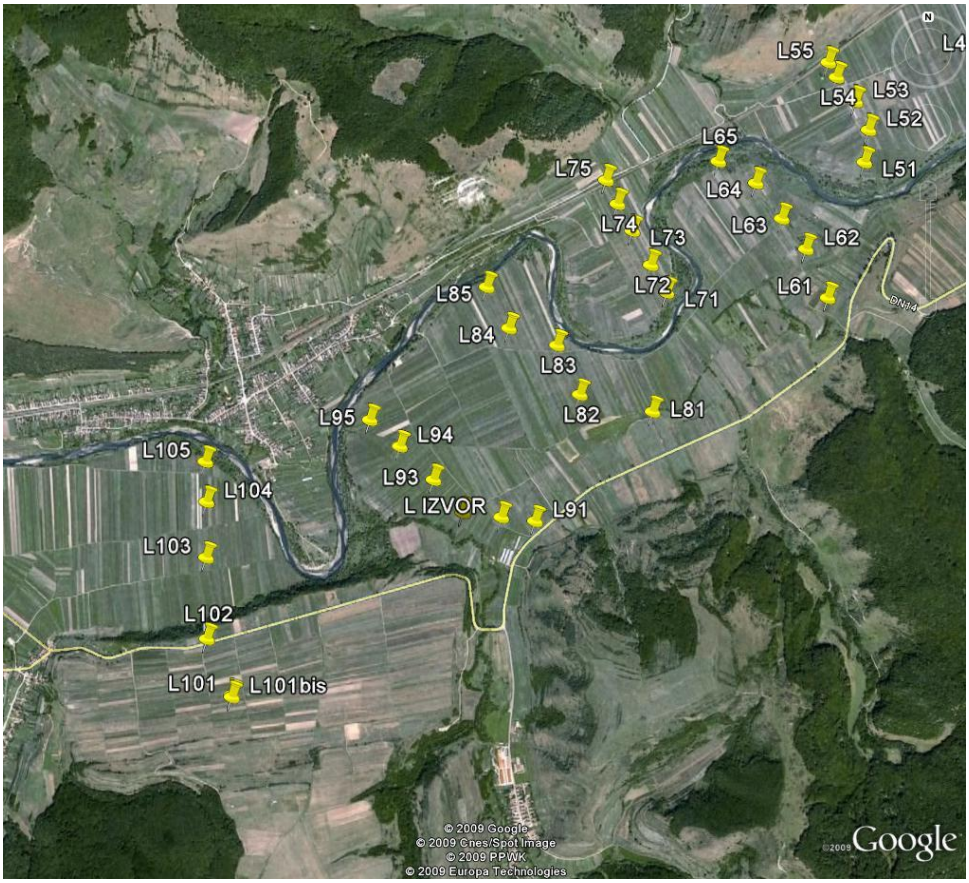


Figura 16b Continuare

Figura 16b Continuare

2.4 Modele statistice obținute și potențialul lor de utilizare în evalurea riscului

Media, domeniul de variație și deviația standard a concentrațiilor unor microelemente (metale grele și As) în sol și plante sunt prezentate în Tabelul 13. Se observă că datorită numeroaselor concentrații în frunze aflate sub limita de detecție a metodei folosite nu se pot calcula factorii de bioacumulare în cazul As, și doar pentru zona Valea Viilor, în cazul Cd (numărul de probe, 6, fiind prea mic pentru o analiză statistică relevantă). Se constată de asemenea că valorile medii ale elementelor poluante sunt mai mari în lunca Târnavei decât în valea Viilor.

Investigarea tipului de distribuție statistică a datelor a arătat că în majoritate situațiilor (în special în cazul metalelor poluante în zonă) distribuția este puternic asimetrică de stânga. În cazurile în care metalul respectiv are originie geogenică distribuția datelor brute este adesea normală (Figura 17). Datele care sunt distribuite în formă brută în distribuții bi sau multimodale necesită a fi supuse unor metode spre a le aduce în forma distibuției normale. Există două demersuri în acest sens: descompunerea (decuparea în distribuții unimodale) și transformarea pentru simetrizare (Dragomirescu, 2001). Principalele transformări recomandate sunt prezentate în Tabelul 14.

Tabelul 13 Media, domeniul de variație și deviația standard a concentrațiilor de elemente în sol (*sus*) și frunze de porumb (*jos*) în cele două zone investigate.

	Lunca Târnavei					Valea Viilor				
	N	Media	Minimum	Maximum	Deviația standard	N	Media	Minimum	Maximum	Deviația standard
As_S	56	21,35	10,2	53,92	9,278	39	15,06	9,11	94,2	13,24
Cd_S	56	14,28	2,85	52,01	11,79	39	2,724	0,774	10,44	2,332
Cr_S	56	79,19	58,5	116,7	13,02	39	99,43	57,46	155,2	21,96
Cu_S	56	31,73	10,21	114,6	22,84	39	25,12	9,035	114,3	21,66
Ni_S	56	39,01	24,45	59,28	8,520	39	56,50	23,5	307,4	51,99
Pb_S	56	680,9	108,7	2863	569,9	39	96,26	19,61	449,2	111,3
Zn_S	56	674,1	149,8	1938	450,2	38	152,9	64,04	472,5	102,3

	Lunca Târnavei					Valea Viilor				
	N	Media	Minimum	Maximum	Deviația standard	N	Media	Minimum	Maximum	Deviația standard
Cd_F	34	3,069	0,014	21,64	4,518	6	2,152	0,153	9,257	3,511
Cr_F	41	126,9	45,47	268,8	65,73	39	138,9	52,68	286,7	56,78
Cu_F	56	14,18	1,965	42,41	9,294	39	12,01	0,971	31,82	7,716
Ni_F	47	513,09	1,224	1184	330,08	39	594,1	212,7	1198	250,7
Pb_F	56	17,35	1,113	69,59	15,75	32	3,373	0,05	11,25	2,783
Zn_F	56	190,6	15,49	453,9	100,9	39	88,78	23,67	636,2	96,63

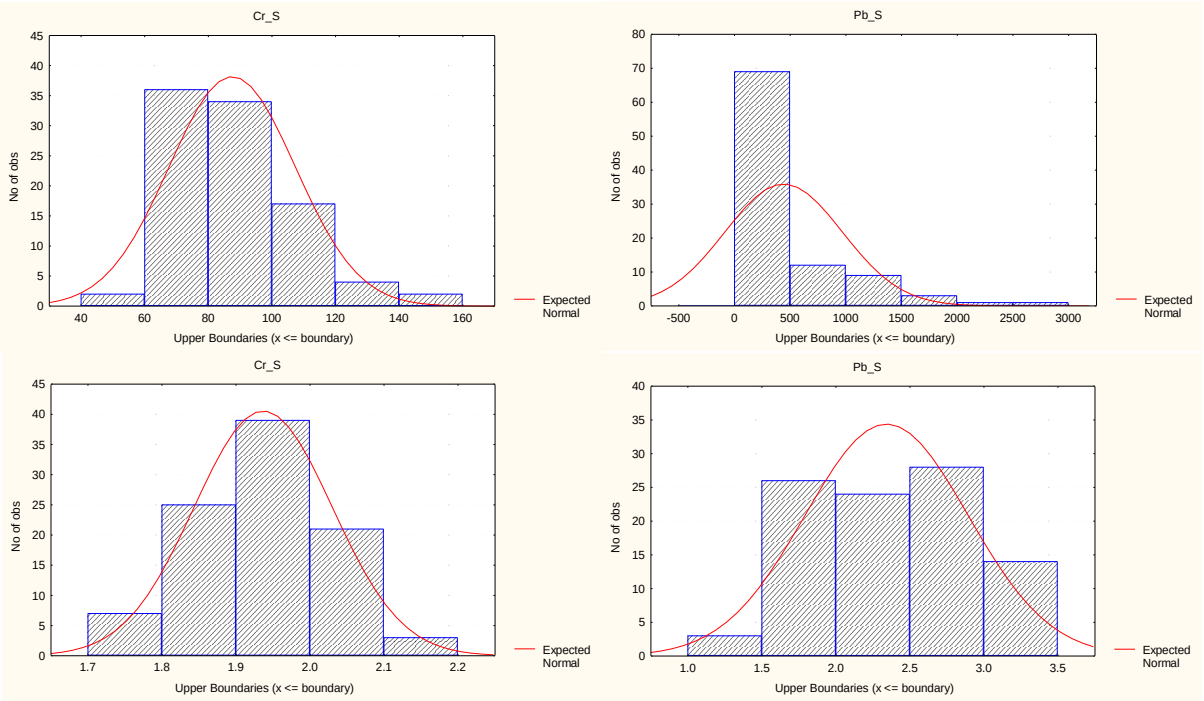


Figura 17 Comparație între distribuția a două metale în sol (Cr, cu origine geogenică) și Pb (cu origine geogenică și în sursa de poluare) în formă brută (*sus*) și transformată lg (*jos*).

Tabelul 14 Principalele transformări de simetrizare (preluat după Dragomirescu, 2001).

Caracterizarea tipului de distribuție	Transformarea indicată
puternic asimetrică de stânga	$\sqrt[n]{x}$
puternic asimetrică de dreapta	x^n
extrem asimetrică de stânga care nu conține valoarea 0	$\log_a x$, $a > 1$
extrem asimetrică de stânga care conține și valoarea 0	$\log_a (x+b)$, $a > 1$ și $b > 1$

În cazul datelor pentru care se realizează analiza statistică am recurs la utilizarea transformării datelor prin $\log_a (x+b)$ și ln x. Motivul alegerii transformării prin logaritmare este distribuția extrem asimetrică stânga pentru toate metalele de interes deosebit (poluante). Compararea datelor ca urmare a transformării atât prin $\log_{10} (x+1)$ cât și prin ln x a fost făcută pentru a identifica dacă se înregistrează diferențe majore în îmbunătățirea valorilor testelor care evaluează normalitatea unei distribuții folosind două teste statistice disponibile în pachetul software Statistica (StatSoft 1999). Rezultatele comparației sunt prezentate în Tabelul 16.

Ca urmare a aplicării transformărilor se poate concluziona:

→ în cazul anumitor metale (Cd, Ni, Zn) și a As din zona Valea Viilor transformarea datelor nu a avut nici un efect în sensul îmbunătățirii valorilor ce descriu normalitatea distribuției

→ pentru anumite metale (Cr, Ni, Zn) din zona Lunca Târnavei logaritmarea datelor a determinat o scădere a valorii lui p (generată prin aplicarea testului Shapiro-Wilk's W)

→ într-o singură situație (Pb din zona Valea Viilor) s-a remarcat înregistrarea unei valori distincte ca urmare a aplicării diferențiate a $\log_{10}$ și ln, valoare mai favorabilă pentru cazul transformării prin utilizarea ln

→ în majoritatea cazurilor logaritmarea datelor determină înregistrarea unor valori ale lui p mai mari decât în cazul datelor brute, motiv pentru care analiza corelațională se va realiza pe baza datelor logaritmate.

Am efectuat și o analiză a corelațiilor statistice dintre concentrațiile de elemente în sol, constatând că există o bună corelație între metalele care au originea în sursa de poluare de la Copșa Mică, în special în cazul solului din lunca Târnavei, fapt care era de așteptat (Figura 18).

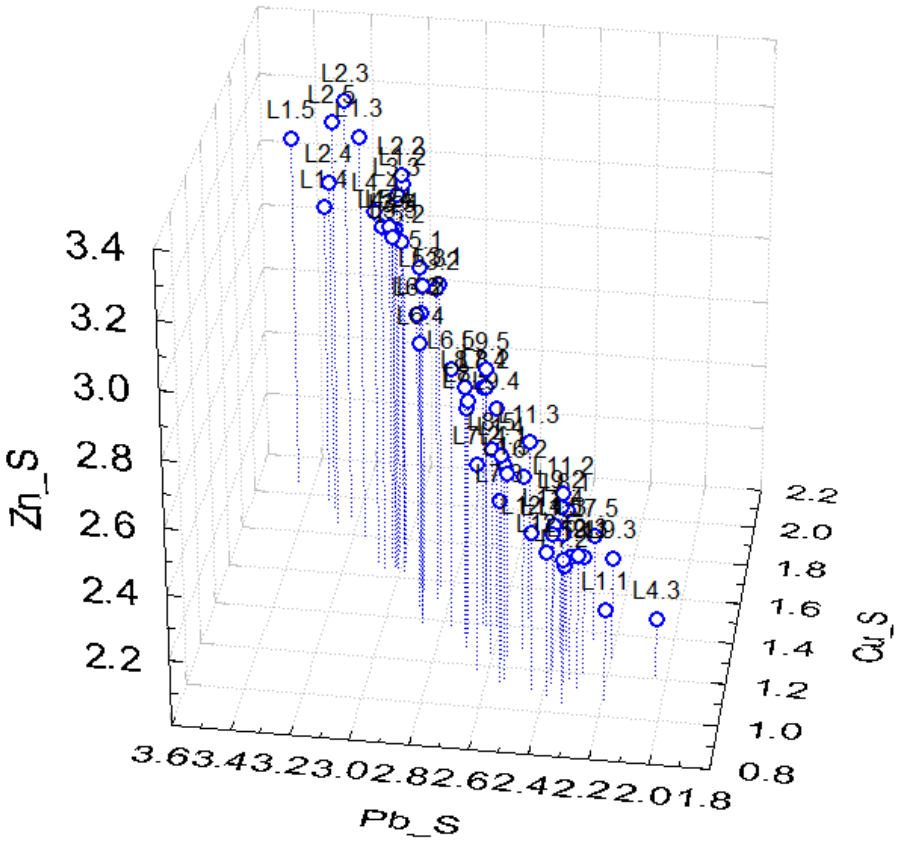


Figura 18 Relația dintre concentrațiile de Cu, Pb și Zn în solul din lunca Târnavei (mg/kg valori transformate $\log_{10}$).

Înainte de a trece la construirea modelelor de regresie statistică între concentrațiile din plante și cele din sol am efectuat și o investigare preliminară a tiparelor de variație spațială ale factorilor de bioacumulare (calculați ca raportul dintre concentrațiile de metale în frunze de porumb și concentrațiile de metale în sol). Caracteristicile generale ale factorilor de acumulare sunt prezentate în Tabelul 15.

Tabelul 15 *Sus:* Valorile medii, domeniul de variație și deviația standard a factorilor de bioacumulare în frunze de porumb. *Jos:* rezultatul testului t de comparație a factorilor de bioacumulare între cele două zone investigate

	N Valid	Media	Minim	Maxim	Deviația standard
Cd_FA	40	0.372	0.002	6.185	1.008
Cr_FA	80	1.554	0.509	4.462	0.876
Cu_FA	95	0.663	0.026	4.153	0.644
Ni_FA	86	13.342	0.032	44.274	8.309
Pb_FA	88	0.040	0.001	0.308	0.049
Zn_FA	95	0.519	0.015	5.870	0.635

	Media Lunca Târnavei	Media Valea Viilor	p
Cd_FA	0.229	1.182	0.031
Cr_FA	1.599	1.507	0.641
Cu_FA	0.650	0.680	0.826
Ni_FA	13.255	13.447	0.916
Pb_FA	0.031	0.056	0.019
Zn_FA	0.387	0.709	0.014

Tabelul 16 Gradul de semnificație statistică al testelor de normalitate a distribuției datelor folosind date brute și transformate. Legendă: testul 1 = Kolmogorov–Smirnov **(**K-S) test, testul 2 = Shapiro-Wilk's W test. Ipoteza că distribuția este normală trebuie respinsă în cazul în care $p < 0.05$.

Element chimic	Test aplicat	Grad de semnificație statistică al testului, valorile lui p					
		Zona Lunca Târnavei			Zona Valea Viilor		
			transformări aplicate			transformări aplicate	
		brute	log_{10}	ln	brute	log_{10}	ln
în sol							
As	1	< .20	> .20	> .20	< .01	< .10	< .10
	2	< .0000	< .1213	> .1213	< .0000	< .0000	< .0000
Cd	1	< .10	> .20	> .20	< .01	< .05	< .05
	2	< .0000	< .0392	< .0392	< .0000	< .0000	< .0000
Cr	1	> .20	> .20	> .20	> .20	> .20	> .20
	2	<.0633	<.4920	<.4920	<.6317	<.5323	<.5323
Cu	1	<.05	>.20	>.20	<.01	>.20	>.20
	2	<.0000	<.0170	<.0170	<.0000	<.0019	<.0019
Ni	1	>.20	>.20	>.20	<.01	<.01	<.01
	2	<.0804	<.3083	<.3083	<.0000	<.0000	<.0000
Pb	1	<.05	>.20	>.20	<.01	<.10	<.10
	2	<.0000	<.1919	<.1919	<.0000	<.0004	<.0004
Zn	1	<.10	>.20	>.20	<.01	<.01	<.10
	2	<.0001	<.0330	<.0330	<.0000	<.0000	<.0001
în plantă							
As		*SLD*					
Cd	1	<.01	>.20	>.20	>.20	>.20	>.20
	2	<.0000	<.0249	<.0249	<.0008	<.0607	<.0607
Cr	1	<.15	<.05	<.05	<.15	<.20	<.20
	2	<.0006	<.0002	<.0002	<.0040	<.0217	<.0217
Cu	1	>.20	>.20	>.20	<.20	>.20	>.20
	2	<.0116	<.0207	<.0207	<.0086	<.4110	<.4110
Ni	1	<.10	<.01	<.01	<.05	<.05	<.05
	2	<.0045	<.0000	<.0000	<.0012	<.0007	<.0007
Pb	1	<.05	>.20	>.20	>.20	>.20	>.20
	2	<.0000	<.0810	<.0810	<.0035	<.5383	<.6848
Zn	1	>.20	>.20	>.20	<.01	>.20	>.20
	2	<.0174	<.0080	<.0080	<.0080	<.0014	<.0014

Se poate observa că factorii de acumulare (FA) sunt în general subunitari, cu excepția Cr și Ni, în cazul cărora avem bioconcentrare (conform definiției din Vădineanu, 1998). Un aspect interesant este că FA sunt semnificativ mai mari în valea Viilor în cazul elementelor poluante (Cd, Pb, Zn). Situația ar putea fi datorată fie biodisponibilității (procentuale cu concentrația totală de metale) mai mari a acestor metale în agrosistemele din valea Viilor comparativ cu cele din Lunca Târnavei (alocabilă unor diferențe în parametri ai solului cum sunt materia organică sau pH-ul), fie unei corelații inverse a FA cu concentrația totală de metale din sol (explicabilă printr-o eventuală saturare a siturilor de absorbție radiculare în cazul concentrațiilor foarte mari de metale). Nu se poate da un răspuns tranșant în acest moment,

dar reprezentările grafice efectuate (Figura 18) atât pe întreg setul de date, cât și separat pe datele din lunca Târnavei (unde gradientul de poluare este foarte clar) sugerează că la valori mari ale concentrației de metale poluante neesențiale (Pb) în sol, variabilitate FA este mult mai mică decât la concentrații relativ mai mici ale Pb în sol.

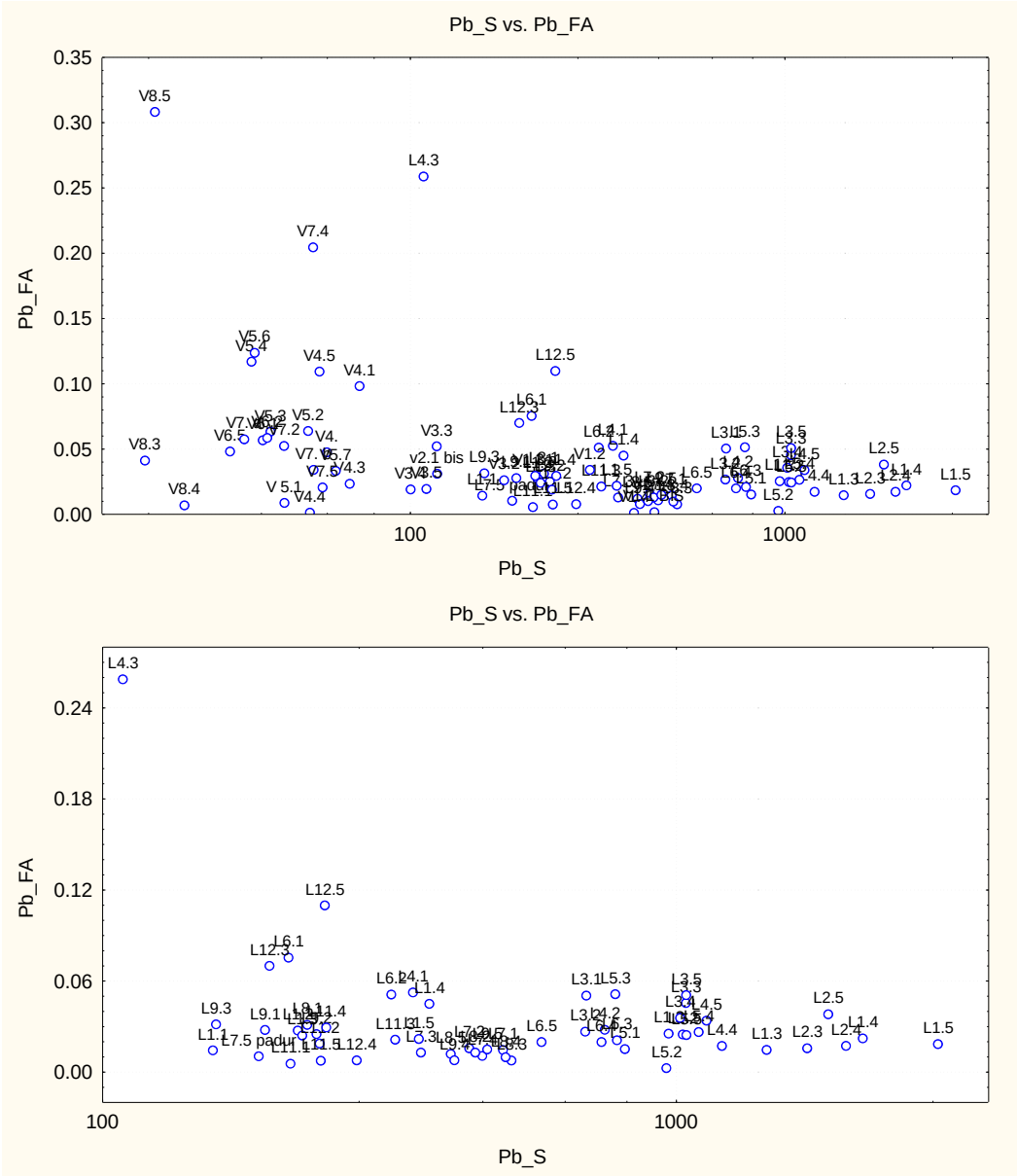


Figura 18 Relația dintre FA al Pb și concentrația de Pb în sol (*sus*: toate datele, *jos*: datele obținute pentru lunca Târnavei).

Inspectarea corelațiilor liniare efectuate pentru predicția concentrațiilor de metale în frunze de porumb folosind concentrațiile de metale în sol ca variabilă independentă arată că doar în cazul Pb coeficienții de regresie sunt destul de mari pentru ca ecuațiile respective să fie utilizabile în evaluare riscului (Tabelul 17). În cazul Zn și Cu, care sunt și metale esențiale

pentru plante, nu doar toxice la concentrații mari, absența unei bune corelații ar putea fi explicată prin mecanismele de reglaj fiziologic al concentrațiilor acestor elemente din plante. Totuși această situație nu are implicații majore asupra evaluării riscului folosind aceste ecuații deoarece, după cum se poate observa în Figura 19 majoritatea concentrațiilor de Zn și Cu în frunze de porumb în lunca Târnavei (zona cea mai contaminată) sunt sub pragurile prevăzute de OMS 120/2005 (citat de Vrânceanu și colab., 2010) respectiv 30 mg/kg s. us. pentru Cu și 250 mg/kg pentru Zn. În cazul Pb însă foarte multe concentrații în plantele din lunca Târnavei sunt peste pragul de 10 mg/kg.

Tabelul 17 Ecuațiile de regresie liniară pentru corelații efectuate, coeficientul de regresie și gradul de semnificație statistică.

y = ax + b		Lunca Târnavei					Valea Viilor				
Variabilă dependentă (y)	Variabilă independentă (x)	r	p	a	b	N	r	p	a	b	N
Metal în frunze	Metal în sol										
Cd	**Cd**	0.347	0.044	0.399	-0.017	34	-0.085	NS	-0.118	0.425	6
Cr	**Cr**	0.343	0.028	1.118	-0.081	41	-0.048	NS	-0.091	2.292	36
Cu	**Cu**	0.057	NS	0.068	0.989	56	0.006	NS	0.007	1.026	39
Ni	**Ni**	0.016	NS	0.121	2.271	47	-0.104	NS	-0.110	2.920	39
Pb	**Pb**	0.667	0.000	0.782	-1.015	56	0.153	NS	0.123	0.311	33
Zn	**Zn**	0.319	0.016	0.286	1.431	56	0.187	NS	0.112	1.628	39

Un aspect interesant în cazul evaluării riscului de contaminare cu Pb este diferența dintre concentrația de metale din sol la care are loc depășirea pragului legal în frunze de porumb calculată strict pe baza ecuației de regresie liniară (380 mg/kg) și calculată pe baza valorii maxime a intervalului de încredere de 95% (276 mg/kg). Practic, datorită coeficientului de regresie relativ slab al modelului statistic, asociat cu un interval de încredere de 95% relativ larg, atingerea riscului acceptabil de depășire a pragului legal de contaminare a frunzelor de porumb (< 0.05) are loc la concentrații de Pb în sol substanțial mai mici. În termeni de extindere spațială a zonelor agricole cu risc de contaminare, aceasta revine la luarea în considerare și a zonelor aflate la distanță mai mare de sursa de poluare decât dacă am fi avut un coeficient de regresie al modelului foarte bun.

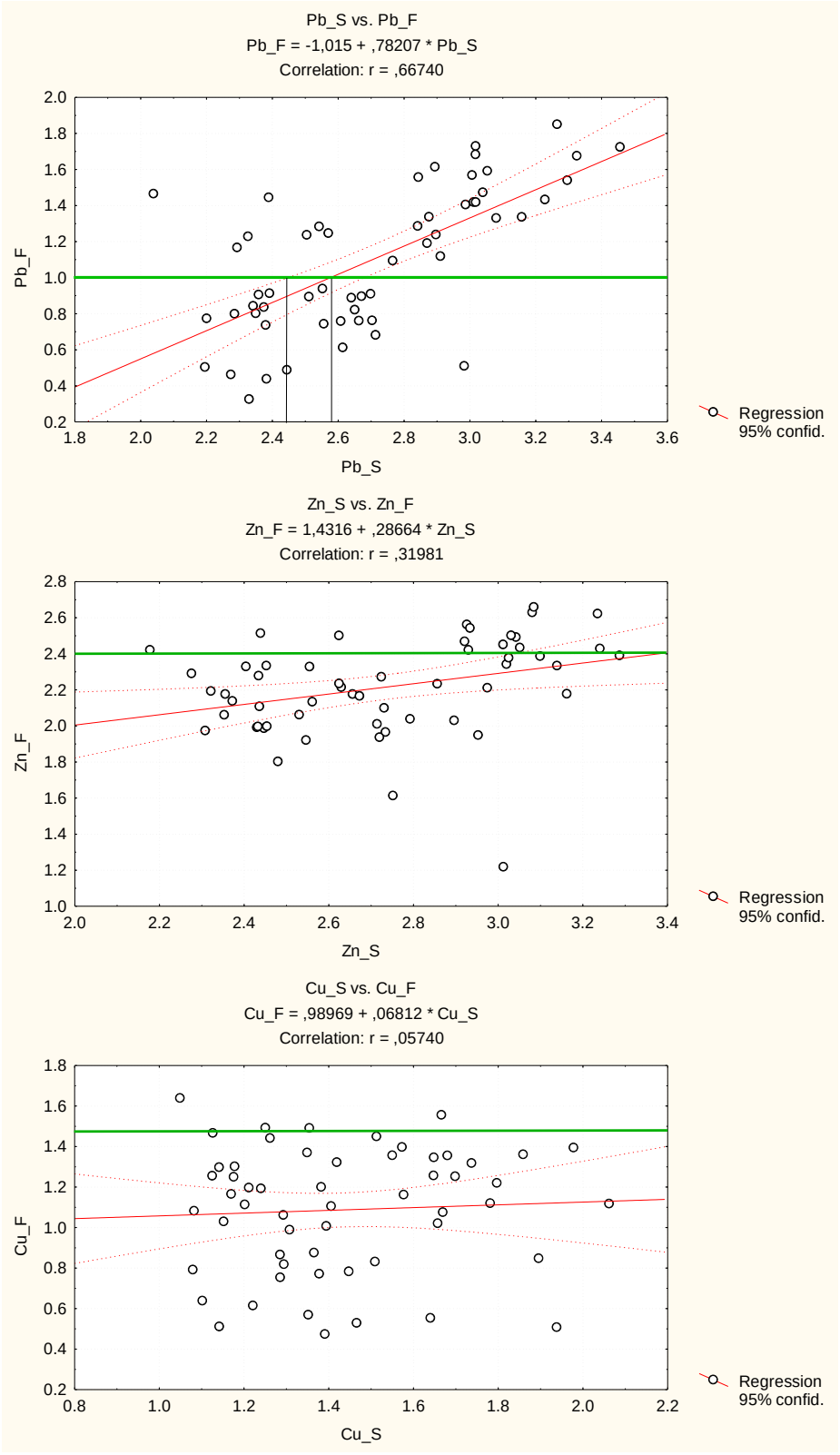


Figura 19 Corelații între concentrații de metale poluante (valori logaritmate) în frunze de porumb și în sol. Linia verde indică pragul aceptabil conform OMS nr. 120/2005 (citat de Vrânceanu, 2010).

Figura 20 prezintă relația dintre concentrația de metale în solul din lunca Târnavei și distanța față de sursa de poluare. Folosind ecuația din această figură se calculează că distanța la care există risc de depășire a concentrațiilor de Pb în frunze peste pragul legal crește dacă ținem seama și de intervalul de încredere al modelului de bioacumulare cu peste un km, de la 7.41 la 8.45 km.

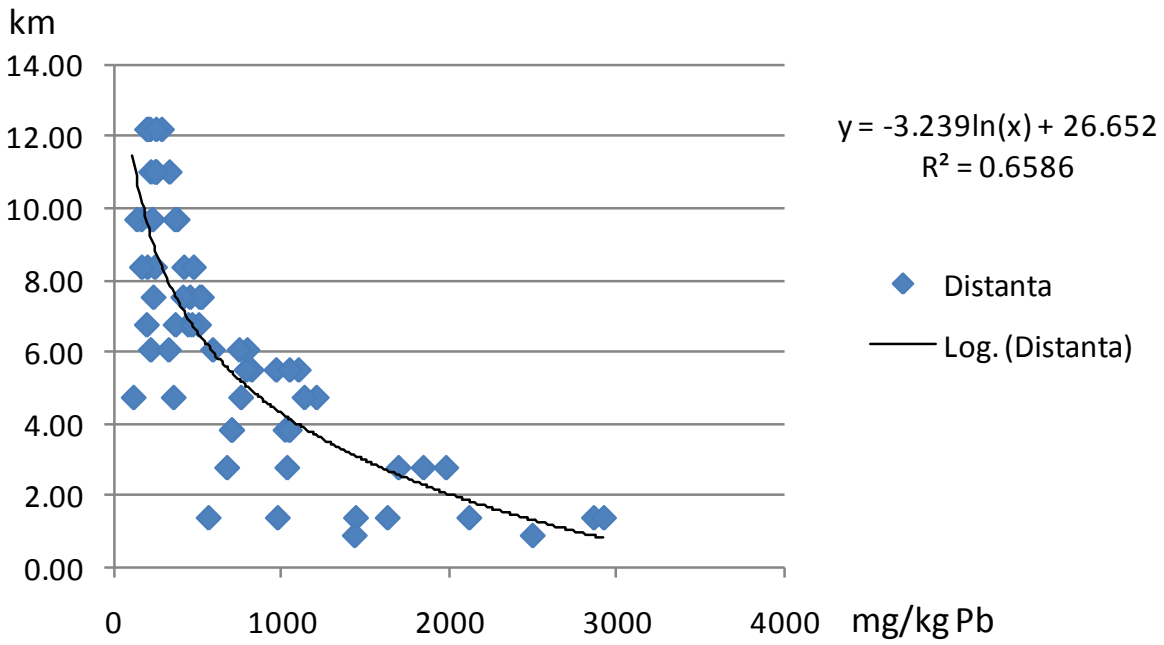


Figura 20 Relația dintre distanța față de sursa de poluare și concentrațiile de Pb în solul din agrosistemelor din lunca Târnavei.

În continuare vom face o comparație între modelul obținut pentru Pb cu noul set de date și modelele existente în literatură sintetizate în analiza critică a cunoașterii în Tabelul 9. Din ecuațiile modelelor s-a calculat concentrația de Pb în sol la care se atinge valoarea prag de 10 mg/kg Pb în frunze, iar apoi, folosind ecuația din Figura 20, s-a calculat distanța față de sursă în lunca Târnavei până la care (conform modelelor) se depășește valoare prag în frunze. Din inspectarea Figurii 21 (ecuațiile de regresie ale modelului propriu și ale modelelor din literatură) se pot constata diferențe foarte mari între modele (mai ales având în vedere că este vorba de valori logaritmate). Modelul cel mai apropiat de cel obținut cu datele proprii este Bechtel Jacobs (1998, citat de Efroymson și colab. 2001). Nu este locul aici să comentăm cauzele acestor diferențe, însă trebuie subliniat că modelul dezvoltat de Vrânceanu și colab. (2010) tot în zona Copșa Mică nu este construit exclusiv folosind frunze din specia *Zea mays* L., ci numeroase specii erbacee prezente în zonă. Diferențele marcante față de Vrânceanu

(2010) nu fac decât să evidențieze influența speciei de plantă asupra tiparului general al transferului de metal în plantă, pe lângă rolul decisiv deja observat (prin diferențele dintre lunca Târnavei și valea Viilor) al caracteristicilor solului. Cu atât mai surpinzătoare este asemănarea dintre modelul nostru și cel al lui Bechtel Jacobs (1998, citat de Efroymson și colab., 2011). Deoarece nu am avut acces la lucrarea originală nu se pot evalua cauzele acestei asemănări prin prisma setului de date folosit în aceasta.

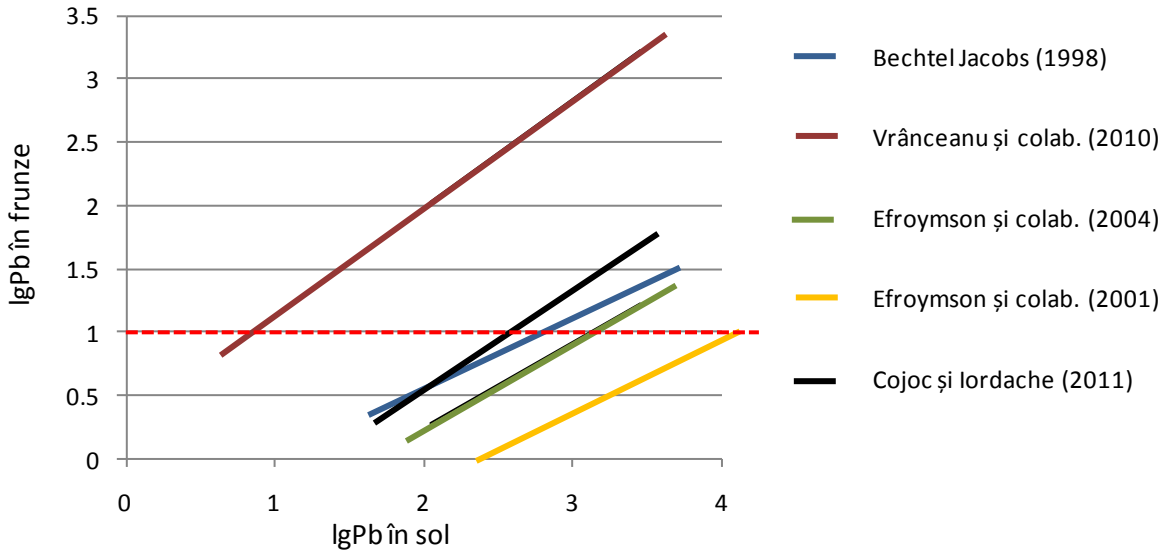


Figura 21 Comparație a modelului propriu cu cele din literatură (curbe liniare de regresie). Linia punctată indică valoare prag de 10 mg/kg Pb în frunze.

Concentrațiile din sol la care se atinge pragul critic în plante conform modelelor din Figura 21 sunt atinse în teren la distanțe foarte diferite de sursa de poluare, după cum se poate observa în Tabelul 18. Concluzionăm că pentru o evaluare a riscului în acord cu realitatea este necesară dezvoltarea de modele statistice specifice complexului de ecosisteme respectiv și speciei de plantă avută în vedere ca mediator al fluxurilor de metale către populația umană deoarece aplicare modelelor existente în literatură conduce la rezultate mult prea variabile. În aceste condiții dezvoltarea de modele statistice nu mai apare ca atât de avantajoasă economic decât din perspectiva unei finanțări strict private sau locale. Dacă ar exista o strategie națională sau europeană de finanțare a producerii de instrumente general aplicabil în evaluarea riscului este posibil să fie mai eficientă economic producere unor modele mecanismice. Ar mai rămâne în suspensie doar problema parametrizării locale a unor astfel de modele.

Tabelul 18 Comparație între distanțele critice asociate predicțiilor modelului propriu și al celor din literatură.

	lg Pb în sol, prag	mg/kg Pb în sol, prag	Distanța critic
Bechtel Jacobs (1998)	2.811	647	5.69
Vrânceanu și colab. (2010)	0.812	6.490	20.59
Efroymson și colab. (2004)	3.119	1316	3.39
Efroymson și colab. (2001)	4.150	14117	lipsită de sens fizic (negativă)
Cojoc și Iordache (2011)	2.576	377	7.44

Revenind la predicțiile modelului nostru, se observă și faptul că la o anumită distanță față de sursă se poate constata că există o variabilitate a concentrațiilor de metale din sol, astfel încât este posibil ca la distanțe chiar și mai mari în anumite agrosisteme să fie depășit riscul acceptabil. Pentru identificare acestor agrosisteme sunt necesare metode rapide și ieftine de cartare detaliată a distribuției metalelor, metoda prin ICP-MS având costuri prohibitive. O astfel de metodă este fluorescența de raze X de teren (XRFT). Ea poate fi cuplată în cadrul evaluării riscului cu modele de bioacumulare dezvoltate aici cu condiția ca între măsurătorile prin XRF și cele prin ICP-MS să existe o bună corelație. Corelația, cel puțin în cazul Pb, este foarte bună, după cum este prezentat în Figura 22 (după Stancu și colab., 2011). Prin urmare măsurătorile în teren prin XRF pot fi transformate în valori corespunzătoare măsurătorilor prin ICP-MS, care, la rândul lor, pot fi utilizate pentru evaluarea concentrațiilor de Pb în frunzele plantelor de porumb cultivate.

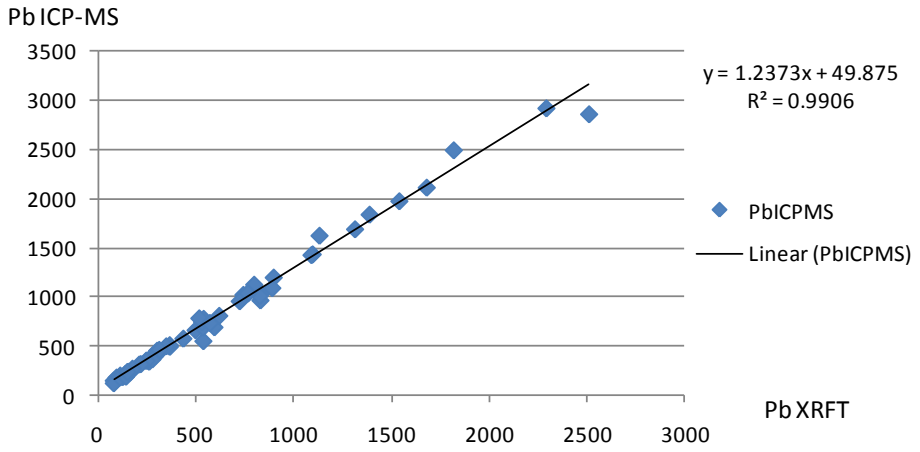


Figura 22 Corelați dintre Pb în solul agrosistemele din lunca Târnavei determinat prin ICP-MS și prin XRFT.

Concluzii

În orizontul de procupare pentru coordonatele modelării în ecologie se disting din diversitatea abordărilor câteva direcții particulare pentru problema de interes a bioacumulării. În acest cadru restrâns tematic se pot identifica în mod preponderent două categorii de modele caracteristice literaturii științifice actuale, și anume modelele deterministe și modelele statistice. Ambelor tipuri de modele li se pot atribui o serie de aprecieri și critici, utilitatea lor fiind evaluată preponderent printr-un criteriu de ordin pragmatic, corelat disponibilității resurselor financiare. În cazul modelelor deterministe, atât din punct de vedere al complexității cât și a domeniului de aplicabilitate, situația este favorabilă teoretic prin augmentarea gradului de generalizare pe care îl oferă. Practic apar limitări datorate necesității de a considera un număr mare de parametrii care totodată impun disponibilitatea unor seturi de date care să îi caracterizeze. Modelele statistice, analizate în sens comparativ, prezintă un nivel scăzut de complexitate și descriu în mod exclusiv condițiile experimentale pentru care au fost generate. Dezavantajele acestor tipuri de modele sunt reprezentate prin lipsa caracterului generalist și prin incapacitatea de o oferi explicații ale cauzalității proceselor. În schimb pot fi utilizate eficient în condițiile indisponibilității unui set de date dezvoltat și ca instrumente de asistare a deciziilor asociate evaluării riscului în anumite zone contaminate. Direcția de dezvoltare a modelelor include atât perfecționarea modelelor statistice pentru sistemele terestre, cât și abordarea integrată a modelării, prin pluralitatea tipurilor de modele utilizate în vederea soluționării cât mai eficiente a problemelor ce caracterizează sistemele socio-ecologice.

Literatura disponibilă în ceea ce privește poluarea cu metale grele a agrosistemelor din România prezintă studii a căror seturi de date rezultate sunt caracterizate prin informații cu caracter generalist (valori medii, domenii de variație). Acestă situație determină imposibilitatea de a genera modele statistice de bioacumulare a metalelor în plante de cultură. Un alt aspect notabil este reprezentat de lipsa datelor publice georeferențiate în ceea ce privește poluarea cu metale grele a solurilor, situație ce induce imposibilitatea evaluării riscului asociat unei delimitări spațiale precise în cadrul unor agrosisteme.

Prin utilizarea unui set de date brute publice și georeferențiate (din cadrul unui proiect de cercetare aflat în desfășurare) s-au realizat modele statistice de predicție a metalelor grele în frunze de *Zea mays* L. pentru Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn. Analiza ecuațiilor de regresie liniară

rezultate indică un coeficient de regresie bun doar în cazul Pb, situație ce determină ca doar în acest caz să poată fi utilizată ecuația de regresie pentru evaluarea riscului. Poluarea cu Pb, spre deosebire de a celorlalte metale, reprezintă pentru zona Copșa Mică un caz particular deoarece se înregistrează multe valori ale concentrațiilor care depășesc pragul legal admis. Un alt aspect rezultat din analiza modelului de regresie pentru cazul Pb este corelat cu importanța acordată nivelului de încredere asociat modelului. În cazul calculării concentrației de Pb prin considerarea în sens restrictiv doar a ecuației de regresie vor rezulta predicții cu valori mai scăzute ale metalului decât în cazul în care se consideră întreg intervalul de încredere (de 95%), ceea ce are implicații asupra distanței față de sursa de poluare la care se depășește valoarea prag a concentrației în plante de cultură și implicit a riscului asociat.

Modelul statistic utilizat în predicție are o importanță deosebită asupra evaluării riscului și necesită a fi aplicat doar după o analiză riguroasă a zonei în care se intenționează a fi folosit. Modelele existente în literatură și predicțiile realizate în ceea ce privește distanța la care apare asociat riscul înregistrează de la un model la altul diferențe mari. Acest aspect identificat pune în evidență faptul că dezvoltarea modelelor statistice trebuie să se realizeze în mod specific atât pentru specia de plantă implicată în transferul de metale cât și pentru complexul de ecosisteme analizat.

Bibliografie

1 Adams, M.L., McGrath, S.P. , Zhao, F.J. , Nicholson, F.A. , Sinclair, A.H., 2000, Lead and cadmium as contaminants in UK wheat and barley, HGCA conference: Crop management into the Millenium.

2 Adriano, D.C., 2001, Trace Elements in Terrestrial Environments – Biogeochemistry, Bioavailability and Risk of Metals (2nd Ed.), Springer-Valey, p. 4-7

3 Agarwal, S.K., 2009, Heavy metal Pollution, APH Publishing Corporation, p. 3-7

4 Allaby, M., 2005, A dictionary of Ecology (2nd Ed.), Oxford University Press, p. 345

5 Alloway, B.J, 1990, Heavy metal in Soils, Blackwell London, UK, p. 10

6 Alonso, E. , González-Núñz, M., Carbonell, G. , Fernández, C., Tarazona, J. V. ,2009, Bioaccumulation assessment via an adapted multi-species soil system (MS · 3) and its application using cadmium, Ecotoxicology and Environmental Safety 72 : 1038–1044

7 Appenroth, K.J., 2010, Definition of "Heavy Metals"and Their Role in Biological Systems, in Sherameti, I., Varma, A., (Eds.) - Soil heavy metals, p. 21

8 Baltrenaitė E, Butkus, D, 2007, Modelling of Cu, Ni, Zn, Mn and Pb transport from soil to seedling of coniferous and leafy trees, J. Environ. Engineering and Landscape Management, 15: 200-207

9 Bauch, C.T., Anand, M., The role of Mathematical Models in Ecological Restoration and Management, International Journal of Ecology and Environmental Sciences 30: 117-122

10 Benz, J., Knorrenschild, M., 1997, Call for a common model documentation etiquette, Ecological Modelling 97: 141-143

11 Bernal, M.P., McGrath, S.P., Miller, A.J., Baker, A.J.M., 1994, Comparison of the chemical changes in the rhizosphere of the nickel hyperaccumulator *Alyssum murale* and *Raphanus sativus*, Plant Soil 164: 251-259

12 Bolker, B. M. , Brooks, M.E. , Clark, C. J., Geange, S.W., Poulsen, J. R., Stevens, M. H. H., White, J. S., 2009, Generalized linear mixed models: a practical guide for ecology

and evolution, Trends in Ecology & Evolution 24: 127-135

13 Botnariuc N., Vădineanu, A., 1982, Ecologie, Ed. Didactică și Pedagogică, București, p.

14 Bradl, H.B., 2005, Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation, Elsevier Academic Press, p. 1-2

15 Calhôa, C. F., Soares, A., Mann, R.M., 2006, Cadmium assimilation in the terrestrial isopod, *Porcellio dilatatus* - Is trophic transfer important?, Science of the Total Environment 371: 206-213

16 Ciolpan, O., 2005, Monitoringul integrat al sistemelor ecologice, Ed. Ars Docendi, București, p. 32

17 Clark, C.W., 2010, Mathematical Bioeconomics: The mathematic of conservation (3rd Ed.), John Wiley & Sons, Inc., p. 3

18 Clemens, S., Palmgren, M.G., Krämer, U., 2002, A long way ahead: understanding and engineering plant metal accumulation, Plant Science 7: 309-315

19 Committee on Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments, National Research Council, 2003, Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments: Processes, Tools, and Applications, p. 76

20 Cormont, A., Baveco, J.M., van den Brink, N.V., 2005, Effects of spatial foraging behaviour on risks of contaminants for wildlife. Alterra-rapport 1369, Wageningen

21 Dragomirescu, L, 2001, Biostatistică pentru începători (Ed. a 2a), Editura Ars Docendi, București , p. 40-41

22 Dragomirescu, L., Petrișor, A.I., 2009, Elemente de ecologie numerică și modelare, Editura Ars Docendi, București, p. 10

23 Duffus, J.H., 2002, "Heavy metal"- a meaningless term? (IUPAC Technical Report), Pure Applied Chemistry 74: 793-807

24 Efroymson , R.A., Sample, B.E., Suter, G.W., 2001, Uptake of inorganic chemicals from soil by plant leaves: regression of field data, Environmental Toxicology and Chemistry

20: 2561–2571

25 Efroymson, R.A., Sample, B.E., Suter, G.W., 2004, Bioaccumulation of Inorganic Chemicals from Soil by Plants: Spiked Soils vs. Field Contamination or Background, Human and Ecological Risk Assessment 10: 1117-1127

26 Fairbrother, A., Wenstel, R., Sappington, K., Wood, W., 2007, Framework for Metal Risk Assesssment, Ecotoxicology and Environmental Safety 68: 145–227

27 Fritsch., C., Giraudoux, P., Coeudarssier, M., Douay, F., Raoul, F., Pruvot, C., Waterlot, C., Vaufleury, A., Scheifler, R., 2010, Spatial distribution of metals in smelter-impacted soil of woody habitats: Influence of landscape and soil properties, and risk for wildlife, Chemosphere 81: 141-155

28 Gertsev, V.I., Gertseva, V.V., 2004, Classification of mathematical models in ecology, Ecological Modelling 178: 329-334

29 Gillman, M., 2009, An Introduction to Mathematical Models in Ecology and Evolution-Time and Space(2nd Ed.),Wiley-Blackwell, p. 1-20

30 Goree, M., Tamis, W.L.M., Traas, T.P., Elbers, M.A., 1995, BIOMAG: A model for biomagnifications in terrestrial food-chain. The case of cadmium in the Kempen, the Netherland, Science of the Total Environment 168:215-233

31 Grant, W.E., Pedersen, E.K., Marín, S.L., 1997, Ecological and Natural Resource Management: System Analysis and Simulation, Wiley, New York, p. 19-24

32 Greger ,M., 2004, Metal availability, uptake, transport and accumulation in plants, in Heavy Metal Stress in Plants – from biomolecules to ecosystems, Prasad, M. N. V. (Ed.), Springer, Heidelberg, p. 1-27

33 Grimm, V., Mathematical models and understanding in ecology, Ecological Modelling 75: 641-651

34 Hobbelen, P.H.F., Koolhaas, J.E., van Gestel, C.A.M., 2006, Bioaccumulation of heavy metals in the earthworms *Lumbricus rubellus* and *Aporrectodea caliginosa* in relation to total and available concentrations in field soil , Environmental Pollution 144: 639-646

35 Holhoș, I., Munteanu, I., Nistor, N, Paul, I., Radu, G., Schuster, A., (Coord.), 1981, Sibiu – Monografie, Editura Sport-Turism, București

36 Iordache V. (coord), 2009a, Raport de cercetare etapa 1 la proiectul 31043/2007 METAGRO, Universitatea din Bucuresti, www.metagro.cesec.ro , (accesat în mai, 2011)

37 Iordache V. (coord), 2009b, Raport de cercetare etapa 2 la proiectul 31043/2007 METAGRO, Universitatea din Bucuresti, www.metagro.cesec.ro , (accesat în mai 2011)

38 Iordache, V., 2009, Ecotoxicologia metalelor grele în lunca Dunării,Ed. Ars Docendi, p. 20-21

39 Iordache, V., Ion, S., Pohoață, A., 2009, Integrated modeling of metals biogeochemistry: potential and limits, Chemie der Erde 69, 125-169

40 Iordache,V., Kothe, E. , Neagoe, A. , Gherghel, F. , 2010, A conceptual framework for up-scaling ecological processes and application to ectomycorrhizal fungi, in Rai M., Varma A. (Eds.) Diversity and Biotechnology of Ectomycorrhiza, Springer, în curs de publicare

41 Isaic-Maniu, A., Voineagu, V., Mitruț, C., 2002, Statistică generală, Ed. Independența Economică,București, informație diponibilă pe Internet la adresa http://www.bibliotecadigitala.ase.ro/biblioteca/carte2.asp?id=55&idb=, (accesată în aprilie, 2011)

42 Jackson, L. J., Trebitz, A.S., Cottingham, K.L., 2000, An Introduction to the Practice of Ecological Modeling, BioScience 50: 694-706

43 Jankaitė, A., 2009, Soil remediation from heavy metals using mathematical modeling, J. Environ. Engineering and Landscape Management, 17: 121-129

44 Janu D., Iordache V., Soare B, Petrescu L., Neagoe, A., 2011, The Role of Mineralogy in Hazard Potential of Mining Areas, in Kothe E, Varma A (Eds) Biogeointeractions in contaminated soils, Springer, în curs de publicare

45 Jørgensen, S.E., 1997, Ecological Modelling by 'Ecological Modelling', Ecological Modelling 100: 5-10

46 Jørgensen, S.E., 2005, Ecological Modelling: editorial overview 2000-2005, Ecological Modelling 188: 137-144

47 Jørgensen, S.E., Bendoricchio, G., 2001, Fundamentals of Ecological Modelling(3rd Ed.), Elsevier, p. 3-32

48 Kabata- Pendias, A., Pendias, H., 2001, Trace Elements in Soil and Plants (3rd Ed.), CRC Press, p. 65

49 Lindquist, L., 1992, Accumulation of cadmium, cooper, and zinc in five species of phytophagous insects, Environmental Entomology 21:160-163

50 Luoma, S.N., Rainbow, P.S., 2005, Why is metal bioaccumulation so variable? Biodynamics as a unifying concept, Environemental Science & Technology 39: 1921-1931

51 Ma, L.Q., Tan, F., Harris, W.G., 1997, Concentration and Distribution of eleven Metals in Florida soils, Journal of Environmental Quality 26: 769-775

52 MAPM (Ministerul Apelor şi Protecţiei Mediului), 2003, Raport privind starea mediului în România în anul 2002, http://www.mmediu.ro/vechi/departament_mediu/ starea_mediului/index.htm, (accesat în iunie, 2011)

53 Maul, J.D., Belden, J.B., Schwab, B.A., Whiles, M.R., Spears, B., Farris, J.L., Lydy, M.J., 2006, Bioaccumulation and trophic transfer of polychlorinated biphenyls by aquatic and terrestrial insects to tree swallows (*Tachycineta bicolor*), Environmental Toxicology and Chemistry 25: 1017-1025

54 Mitsios, I. K., Danalatos, N. G., 2006, Bioavailability of Trace Elements in Relation to Root Modification in the Rhizosphere in Prasad, M.N., Sajwan, K.S., Naidu, R. (Eds.), Trace Element in the Environment, Biogeochemistry, Biotechnology and Bioremedation, p. 27-28

55 Moldovan, T. I., 2011, Caracterizare generală a zonei Copşa Mică, informaţie disponibilă pe Internet la adresa http://www.gsnicolaeteclu.ro/pagini/localizare/localizare.htm, (accesată în mai, 2011)

56 Nichols, J. W. , Bonnell, M. , Dimitrov, S. D. , Escher, B. I. , Han, I. X. , Kramer, N. I. , 2009, Bioaccumulation Assessment Using Predictive Approaches, Integrated Environmental Assessment and Management 5: 577–597

57 Pavan, M., Netzeva, T.I, Worth, A.W,2008 Review of Literature-Based Quantitative Structure – Activity Relationship Models for Bioconcentration, QSAR and Combinatorial Science 27:21-31

58 Pepper, I.L., Gerba, C.P., Brusseau, M.L., 2006, Environmental and Pollution Science (2nd Ed.), Elsevier, p. 4-5

59 Postolache, C., Postolache, C., 2000, Introducere în ecotoxicologie, Ed. Ars Docendi, p. 9-10

60 Presser, T.S., Luomay, S.N., 2010, A Methodology for Ecosystem-Scale Modeling of Selenium, Integrated Environmental Assessment and Management 6: 685–710

61 Puschenreiter, M., Horak, O., 2000, Influence of different soil parameters on the transfer factor soil to plant of Cd, Cu, Zn for weath and rye, Die Bodenkultur 51: 3-10

62 Rainbow, P.S., 2007, Trace metal bioaccumulation: models, metabolic availability an toxicity, Environmental International 33: 576-582

63 Rîșnoveanu, G., 2004, Managementul rețelelor ecologice, în Managementul dezvoltării-O abordare ecosistemică, Vădienanu, A., (Ed.), Ed. Ars Docendi, București, p. 223

64 Robinson, B. H., Schulin, R., Nowack, B., Roulier, S., Menon, M., Clothier, B. E., Green, S. R., Mills, T. M., 2006. Phytoremediation for the management of metal flux in contaminated sites. Forest Snow Landscape Res. 80, 221–234

65 Robinson, B., Fernandez, J.E., Madejon, P., Maranon, T., Murillo, J.M., Green, S., Clothier, B., 2003, Phytoextraction: an assessment of biogeochemical and economiFc viability. PlantSoil 249, 117–125

66 Robinson, B.H, Green, S.R., Clothier, B.E., Velde, M. van der., Fung, L., Thayalakumaran, T., Snow. V., Fernandez, J.E., Madejon, P., Maranon, T., Murillo, J.M., 2002. Modelling plant-metal uptake from contaminated soils NZ land treatment.

Collective Proceedings of the Technical Session No23. /http://www.ito.ethz.ch:16080/SoilProt/staff/robinson/downloads/LTC2002.pdf, (accesat în noiembrie 2006)

67 Sample, B.E., Beauchamp, J.J., Efroymson, R.A., Suter, II, G.W., Ashwood, T.L., 1998, Development and Validation of Bioaccumultion Models for Earthworms, ES/ER/TM-220, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN

68 Sample, B.E., Beauchamp, J.J., Efroymson, R.A., Suter, II, G.W., Ashwood, T.L., 1998,Development and Validation of Bioaccumulation Models for Small Mammals, ES/Er/TM-219, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN

69 Sarkar, B., 2002, Heavy metals in the Environment, Marcel Dekker Inc., p. 3-4

70 Sauve, S. , Hendershot, W. , Allen , H. E. , 2000, Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter, Environ. Sci. Technol. 34, 1125–1130

71 Seppelt, R., 2003, Computer-Based Environmental Management, Wiley Verlag, p. 1

72 Sîrbu, I., 2009, Bazele modelării proceselor și sistemelor ecologice, Ed. Universității "Lucian Blaga" din Sibiu, p. 43-50

73 Sposito, G., 2008, The Chemistry of Soils (2nd Ed.), Oxford University Press, p. 8-11

74 Stancu P., Iordache V., Neagoe A., Scrădeanu D, Udubaşa G, 2011, Patterns of correlations between measurements of elements' concentration by ICP-MS and field XRF, Prezentare la Simpozionul Facultatii de Geologie, GEO2011, Universitatea din Bucuresti, aprilie 2011

75 StatSoft, Inc. (1999). STATISTICA for Windows [Computer program manual]. Tulsa, OK: StatSoft, Inc., 2300 East 14th Street, Tulsa, OK 74104, phone: (918) 749-1119, fax: (918) 749-2217, email: info@statsoft.com, WEB: http://www.statsoft.com

76 Templeton, D.M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielson, L.G., Muntau, H.,Van Leeuwen, H.P., Lobinski, R., 2000. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements: definitions,structural aspects, and methodological approaches. Pure Appl. Chem. 72: 1453–1470

77 Vandecasteele, B., Samyn, J., Quataert, P., Muys, B., Tack, F.M.G, 2004, Earthworm biomass as additional information for risk assessment of heavy metal biomagnification: a case study for dredged sediment-derived soils and polluted floodplain soils Environmental Pollution 129: 363-375

78 Vădineanu, A., 1998, Dezvoltare durabilă – Teorie şi practică, Vol. 1, Bucureşti, Ed. Universităţii din Bucureşti, p. 48-78

79 Veltman, K., Huijbregts, M.A.J., Hendricks, A.J.,2008, Cadmium bioaccumulation factors for terrestrial species: Application of the mechanistic bioaccumulation model OMEGA to explain field data, Science of The Total Environment 406: 413-418

80 Verma, P., George, K.V., Singh, H.V., Singh, S.K., Juwarkar, A., Singh, R.N., 2006, Modeling rhizofiltration: heavy- metal uptake by plant roots. Environ. Model. Assess. 11, 387–394.

81 Vrînceanu N-O, Motelica D-M, Dumitru M, Gament E, 2010, Comportarea unor metale în sistemul sol-plantă, Ed. Solness, Timisoara

82 Wang, J., Zhang, C.B, Jin,Z.X., 2008, The distribution and phytoavailability of heavy metal fractions in rhizosphere soil of *Paulowniu fortunei* (seem) Hems near a Pb/Zn smelter in Guangdong, PR China, Geoderma 148: 299-306

83 Watmough, S.A., Dickinson, N.M., 1995, Dispersial and mobility of heavy metals in relation to tree survival in an aerially contaminated woodland soil, Environmental Pollution 90: 135-142

84 Wensem, J. van (chairman), 2003, Food-web modeling for ecological assessment of terrestrial pollution (EcolMAT). ESF publication, http://www.esf.org/activities/research-networking-programmes/life-earth-and-environmental-sciences-lesc/completed-esf-research-networking-programmes-in-life-earth-and-environmental-sciences/food-web-modelling-for-ecological-assessment-of-terrestrial-pollution-ecolmat.html

85 White., G.C., 2001, Statistical Models: Keys to Understanding the Natural World în Senk., T.M., Franklin, A.B. (Eds.) - Modeling in Natural Resource Management. Development, Interpretation, and Application, Island Press, London, p. 35-36

86 Yue, T.-X., Jørgensen, S.E., Larocque, G.R., 2010, Progress in ecological modelling, Ecological Modelling doi:10.1016/j.ecolmodel.2010.06.008

87 Zuhang, P., Huiling, Z., Wensheng, S., 2009, Biotransfer of heavy metals along a soil-plant-insect-chicken food chain: Field study, Journal of Environmental Science 21: 849-853

88 ***, Dicționarul *Oxford Enghlish Dictionary* , informație diponibilă pe Internet la adresa http://oxforddictionaries.com/, (accesat în februarie, 2011)

Anexa 1

Tabelul 19 Sinteza informaţiilor existente în literatura de specialitate cu privire la distribuţia microelementelor în agrosistemele din România.

Nr. crt.	Sursa bibliografică	Mod de obţinere a informaţiei	Identificare zonă de studiu	Tip probă analizată	Elemente chimice / forme chimice analizate	Nr. probe analizate	Mod de prezentare a informaţiei	Alte proprietăţi determinate
1	Aldea şi colab. (2008)	Studii în teren	Zone periurbane - Iaşi	sol (0-20cm)	Zn, Cu, Pb şi Cd – forme totale	350	Parametri statistici (interval de variaţie, medie aritmetică, abatere standard, coef. de variaţie, mediană, mod) pt. continuturile totale metale	nu
2	Borlan şi colab. (2001)	Sinteză bibliografică	-	fertilizanţi	Zn, Cu, B	neprecizat	-	-
3	Calciu şi Dumitru (2001)	Experimente în casa de vegetaţie	ICPA Bucureşti– material de sol de la Albota şi Fundulea	sol + compost orăşenesc plantă: varză, fasole, porumb	Cu, Pb, Ni, Cr, Cd, Zn – forme totale Cu, Pb, Ni, Cr, Cd, Zn	neprecizat	Valori medii	Corganic, pH, Nt, P_{AL}, K_{AL}, T
4	Câtu şi colab. (2007)	Studii în teren	Roşia Montană	Sol (orizonturi genetice şi probe agrochimice)	Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb şi Zn	153	Parametri statistici (interval de variaţie, medie aritmetică, mediană, mod, abatere standard, coeficient de variaţie) pt conţinuturile totale	nu

Nr. crt.	Sursa bibliografică	Mod de obţinere a informaţiei	Identificare zonă de studiu	Tip probă analizată	Elemente chimice / forme chimice analizate	Nr. probe analizate	Mod de prezentare a informaţiei	Alte proprietăţi determinate
5	Cîmpeanu şi Baciu (2001)	Cîmp experimental	Periş	sol (0-20cm; 20-40cm; 40-60cm)	Co, Pb, Cd, Cu, Zn şi Mn – forme totale şi solubile	60	Date primare	pH, humus, N, K_{AL}, P_{AL}
6	Dana şi colab. (2005)	Experimentări în casa de vegetaţie	ICPA – material de sol de la Fundulea	sol (orizontul Am) plantă: porumb	Zn, Cu, Mn, Fe	neprecizat	Date primare Indici de susceptabilitate la carenţa de Zn.	pH, humus, P_{AL}, K_{AL}
7	Davidescu şi colab. (2003)	Experimentări în casa de vegetaţie	USAMV – material de sol de la Moara Domnească	sol plantă: golomăţ, păiuş de livada,	Pb	60	Valori medii	nu
8	Diţoiu şi Ursul (2001)	Studii în teren – exploatări miniere	Judeţul Suceava	sol (0-40cm) planta	Cu, Cd, Zn, Ni, Mn, Pb şi Fe – forme totale Fe, Cu, Zn şi Mn	29 16	Date primare Date primare	pH, săruri solubile, sulfaţi.
9	Dumitru şi colab. (1997)	Experimentări în câmp	Zlatna	sol (0-20cm) plantă: porumb (frunze)	Cu, Zn, Pb şi Cd – forme totale şi extract. Na_2EDTA	neprecizat	Valori medii	pH
10	Dumitru şi colab. (2001)	Studii teren	România (Baia Mare, Valea Călugărească)	sol	Cu, Zn, Pb, Cd – forme totale	neprecizat	Valori medii	nu
11	Dumitru şi colab. (2004)	Studii teren	România, Baia Mare, Copşa Mică, Zlatna	sol (orizonturi genetice, probe agrochimice)	Cu, Pb, Zn, Cd	neprecizat	Intervale de variaţie şi medie geometrică a conţinuturilor totale de	nu

Nr. crt.	Sursa bibliografică	Mod de obţinere a informaţiei	Identificare zonă de studiu	Tip probă analizată	Elemente chimice / forme chimice analizate	Nr. probe analizate	Mod de prezentare a informaţiei	Alte proprietăţi determinate
							metale	
12	Dumitru şi colab. (2004)	Experimentări în câmp	Albota-Piteşti	sol (orizonturi genetice) nămol	Cu, Zn, Pb, Co, Ni, Mn şi Cd	neprecizat	Date primare Valori medii	pH, indicatori hidrofizici
13	Dumitru şi colab. (2005)	Studii teren	România, Baia Mare,	sol	Cu, Pb – forme totale	neprecizat	Intervale de variaţie şi medie geometrică a conţinuturilor totale de metale	nu
14	Dumitru şi colab. (2008)	Studii în teren	România	sol (stratul agrochimic)	Cu, Pb, Zn şi Cd	neprecizat	Reprezentări grafice ale claselor de apreciere pt metale grele	nu
15	Florea (2002)	Studii în teren	România	sol	Metale grele	neprecizat	Criterii de evaluare a vulnerabilităţii solurilor la poluarea cu metale grele	pH, T, $C_{organic}$
16	Gamenţ şi colab. (2005)	Studii în teren	Bucureşti – Neferal Acumulatorul	sol (0-20cm) plantă: diferite plante	Pb, Cu, Zn – forme totale	42	Hărţi de încărcare a solurilor cu Pb, Cd şi Zn Date primare	nu
17	Gâţă şi colab. (2000)	Studii în teren	Oltenia	sol (orizonturi genetice)	Zn – formă totală	312	Parametri statistici (medie aritmetică, abatere standard) pt conţinuturile totale Ecuaţii de regresie simplă	Corganic, fracţiuni granulometrice,

Nr. crt.	Sursa bibliografică	Mod de obţinere a informaţiei	Identificare zonă de studiu	Tip probă analizată	Elemente chimice / forme chimice analizate	Nr. probe analizate	Mod de prezentare a informaţiei	Alte proprietăţi determinate
							Ecuaţii de regresie multiplă	
18	Gâţă şi colab. (2003)	Studii în teren	Oltenia	sol (orizonturi genetice)	Co – formă totală şi diferite fracţiuni prezente în sol	309	Parametri statistici (interval de variaţie, medie aritmetică, mediană, mod, abatere standard, coeficient de variaţie) pt conţinuturile totale Ecuaţii de regresie	pH, Fe, fracţiuni granulometrice, K, Al, Ni, Mn, Mg
19	Gâţă şi colab. (2003)	Studii în teren	Oltenia	sol (orizonturi genetice)	Ni – formă totală şi diferite fracţiuni prezente în sol	309	Parametri statistici (interval de variaţie, medie aritmetică, mediană, mod, abatere standard, coeficient de variaţie) pt conţinuturile totale Ecuaţii de regresie	pH, Fe, fracţiuni granulometrice, K,
20	Gheorghiu şi colab. (1997)	Studii în teren	Sf. Gheorghe şi Sulina	sol apa	Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Fe şi Mn	neprecizat	Reprezentări grafice ale valorilor medii	nu
21	Goloşie şi colab. (2008)	Studii în teren	Moldova Nouă - halde	steril	Cr, Cu, Mn, Ni, Zn şi Pb	7	Date primare	nu

Nr. crt.	Sursa bibliografică	Mod de obţinere a informaţiei	Identificare zonă de studiu	Tip probă analizată	Elemente chimice / forme chimice analizate	Nr. probe analizate	Mod de prezentare a informaţiei	Alte proprietăţi determinate
22	Ianoş şi Gogoaşă (2007)	Studii în teren	Beba Veche – Cenad Timişoara - Utvin	Sol (0-20cm) apa legume	Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Mn, Pb, Zn – forme totale şi extract. EDTA-CH_3COONH_4	neprecizat	Date primare Coeficienţi de translocare	nu
23	Ianoş şi Iliş (2001)	Studii în teren	Timişoara	sol	Cd, Cu, Pb şi Zn – forme totale	20	Date primare	nu
24	Ilie şi colab. (2007)	Experimentări în casa de vegetaţie	ICPA – material de sol Albota	sol nămol orăşenesc	Zn	neprecizat	Reprezentări grafice	pH, N_t, K_{AL}, P_{AL}
25	Konradi şi colab. (2008)	Experimente de laborator	Baia Mare	Sol (5-10cm)	Cu, Pb - Fracţiuni prezente în sol – separate prin metoda Tessier	neprecizat	Valori relative ale conţinuturilor de metale prezente în diferite fracţiuni	pH, $C_{organic}$
26	Lăcătuşu şi colab. (1995)	Studiu în teren	Copşa Mică	sol (0-18cm) plantă (vegetaţie ierboasă) organe şi ţesuturi animale (bovine)	Cd, Cu, Pb, Zn – formă totala şi extract EDTA-CH_3COONH_4	neprecizat	Parametri statistici (interval de variaţie, medie aritmetică, abatere standard, coef. de variaţie) valori medii	nu
27	Lăcătuşu şi colab. (1997)	Studii în teren	România	sol (orizontul A)	Cd, Pb – forma totală	1112	Intervale de variaţie şi medii geometrice aleconţinuturilor totale de metale grele Hărţi de încarcare cu Cd şi	nu

Nr. crt.	Sursa bibliografică	Mod de obţinere a informaţiei	Identificare zonă de studiu	Tip probă analizată	Elemente chimice / forme chimice analizate	Nr. probe analizate	Mod de prezentare a informaţiei	Alte proprietăţi determinate
							Pb pentru orizontul A al solurilor din România	
28	Lăcătuşu şi colab. (1997)	Studii în teren	Câmpia Banato-Crişana	sol (orizonturi genetice)	Cd, Cu, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb şi Zn) – forma totală	546	Harti de abundenţă Parametri statistici (medie aritmetică, mediană, mod, abatere standard, coeficient de variaţie)	nu
29	Lăcătuşu şi colab. (1997)	Studii în teren	Copşa Mică	sol (orizonturi genetice) plantă (vegetaţie ierboasă) organe şi ţesuturi animale	Cd, Cu, Pb şi Zn – forme totale şi forme extract. EDTA-CH_3COONH_4	neprecizat	Parametri statistici (interval de variaţie, medie aritmetică, abatere standard, coef. de variaţie) Reprezentări grafice ale fluxurilor de metale grele	
30	Lăcătuşu şi colab. (1998)	Studii în teren	Baia Mare, Copşa Mică, Zlatna	sol (orizonturi genetice) plantă (vegetaţie ierboasă) apă organe şi ţesuturi animale (bovine)	Cd, Cu, Pb şi Zn – forme totale şi forme extract. EDTA-CH_3COONH_4 Cd, Cu, Pb, Zn - conţinut total Cd, Cu, Pb, Zn - conţinut total Cd, Cu, Pb, Zn - conţinut total	neprecizat	Parametri statistici (interval de variaţie, medie aritmetică, abatere standard, coef. de variaţie) Valori medii Reprezentări grafice ale fluxurilor de metale grele în sistemul sol – plantă – animal	pH, V, clasa texturală
31	Lăcătuşu şi colab. (1999)	Studiu în teren	Zlatna	sol (orizonturi genetice)	Cd, Cu, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb şi Zn – formă totală	154	Harti de vulnerabilitate şi de încărcare (1:200 000)	pH, SB, $Al_{schimb.}$

Nr. crt.	Sursa bibliografică	Mod de obţinere a informaţiei	Identificare zonă de studiu	Tip probă analizată	Elemente chimice / forme chimice analizate	Nr. probe analizate	Mod de prezentare a informaţiei	Alte proprietăţi determinate
							Reprezentări grafice ale mediei geometrice	
32	Lăcătuşu şi colab. (2001)	Studii în teren	Bucureşti	soluri urbane (0-20cm)	Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn – formă totală	neprecizat	Parametri statistici (interval de variaţie, medie aritmetică, abatere standard, coef. de variaţie, mediană, mod) pt. continuturile totale metale grele	PCB, PAH,
33	Lăcătuşu şi colab. (2001)	Studii în teren	Moldova	sol (prizonturi genetice)	Pb-forma totală	529	Parametri statistici pt. continuturile totale de Pb Hărţi de ditribuţie a Pb în solurile din Moldova	nu
34	Lăcătuşu şi colab. (2002)	Studii în teren	Baia Mare	sol (orizonturi genetice şi probe agrochimice)	Cd, Cu, Pb şi Zn – forme totale şi forme extract. EDTA-CH_3COONH_4	511	Parametri statistici (interval de variaţie, medie aritmetică, abatere standard, coef. de variaţie, mediană, mod) Reprezentări grafice	Cianuri
35	Lăcătuşu şi colab. (2004)	Studiu în teren	Munţii Bistriţei	sol (orizonturi genetice)	Pb, Cu, Zn, Mn – forma totală şi forma complexată cu material organică şi forma mobilă extract. HCl 0,05M.	46	Parametri statistici (interval de variaţie, medie aritmetică, mediană, mod, abatere standard, coeficient de variaţie) Curbe de distribuţie ale	nu

Nr. crt.	Sursa bibliografică	Mod de obţinere a informaţiei	Identificare zonă de studiu	Tip probă analizată	Elemente chimice / forme chimice analizate	Nr. probe analizate	Mod de prezentare a informaţiei	Alte proprietăţi determinate
							metalelor Valori ale indicelui de încărcare cu metale grele	
36	Lăcătuşu şi colab. (2004)	Studii în teren - parcuri	Bucureşti	sol (orizonturi genetice)	Cd, Cu, Co, Cr, Ni, Pb şi Zn) – formă totală şi 5 fracţiuni prezente in sol	33	Parametri statistici (interval de variaţie, medie aritmetică, mediană, mod, abatere standard, coeficient de variaţie) Reprezentări grafice privind repartiţia procentuală a fracţiunilor metalelor grele în sol Valori ale indicelui de încărcare cu metale grele	pH, $CaCO_3$, SB, SH, T, V, humus, N_{total}, P_{AL}, K_{AL}.
37	Lăcătuşu şi colab. (2005)	Studii în teren	Baia Mare	sol (0-5cm, 5-20 cm şi 20-40cm)	Cd, Cu, Pb şi Zn – forme totale şi forme extract. EDTA-CH_3COONH_4	neprecizat	Parametri statistici (interval de variaţie, medie aritmetică, abatere standard, coef. de variaţie, mediană, mod) Reprezentări grafice ale distribuţiei pe profil a metalelor	nu
38	Lăcătuşu şi colab. (2008)	Studii în teren	Roşia Montană	sol (orizonturi genetice)	Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn Cd, Co, Pb, Zn, Cr, Cu, Mn,	153	Valori medii ale conţinuturilor de metale	nu

Nr. crt.	Sursa bibliografică	Mod de obţinere a informaţiei	Identificare zonă de studiu	Tip probă analizată	Elemente chimice / forme chimice analizate	Nr. probe analizate	Mod de prezentare a informaţiei	Alte proprietăţi determinate
				roci		1172		
39	Lăcătuşu şi colab. (2008)	Studii în teren	România	sol (orizonturi genetice)	Li – formă totală şi extract. EDTA-CH_3COONH_4	neprecizat	Parametri statistici pt formele mobile de litiu Valori medii aritmetice ale conţinuturilor totale Reprezentări grafice ale ditribuţiei pe profil	nu
40	Lungu (2005)	Plantaţii pomicole	Glimboca Păltiniş (SCPP Caransebeş)	sol (orizonturi genetice) plantă: măr (rădăcini, frunze, fructe)	Cu, Zn, Pb, Co, Ni, Mn, Cd – forme totale şi mobile	neprecizat	Date primare	pH, N, Humus, P_{AL}, K_{AL}, N, K, P, Na, Ca, Mg
41	Lungu şi colab. (2008)	Studii în teren	Bucureşti	sol (0-10, 10-20; 20-40cm)	Zn, Cu, Fe, Mn, Pb, Ni, Cr, Co, Cd	77	Parametri statistici (interval de variaţie, medie aritmetică, mediană, mod, abatere standard, coeficient de variaţie) pt conţinuturile totale	-
42	Lungu şi	Câmpuri	Bacău	plante: ardei gras, tomate,	Zn, Cu, Fe şi Mn – prezente	12	Parametri statistici (interval de variaţie, medie	pH

Nr. crt.	Sursa bibliografică	Mod de obţinere a informaţiei	Identificare zonă de studiu	Tip probă analizată	Elemente chimice / forme chimice analizate	Nr. probe analizate	Mod de prezentare a informaţiei	Alte proprietăţi determinate
	colab. (2008)	experimentale	Vidra Traian - Ialomiţa	pătlăgele vinete	în sucul celular		aritmetică, mediană, mod, abatere standard, coeficient de variaţie)	
43	Manea şi colab. (2005)	Studii în teren	Zlatna	sol (orizonturi genetice)	Cu, Pb şi Zn – forme totale şi extract. in Na_2EDTA	neprecizat	Reprezentări grafice a distribuţiei metalelor pe profilul de sol	pH, Corganic, Nt, P_{AL}, K_{AL}, T, Argilă,
44	Manea şi Crăciun (2006)	Studii în teren	Zlatna	sol	Cd, Cu, Pb şi Zn	neprecizat	Spectre de difracţie a razelor X	pH, Fracţiuni granulometrice, SB, T, V
45	Manea şi colab. (2008)	Studii în teren	Baia Mare	sol (0-10 cm şi 10-20cm) plantă: veg.ierb	Pb, Zn, Cu, Cd şi Mn	neprecizat	Date primare Reprezentări grafice a distribuţiei metalelor în sol	
46	Mocanu şi Mocanu (2001)	Studii în teren	Judeţul Dolj	sol (0-20cm) apă	Cu, Zn, Pb, Co, Ni, Cd – forme totale Cu, Zn, Pb, Co, Ni, Cd	43 3	Date primare Date primare	pH, Humus, N, K, K, NO_3^-, NO_2^-, NH_4^+
47	Muntean şi colab (2008)	Experimentări în câmp	Franţa	sol (0-25cm şi 25 – 50 cm) plantă: in	Cd, Cu, Ni, Pb şi Zn	neprecizat	Model matematic	nu

Nr. crt.	Sursa bibliografică	Mod de obţinere a informaţiei	Identificare zonă de studiu	Tip probă analizată	Elemente chimice / forme chimice analizate	Nr. probe analizate	Mod de prezentare a informaţiei	Alte proprietăţi determinate
48	Neaţă şi colab. (2008)	Experimentări în câmp	Potlogi, Prahova	sol (0-20cm) plantă: ridichi	Cu, Zn, Pb şi Cd	neprecizat	Date primare	nu
49	Paulette şi Todoran (2004)	Studii în teren	Zlatna	sol (orizonturi genetice)	Pb, Cu, Zn şi Cd	15	Date primare	pH, Nt, Humus, P_{AL} şi K_{AL}
50	Olănescu şi colab. (2007)	Studii în teren	Neferal Acumulatorul	sol (0-20cm) plantă: diferite plante	Pb, Cu şi Zn – forme totale	neprecizat	Intervale de variaţie al conţinuturilor totale de metale grele Date primare ale conţinuturilor de metale grele în plante	nu
51	Olănescu şi colab. (2007)	Studiu bibliografic					Consideraţii generale fitoextracţie	
52	Olănescu şi colab. (2005)	Experimentări în laborator	Neferal Acumulatorul	sol (0-20cm)	Pb, Cu şi Zn – diferite fracţiuni extract. in diverse soluţii	neprecizat	Date primare şi valori relative	pH, T
53	Paulette şi colab. (2007)	Studii în teren	Zlatna	sol (0-20cm)	Pb, Cu, Zn, Cd – forme totale	neprecizat	Interval de variaţie a valorilor conţinuturilor de metale grele	pH

Nr. crt.	Sursa bibliografică	Mod de obţinere a informaţiei	Identificare zonă de studiu	Tip probă analizată	Elemente chimice / forme chimice analizate	Nr. probe analizate	Mod de prezentare a informaţiei	Alte proprietăţi determinate
54	Paulette şi colab. (2008)	Studii în teren	Zlatna	Sol (0-20cm)	Pb, Cu, Zn şi Cd – forme totale şi extract. Na_2EDTA	neprecizat	Intervale de variaţie a conţinuturilor totale de metale	pH, analiza mineralogică
55	Plopeanu şi colab. (2008)	Experimentări în casa de vegetaţie	ICPA – material de sol de la Fundulea,	sol plantă: porumb	Pb – forme totale	neprecizat	Valori medii	nu
56	Podrumar şi colab. (2005)	Plantaţii viticole	SCDVV Miniş	sol (orizonturi genetice) plantă: vită de vie (frunze, lăstari, struguri)	Cu, Zn, Fe, Mn, Pb, Cd	neprecizat	Date primare	pH, SB, Humus, Nt, P_{AL}, K_{AL}, Fracţiuni granulometrice
57	Răuţă şi colab. (1997)	Studii în teren	Baia Mare	sol (orizontul A)	Cu, Pb, Zn, Cd – forme totale		Intervale de variaţie a conţinuturilor totale de metale Indici de încărcare a solurilor cu metale grele	nu
58	Rizea şi colab. (2005)	Experimentări în casa de vegetaţie	ICPA – material de sol de la Albota, Fundulea, Tîncăbeşti	sol (0-20cm) plantă: Lolium perenne	Cd	36	Ecuaţii de regresie	pH, SB, Ah, T, V

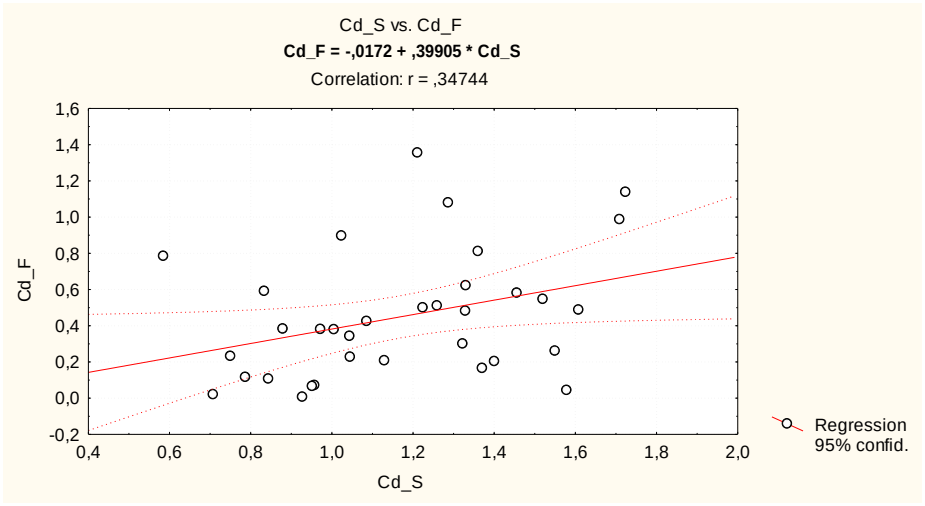
59	Rogobete şi colab. (2001)	Studii în teren	Bazinul Dunării	sol sedimente apă	Mn, Cr, Cu, Zn, Cd, fe,	neprecizat	Valori medii anuale	nu
60	Rusu şi colab. (2001)	Experimentări în câmp	Zlatna	sol (0-20 cm) plantă – vegetaţie ierboasă, frunze măr, frunze prun	Pb, Cd, Zn, Cu	neprecizat	Parametri statistici (interval de variaţie, medie aritmetică, mediană, mod, abatere standard, coeficient de variaţie) pt conţinuturile totale Coeficienţi de translocare	nu
61	Rusu şi colab. (2005)	Experimentări în câmp	Zlatna	sol (0-20cm) plantă: fânaţ	Pb, Cd, Cu, Zn – forme totale	neprecizat	Parametri statistici (interval de variaţie, medie aritmetică, mediană, mod, abatere standard, coeficient de variaţie)	nu
62	Stan şi colab. (2008)	Experimentări în casa de vegetaţie	ICPA – material de sol de la Fundulea,	sol plantă: porumb	Zn	neprecizat	Valori medii randamente de mobilizare a Zn	pH
63	Stătescu şi colab. (2001)	Perimetre experimentale	Bacău	sol (0-20cm) apă pulberi sedimentabile	Cu, Fe, Zn, Mn şi Pb – forme totale	neprecizat	Date primare Ecuaţii de regresie	pH, Humus, Indicatori hidrofizici, T, V
64	Stroe şi colab. (2008)	Studii în teren	Iaşi – parcuri şi grădini	sol (0-20cm)	Zn, Cu, Pb – forme totale	33	Parametri statistici (interval de variaţie, medie aritmetică, abatere	nu

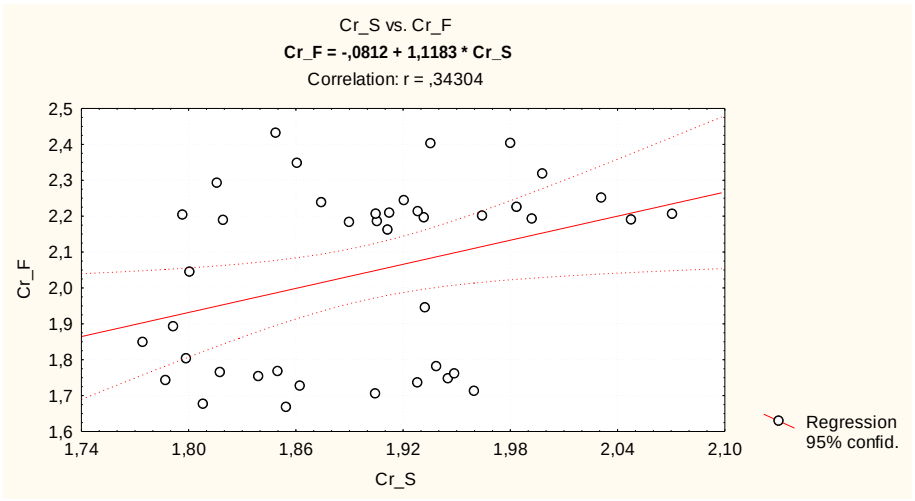
							standard, coef. de variaţie, mediană, mod) pt. continuturile totale metale	
65	Tainã şi colab. (2001)	Studii în teren	Baia Mare	sol (orizonturi de suprafaţă)	analiză micromorfologică – acumulărCu, Zn, Pb şi Cd	neprecizat	Fotografii ale secţiunilor subţiri cu acumulări minerale	nu
66	Ţigănaş şi colab. (2005)	Experimentări în laborator	ICPA – material de sol de la Fundulea, Războieni, Trifeşti, Moţăţei, Caraula, Najorid	sol (0-20cm)	Zn	6	Izoterme de adsorbţie a Zn	nu
67	Udrescu şi colab. (1997)	Studii în teren	Slatina	sol (0-20cm şi 20-40cm) plantă: grâu (paie, boabe); fl. soarelui (frunze)	Cu, Zn, Pb, Co, Ni, Mn, Cr, Cd – forme totale	22	Date primare	pH, Nt, humus, P_{AL}, K_{AL},
68	Udrescu şi colab. (2008)	Studii în teren	Letca, Brăneşti	sol (orizonturi genetice)	Zn, Cu, Fe, Mn, Pb şi Cd – forme totale şi mobile	neprecizat	Ecuaţii de regresie	nu
69	Ulmanu şi colab. (2005)	Studii în teren	Bucureşti – Neferal Acumulatorul	sol (0-20cm)	Pb, Cu şi Zn – forme totale	neprecizat	Intervale de variaţie al conţinuturilor totale de metale grele	nu
70	Vâjială şi colab. (2003)	Experimentări în casa de vegetaţie	ICPA – material de sol Periş	sol	Pb, Cu, Zn, Co, Ni, Mn, Cr, Cd – forme totale	neprecizat	Valori medii Reprezentări grafice ale	nu

				compost plantă: tomate			valorilor medii	
71	Vintilă şi colab. (2004)	Activitate birou pe baza studiilor în teren	Copşa Mică				Metodologie de realizare SIG şi aplicaţii în zona Copşa Mică	
72	Vrînceanu şi colab. (2005)	Studii în teren şi cîmpuri experimentale	Copşa Mică	sol (0-20cm) plantă: vegetaţia spontană; porumb, grâu, lucernă	Cu, Zn, Pb şi Cd – forme totale şi extract. în Na_2EDTA şi NH_4NO_3	neprecizat	Inrevale de variaţie şi valori medii pentru conţinuturile de metale grele Reprezentări grafice ale valorilor mdeii ale conţinuturilor de metale	nu
73	Vrînceanu şi colab. (2005)	Studii în teren	Copşa Mică	sol (0-20cm) plantă: vegetaţie spontană	Zn, Pb, Cd – forme totale	neprecizat	Reprezentări grafice ale valorilor factorilor de transfer din sol în plantă	pH, $C_{organic}$
74	Vrînceanu şi colab. (2008)	Experimente în casa de vegetaţie	ICPA–material de sol de la Copşa Mică	sol plantă: porumb (tulpini, frunze, pănuşi, boabe)	Cd, Zn, Pb	30 120	Valori relative ale conţinuturilor totale (% din valorile determinate la martor); Reprezentări grafice ale valorilor medii ale conţinuturilor de metale grele	nu

75	Vrînceanu şi colab. (2008)	Experimente în casa de vegetaţie	ICPA – material de sol de la Albota piteşti	nămol orăşenesc plante ovăz: paie şi boabe	Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn şi Mn Cd, Pb, Zn	10 112	Parametri statistici pt conţinuturile totale din nămol Reprezentări grafice ale valorilor medii ale conţinuturilor de metale grele	pH, $C_{organic}$, N, P, K, AOX, PCB

Anexa 2 Corelații între metale din sol și din frunze de porumb în zona Copșa Mică.





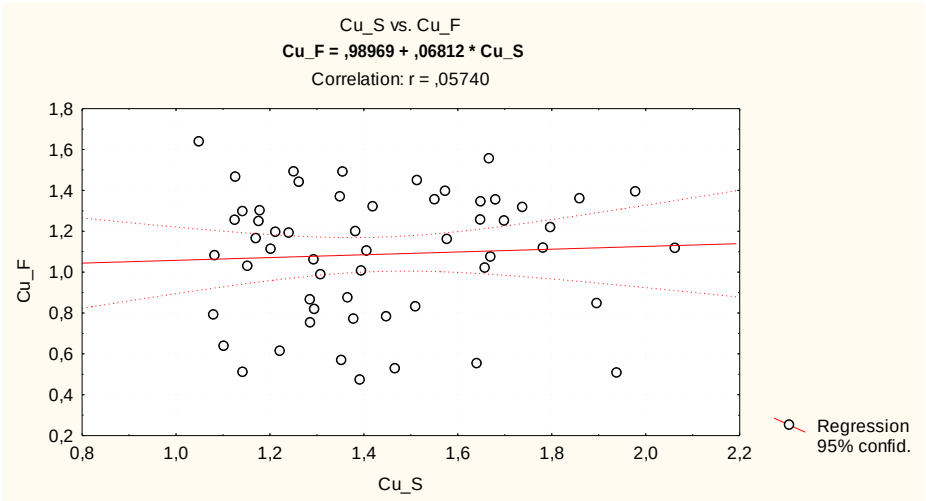
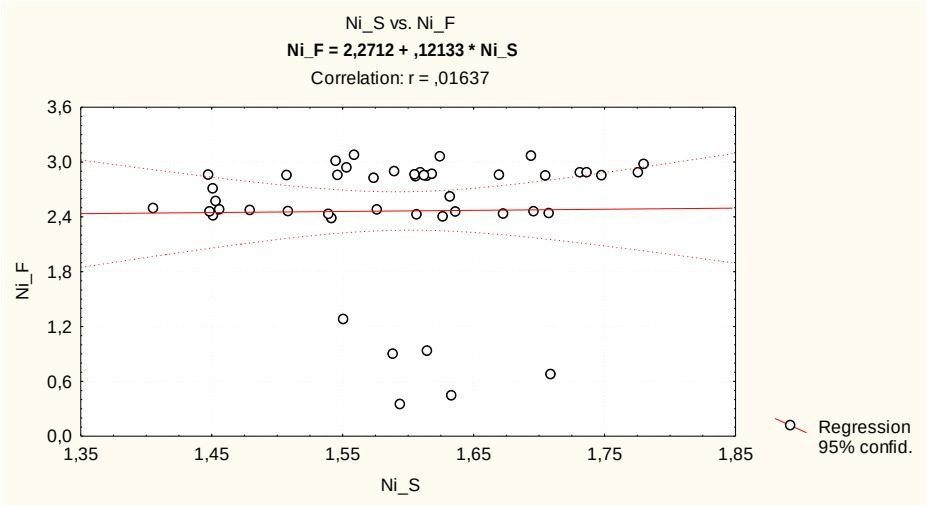
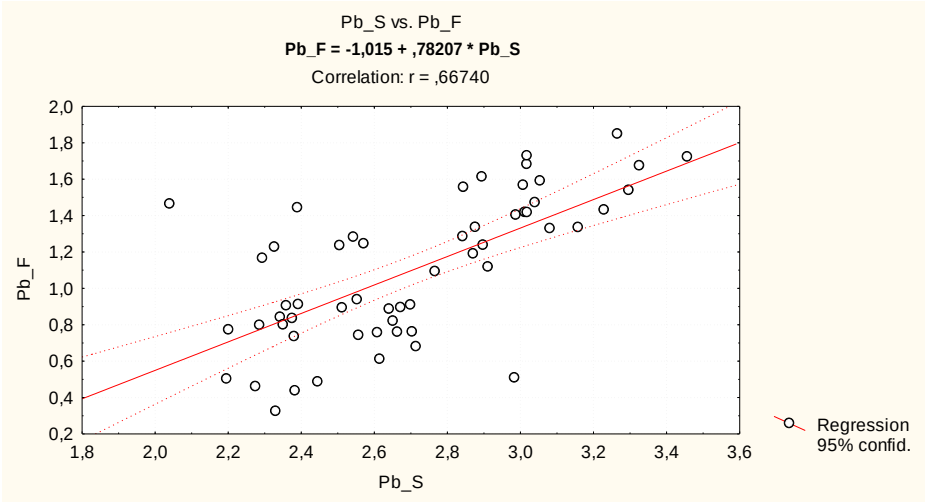


Figura 23 Corelații între metale în frunze de porumb și în sol din zona lunca Târnavei





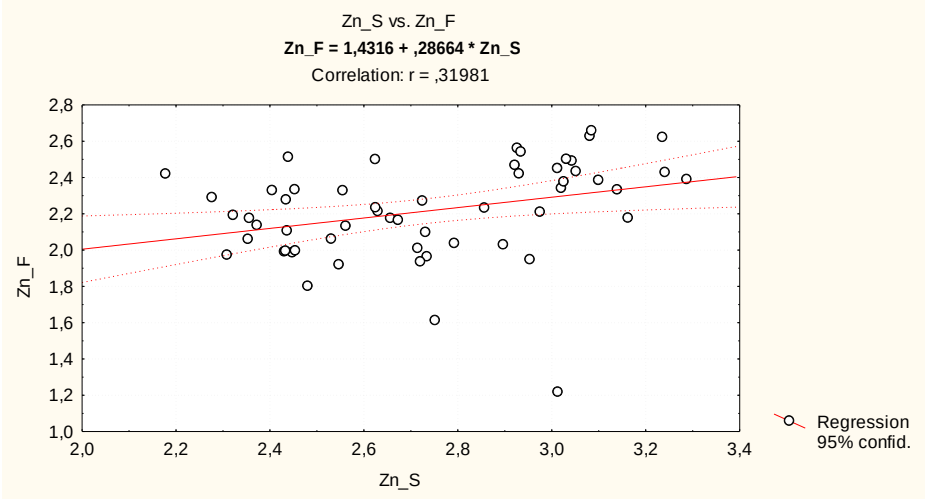


Figura 23 Continuare

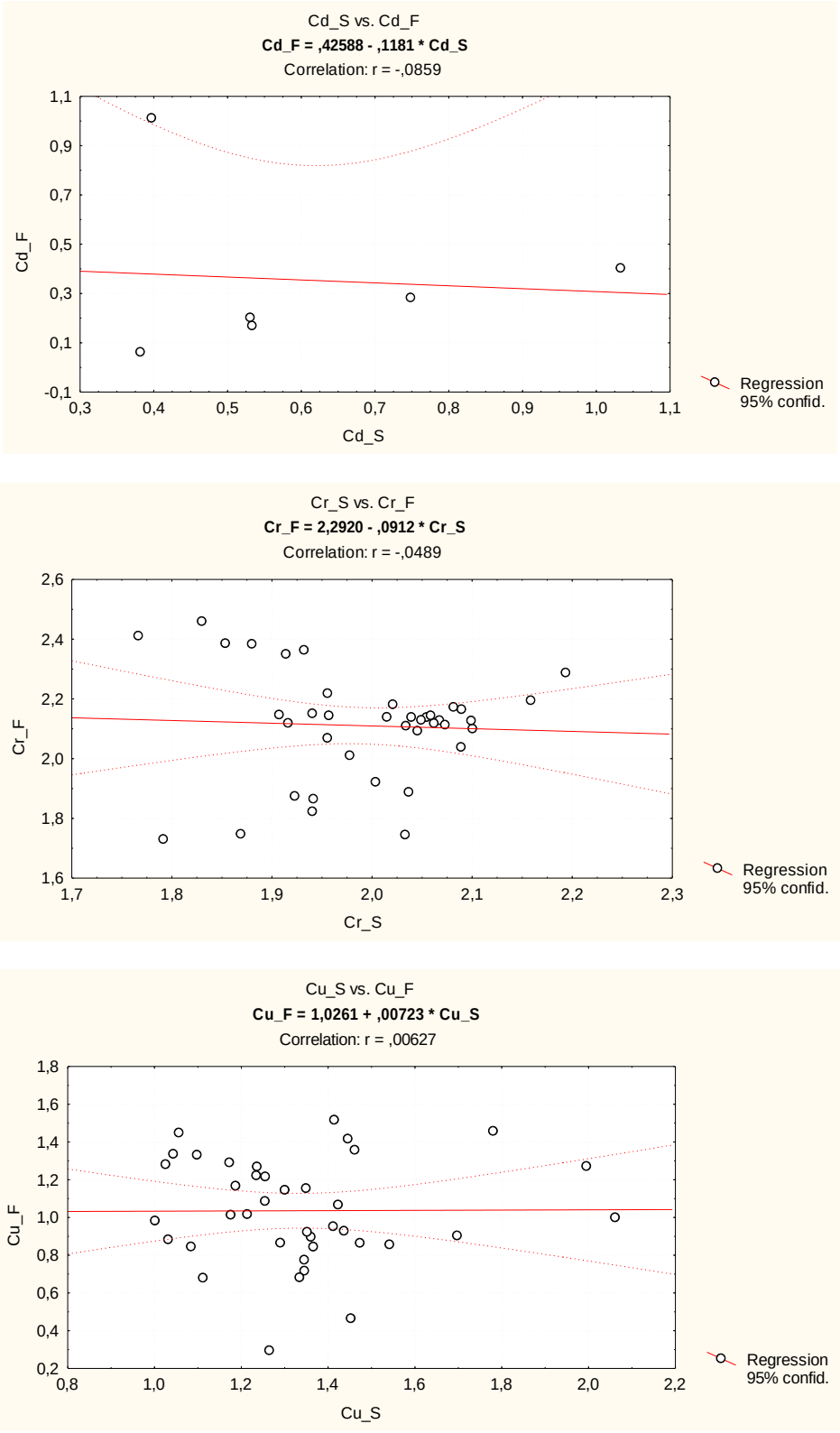
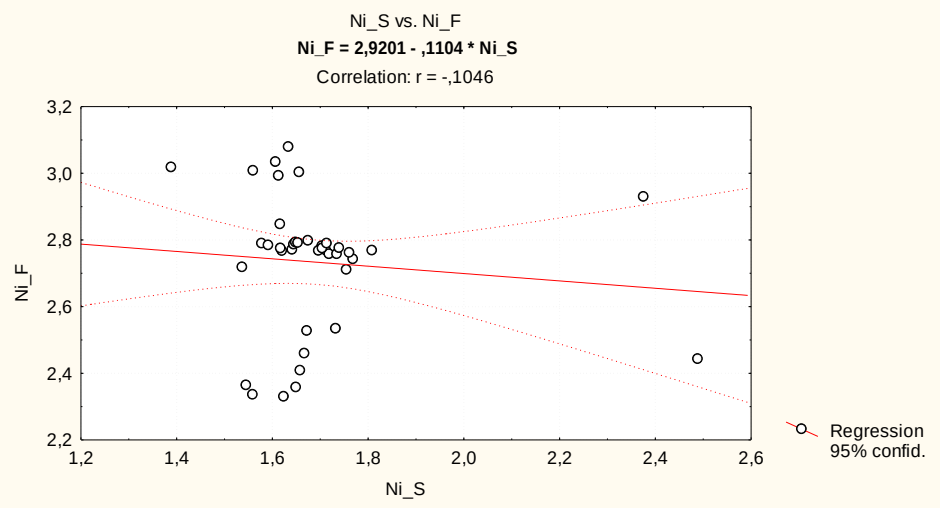
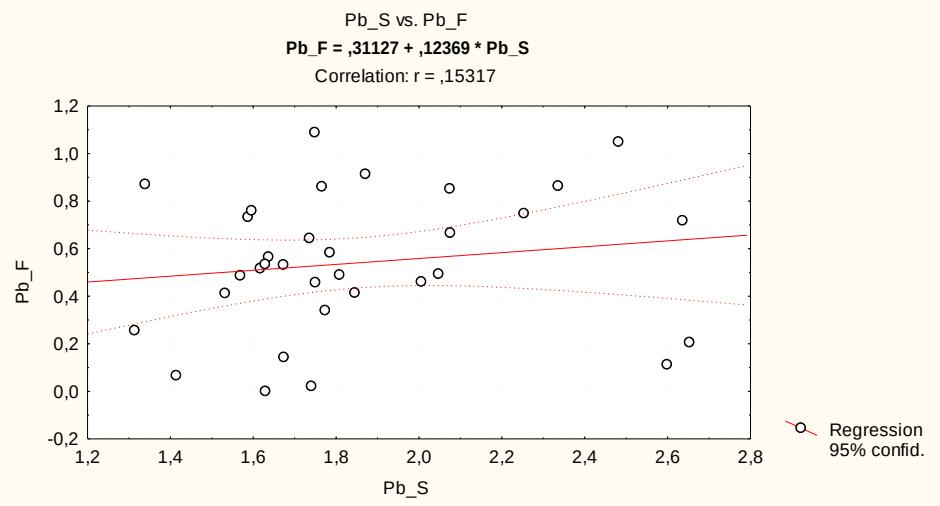


Figura 24 Corelații între metale în frunze de porumb și în sol din zona valea Viilor





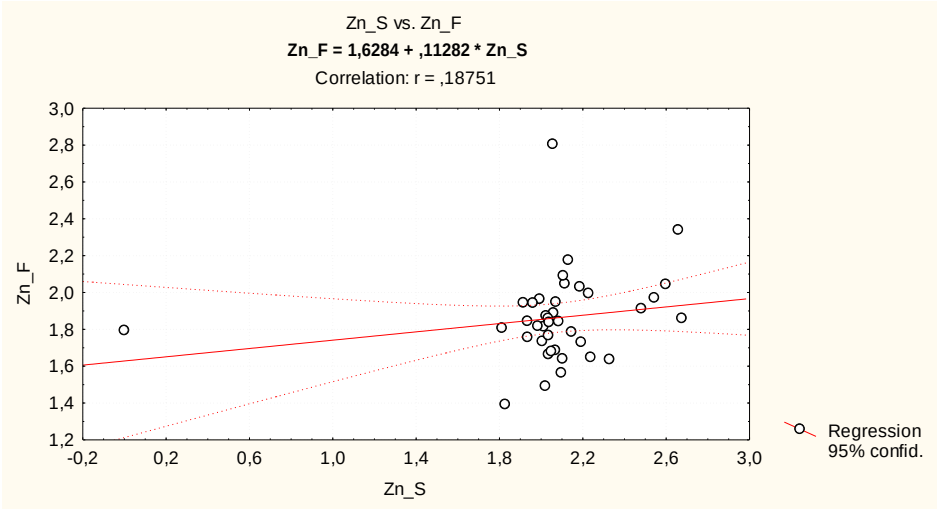


Figura 24 Continuare