

Roma – 11 Febbraio 2020

Estensione dell'analisi di rischio sanitario ambientale a contaminazioni di nanomateriali in sistemi acquiferi

Carlo Bianco, Tiziana Tosco, Rajandrea Sethi



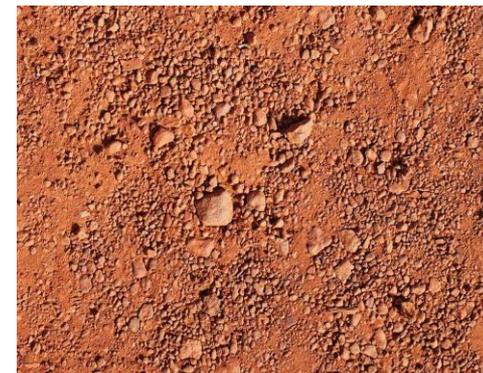
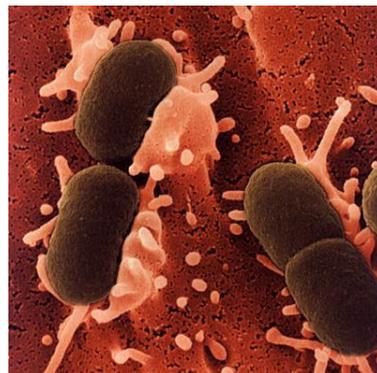
POLITECNICO
DI TORINO

Groundwater
Engineering

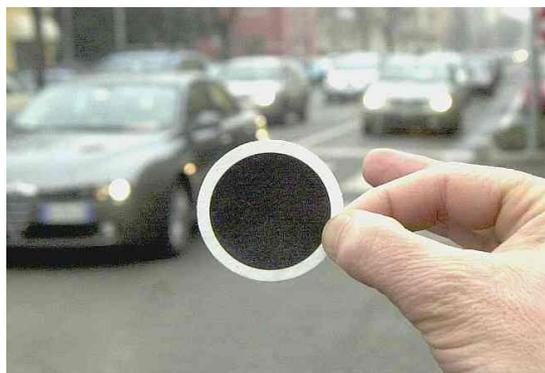


ANALISI DI RISCHIO DEI SITI CONTAMINATI
Opportunità e Prospettive a 10 anni dai "Criteri Metodologici"

NP di origine naturale



NP di origine antropica

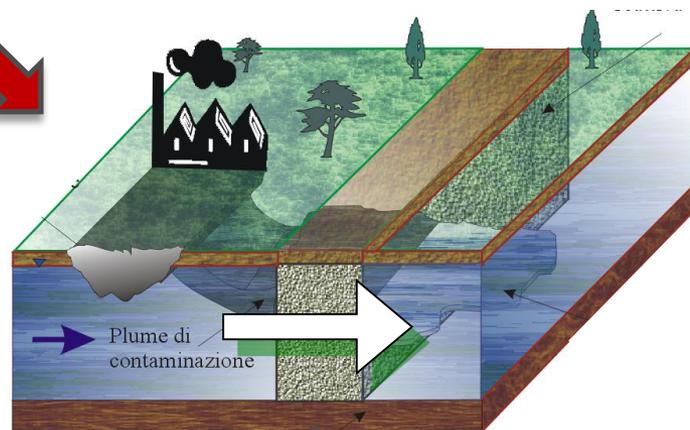


Contaminanti

Nanoparticelle di origine antropica (es. microplastiche) e naturale (es. batteri)

Innocue

Argille, NP ingegnerizzate per la bonifica

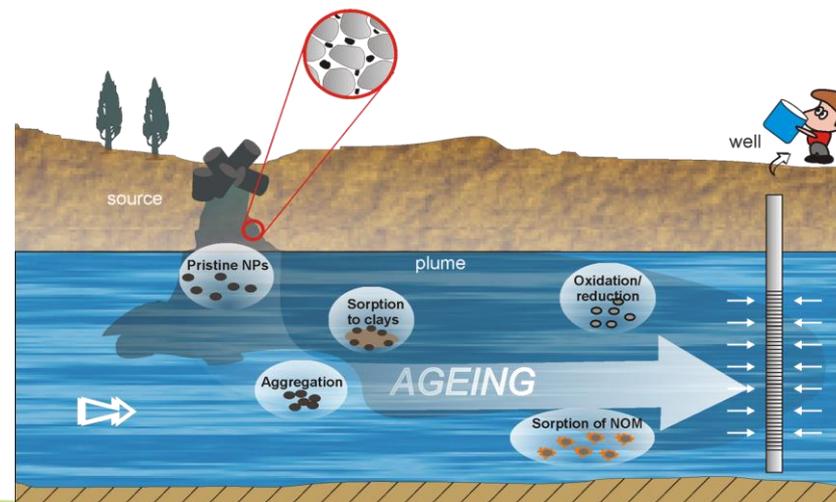


Trasporto mediato da colloid

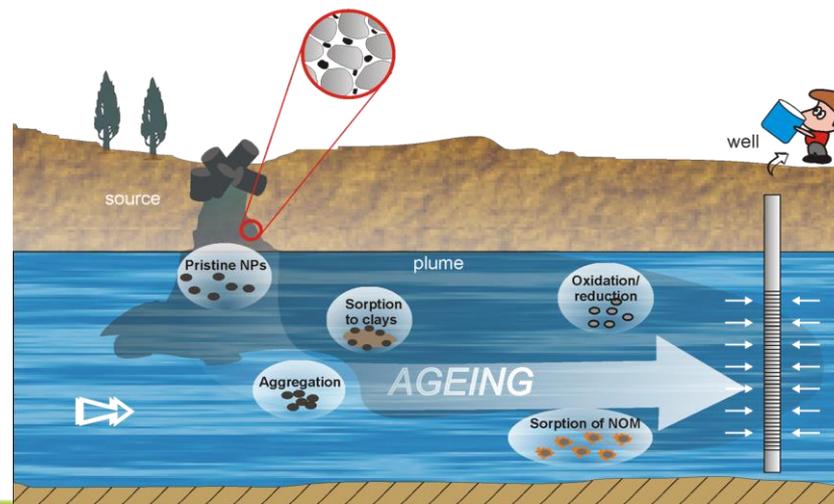
Colloidi naturali + contaminanti adsorbiti

(adapted from Freyria, 2007)

- Valutazione dei potenziali rischi associati a rilasci di nanoparticelle (NP):
 - Sorgenti diffuse
 - Stimare le concentrazioni attese di NP nei diversi comparti ambientali
→ basse concentrazioni
 - Sorgenti puntuali (discariche, siti industriali)
 - Scala locale
 - Concentrazioni potenzialmente elevate
 - Potenziali effetti cronici sulla salute umana
- Pochi studi, assenza di procedure standard



- Valutazione dei potenziali rischi associati a rilasci di nanoparticelle (NP):
 - Sorgenti diffuse
 - Stimare le concentrazioni attese di NP nei diversi comparti ambientali
→ basse concentrazioni
 - Sorgenti puntuali (discariche, siti industriali)
 - Scala locale
 - Concentrazioni potenzialmente elevate
 - Potenziali effetti cronici sulla salute umana
 - Pochi studi, assenza di procedure standard

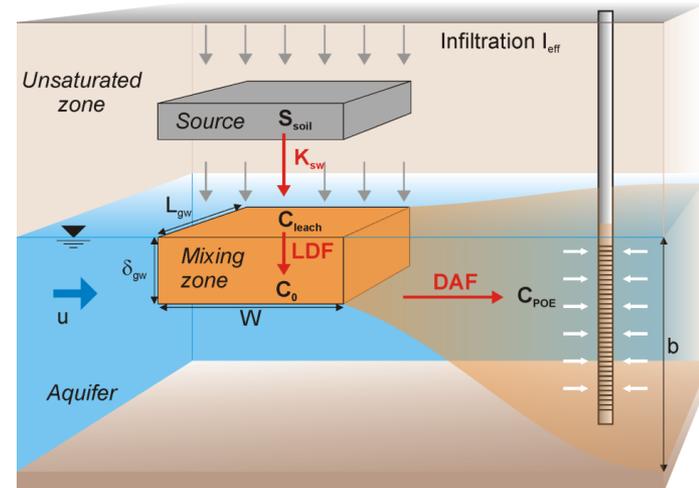


Analisi di rischio per siti contaminati



□ Riferimento: Procedura ASTM

- Sviluppata per composti chimici (no NP)
- Risultati: rischio per la salute umana in termini di HQ e ILCR



□ Approccio su 3 livelli, 3 step:

- Identificazione dei percorsi di migrazione
- Simulazione del trasporto dei contaminanti → modelli di trasporto (analitici, numerici) → C al POE, mappe di concentrazione
- Stima dell'impatto sui recettori potenziali → parametri di tossicità/cancerogenicità (Chronic Reference Dose, Slope Factor) → rischio al POE, mappe di rischio

Analisi di rischio per siti contaminati



- Riferimento: Procedura ASTM

Soluti

Concentrazione in massa

Trasporto

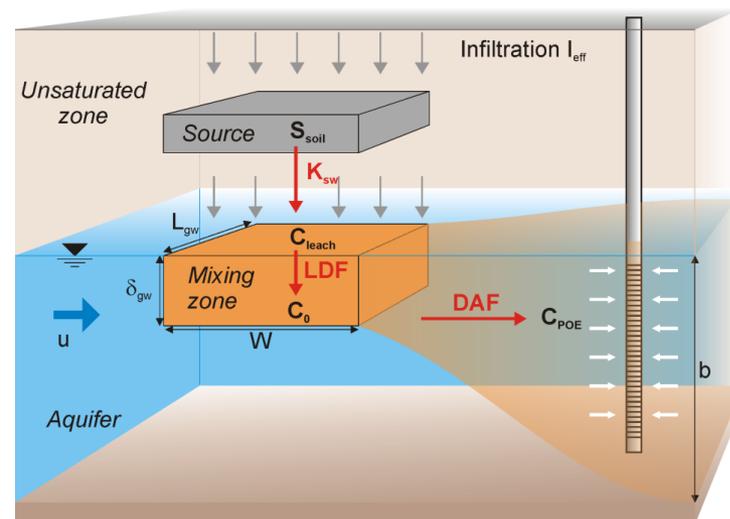
$$NAF = \frac{S_{soil}}{C_{POE}} = K_{sw} \cdot LDF \cdot DAF$$

Rischio tossico

$$HQ = \frac{C_{POE} \cdot E}{RfD}$$

Rischio cancerogeno

$$ILCR = C_{POE} \cdot E \cdot SF$$



Ruolo della dimensione delle NP

- ▣ Riferimento: Procedura ASTM

Soluti

Concentrazione in massa

Trasporto

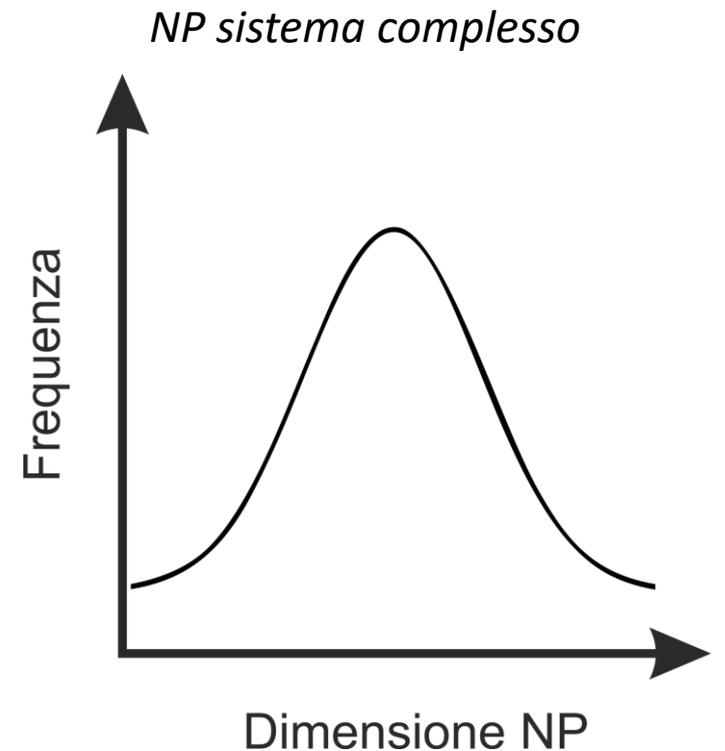
$$NAF = \frac{S_{soil}}{C_{POE}} = K_{sw} \cdot LDF \cdot DAF$$

Rischio tossico

$$HQ = \frac{C_{POE} \cdot E}{RfD}$$

Rischio cancerogeno

$$ILCR = C_{POE} \cdot E \cdot SF$$

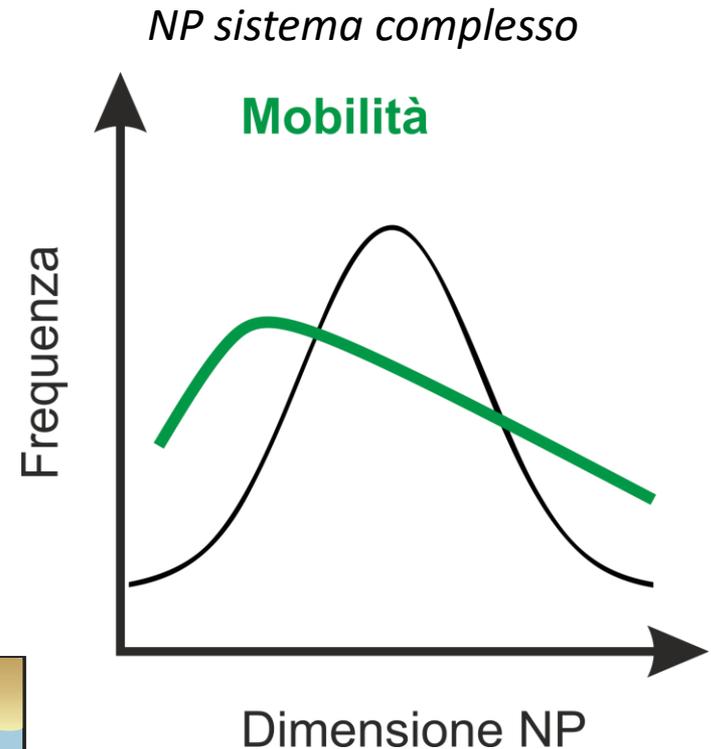
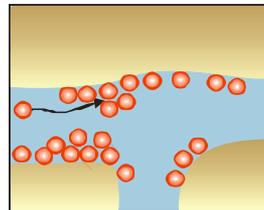


Ruolo della dimensione delle NP

- ▣ Riferimento: Procedura ASTM

| | Soliti |
|----------------------------|--------------------------------|
| | <i>Concentrazione in massa</i> |
| <i>Trasporto</i> | $NAF = f(d_p)$ |
| <i>Rischio tossico</i> | $HQ = f(d_p)$ |
| <i>Rischio cancerogeno</i> | $ILCR = f(d_p)$ |

Meccanismi di migrazione delle NP sono diversi da quelli dei soluti



Ruolo della dimensione delle NP

- ▣ Riferimento: Procedura ASTM

Soluti

Concentrazione in massa

Trasporto

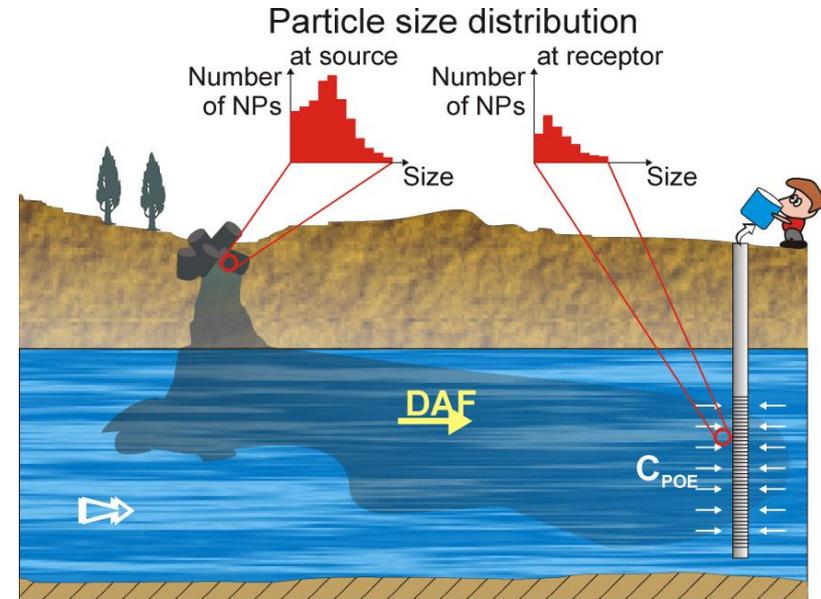
$$NAF = f(d_p)$$

Rischio tossico

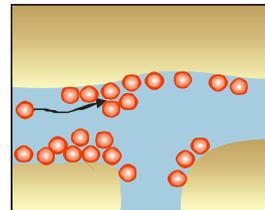
$$HQ = f(d_p)$$

Rischio cancerogeno

$$ILCR = f(d_p)$$



Meccanismi di migrazione delle NP sono diversi da quelli dei soluti



Ruolo della dimensione delle NP

- ▣ Riferimento: Procedura ASTM

| | Soliti |
|----------------------------|--------------------------------|
| | <i>Concentrazione in massa</i> |
| <i>Trasporto</i> | $NAF = f(d_p)$ |
| <i>Rischio tossico</i> | $HQ = f(d_p)$ |
| <i>Rischio cancerogeno</i> | $ILCR = f(d_p)$ |

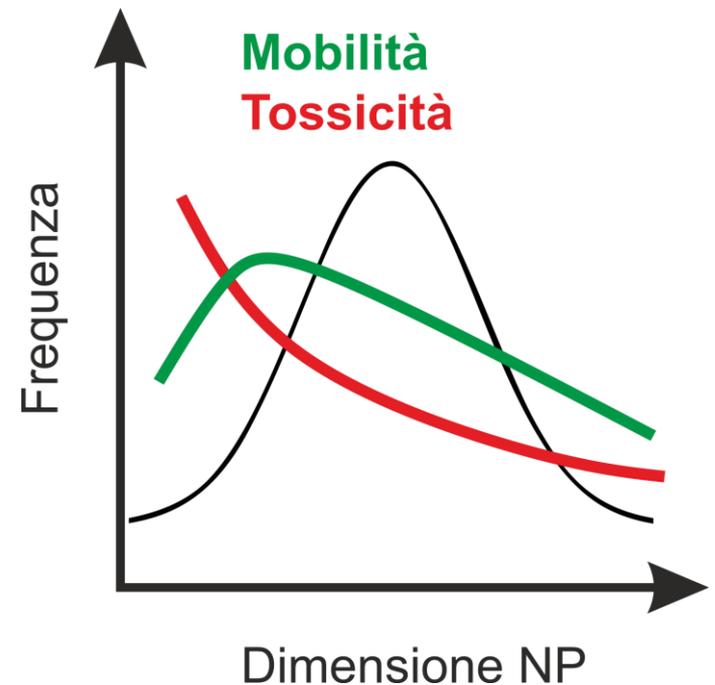
La tossicità non dipende soltanto dalla composizione chimica della particella, ma anche dalla sua **dimensione**

Ag

Ag

Ag

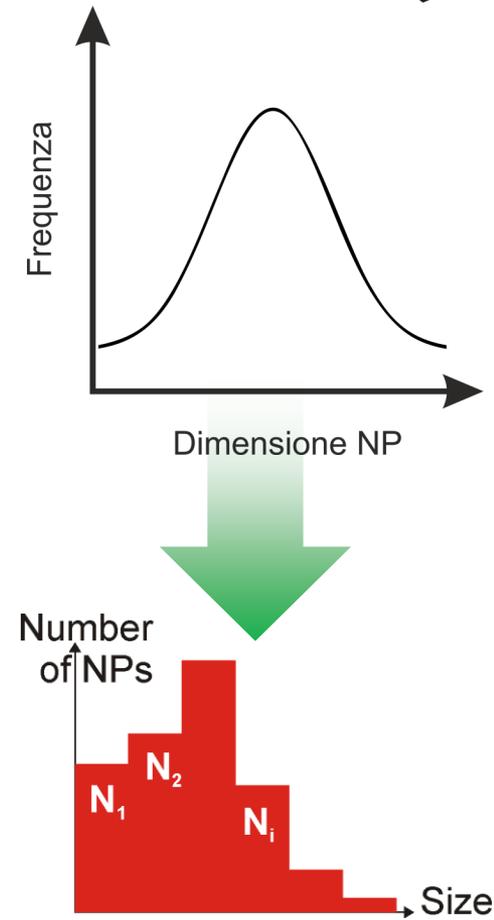
NP sistema complesso



Analisi di rischio per siti contaminati da NP



- Procedura ASTM modificata per NPs
 - Distribuzione granulometrica
 - Suddivisione in classi
 - Concentrazioni in numero
 - Trasporto e tossicità → $f(d_p)$

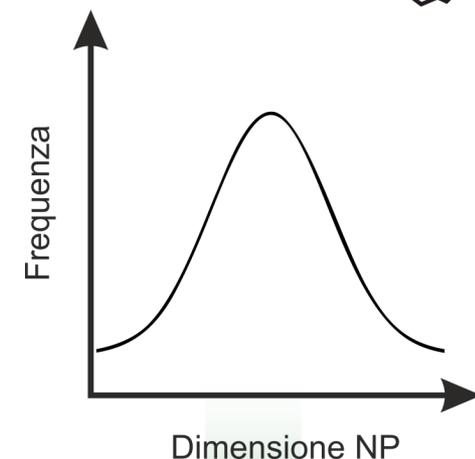


Tosco, Sethi (2018) Human health risk assessment for aquifer systems at nanoparticle-contaminated sites

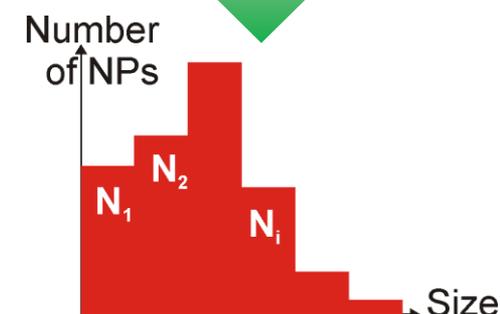
Analisi di rischio per siti contaminati da NP

□ Procedura ASTM modificata per NPs

- Distribuzione granulometrica
- Suddivisione in classi
- Concentrazioni in numero
- Trasporto e tossicità → $f(d_p)$
- **Rischio totale Σ (classi)**



Dimensione NP



Trasporto

$$NAF_i = \frac{S_{soil,i}}{C_{POE,i}} = K_{sw,i} \cdot LDF_i \cdot DAF_i$$

Rischio tossico

$$HQ = \sum_i \left(\frac{C_{POE,i}}{RfD_i} \right) \cdot E = \sum_i \left(\frac{m_i \cdot N_{w,POE,i}}{RfD_i} \right) \cdot E$$

Rischio cancerogeno

$$\begin{aligned} ILCR &= \sum_i (C_{POE,i} \cdot SF_i) \cdot E = \\ &= \sum_i (m_i \cdot N_{w,POE,i} \cdot SF_i) \cdot E \end{aligned}$$

Tosco, Sethi (2018) Human health risk assessment for aquifer systems at nanoparticle-contaminated sites

Strumenti per AdR-NP: Trasporto

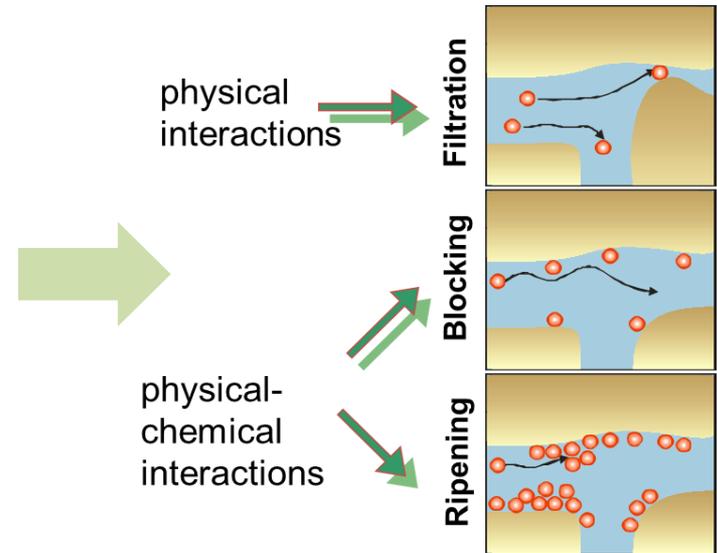


Micro- and Nano-particles transport, filtration and clogging Model – Suite

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_m c) + \frac{\partial(\rho_b s)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(q_m c) - \frac{\partial}{\partial x}\left(\varepsilon_m D \frac{\partial c}{\partial x}\right) = 0 \\ \frac{\partial(\rho_b s)}{\partial t} \in f(c, s, c_{ca}) \end{cases}$$

- Simulazione cinetiche di deposizione e rilascio NP
- Possibilità di includere parametri di trasporto “size-dependent”

<https://areweb.polito.it/ricerca/groundwater/software>



NEW MNMs software

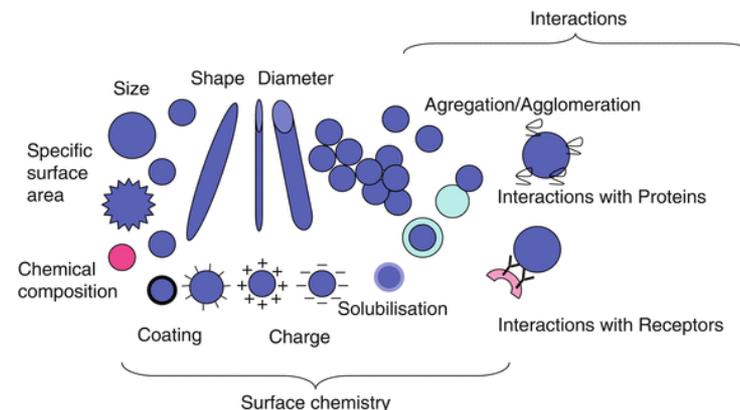
MNMs 2018 v. 3.013 (03-12-2019) (397 download)

MNMs 2018 v. 3.007 (02-03-2018) 64 bit (147 download)

MNMs 2018 v. 3.005 (25-01-2018) 64 bit (266 download)

MNMs 2018 v. 3.002 (26-10-2017) 64 bit (122 download)

- Tossicità delle NP:
 - Dipendente da fattori sia biologici che fisici
 - La dimensione parametro fondamentale



- Parametri di tossicità “size-dependent”

- Pochi studi in letteratura
- Ad oggi **non disponibili** parametri ufficiali, seppur fondamentali
- Necessari studi ecotossicologici per determinare SF e RfD

Marano F., Rodrigues-Lima F., Dupret JM., Baeza-Squiban A., Boland S. (2016) Cellular Mechanisms of Nanoparticle Toxicity.



Modif. from: Asghari, Johariet al.(2012). Toxicity of various silver nanoparticles compared to silver ions in *Daphnia magna*. *Journal of Nanobiotechnology*, 10(1), pp. 14.

Esempio di applicazione

□ NP di argento

■ Prove di trasporto in colonna:



10 nm 65 nm

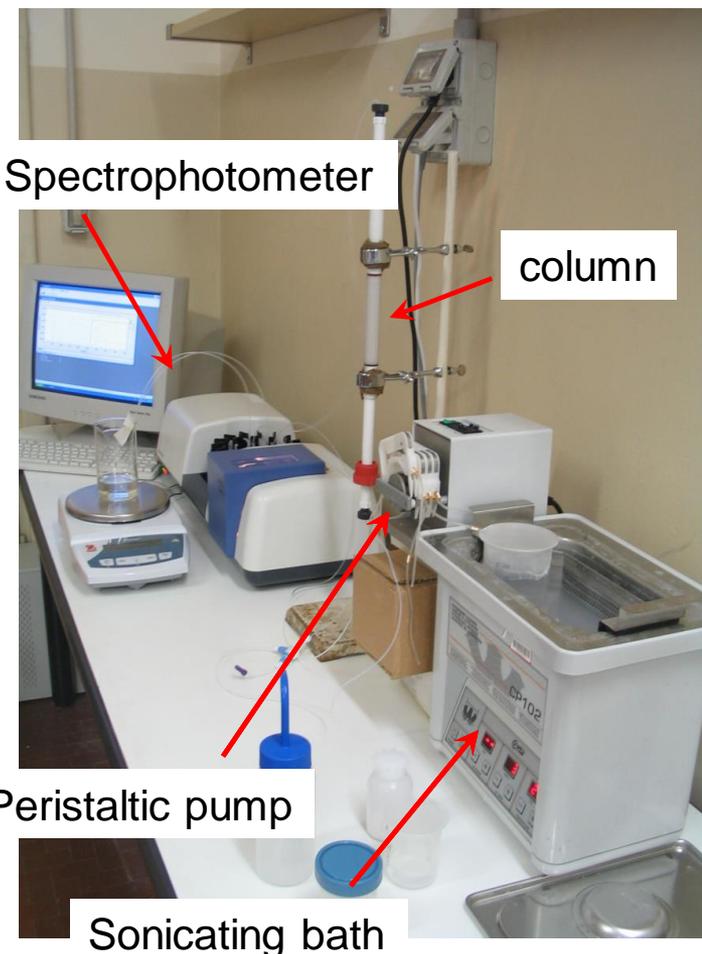
- 2 dimensioni: **10 nm, 65 nm**
- Sabbia silicea, L=11.5 cm
- $q=9.1 \cdot 10^{-5}$ m/s, C=10 mg/l
- Conc. NaCl: 10, 30, 50 mM

□ Rilascio da discarica:

■ Rilascio di nanoparticelle di Ag:

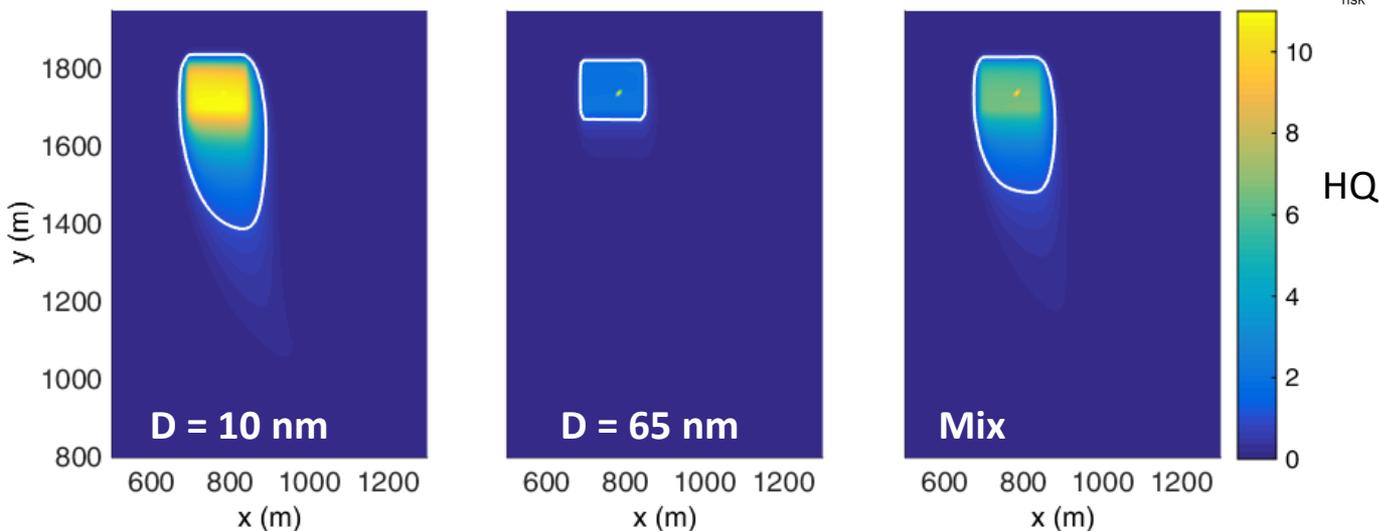
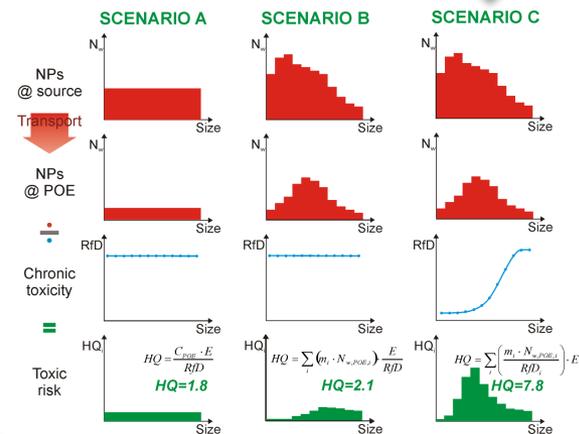
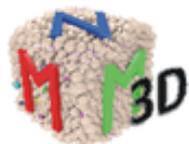
- 15 mg/l D_{10nm} , RfD= $2.3 \cdot 10^{-2}$ mg/kg/d
- 15 mg/l D_{65nm} , RfD= $3.6 \cdot 10^{-2}$ mg/kg/d
- 7.5 mg/l D_{10nm} + 7.5 mg/l D_{65nm}

Bianco, Tosco, Mondino, Sethi (in preparation)



Esempio di applicazione

- Rilascio da discarica, livello 3:
 - Simulazione trasporto con MNM3D:
 - Equazione non approssimata per NP
 - Soluzione numerica, livello 3

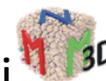


Bianco, Tosco, Mondino, Sethi
(in preparation)



ANALISI DI RISCHIO DEI SITI CONTAMINATI
Opportunità e Prospettive a 10 anni dai "Criteri Metodologici"

- Per implementare una procedura di analisi di rischio per siti contaminati da nanomateriali è necessario includere caratteristiche specifiche delle NP
 - Necessario adattare/estendere i modelli esistenti → procedura ASTM per analisi di rischio RBCA (soluti)
- Aspetti chiave:
 - I meccanismi di **trasporto** delle NP sono “size-dependent” e diversi da quelli dei soluti
 - assunzioni/semplificazioni per poter applicare i modelli esistenti o modelli numerici ad hoc
 - La **tossicità** dipende dalla dimensione delle NP
 - Parametri di tossicità (RfD, SF) ad oggi sostanzialmente **non disponibili**



Contatti

Carlo Bianco, Tiziana Tosco, Rajandrea Sethi

Groundwater Engineering Group

Politecnico di Torino – Dipartimento di Ingegneria per l’Ambiente, il Territorio e le Infrastrutture (DIATI)

- Email: carlo.bianco@polito.it
- Tel: +39 011 0907611
- Sito web: <https://www.polito.it/groundwater>



**POLITECNICO
DI TORINO**

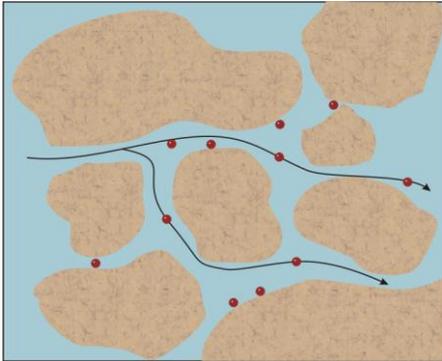
Groundwater
Engineering



Backup slides

Adattamento procedura ASTM per le NP

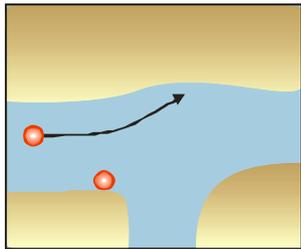
Trasporto in falda



Deposizione e rilascio di particelle

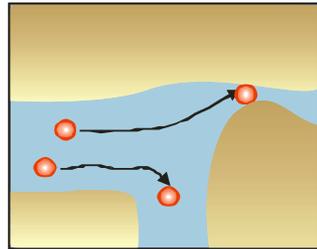
$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon N_{w,i}) + \frac{\partial}{\partial t} [(1 - \varepsilon) N_{s,i}] + \nabla \cdot (u N_{w,i}) - \nabla \cdot (\varepsilon D \nabla N_{w,i}) = 0 \\ \frac{\partial}{\partial t} [(1 - \varepsilon) N_{s,i}] = \varepsilon k_{a,i} \psi_i N_{w,i} - k_{d,i} (1 - \varepsilon) N_{s,i} \end{cases}$$

Deposizione lineare



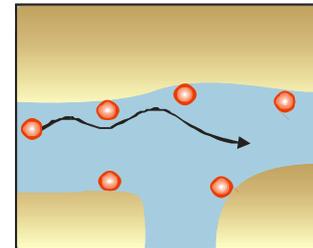
$$\psi_i = 1$$

Straining



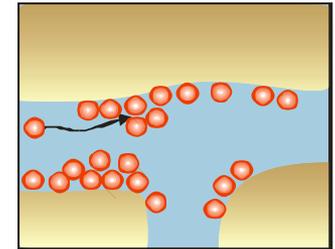
$$\psi_i = \left(\frac{d_{50} + x}{d_{50}} \right)^{-\beta}$$

Blocking



$$\psi_i = 1 - \frac{N_{s,i}}{N_{s \max,i}}$$

Ripening

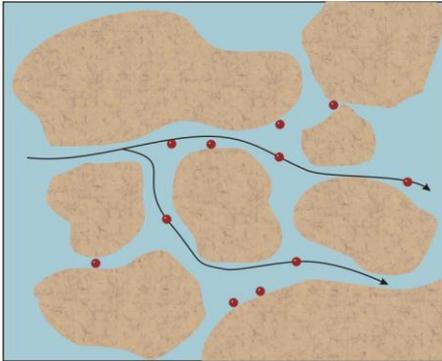


$$\psi_i = 1 + A \cdot N_{s,i}^B$$



Adattamento procedura ASTM per le NP

Trasporto in falda



Deposizione e rilascio di particelle

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon N_{w,i}) + \frac{\partial}{\partial t} [(1 - \varepsilon) N_{s,i}] + \nabla \cdot (u N_{w,i}) - \nabla \cdot (\varepsilon D \nabla N_{w,i}) = 0 \\ \frac{\partial}{\partial t} [(1 - \varepsilon) N_{s,i}] = \varepsilon k_{a,i} \psi_i N_{w,i} - k_{d,i} (1 - \varepsilon) N_{s,i} \end{cases}$$

Assunzioni:

- Ogni classe di NP è trasportata in modo indipendente
- Le interazioni delle NP con il mezzo poroso (attachment/ detachment cinetico) possono essere approssimate con meccanismi caratteristici dei soluti

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon RC) + \nabla \cdot (u C) - \nabla \cdot (\varepsilon D \nabla C) + \varepsilon \lambda C = 0$$

Implementazione nei tool di trasporto 3D della procedura standard
 Trasporto di NP approssimato con soluzioni analitiche (Livello 2)

Esempio di applicazione

NP di argento

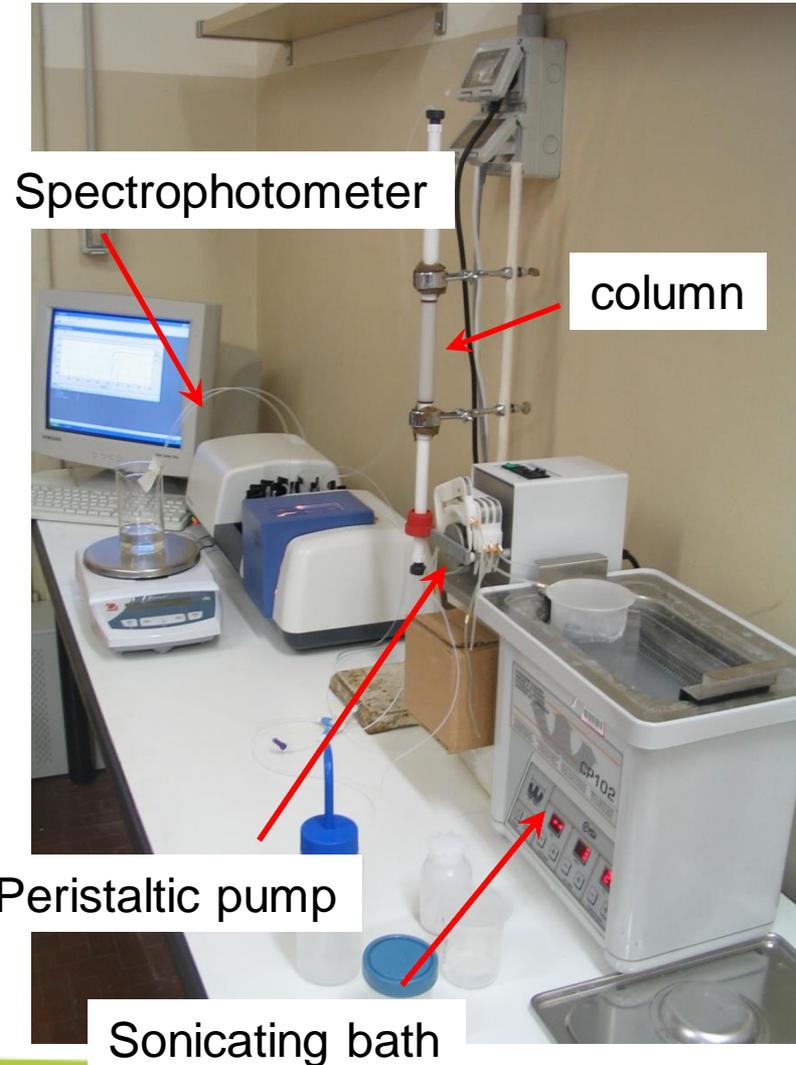
Prove di trasporto in colonna:

- 2 dimensioni: 10 nm, 65 nm
- Sabbia silicea, L=11.5 cm
- $q=9.1 \cdot 10^{-5}$ m/s, C=10 mg/l
- Conc. NaCl: 10, 30, 50 mM



10 nm

65 nm



Spectrophotometer

column

Peristaltic pump

Sonicating bath

Bianco, Tosco, Mondino, Sethi (in preparation)

Esempio di applicazione

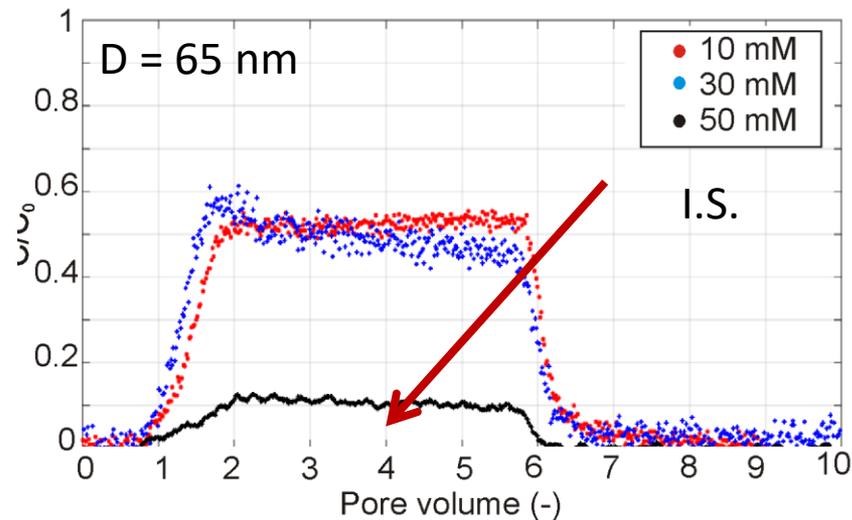
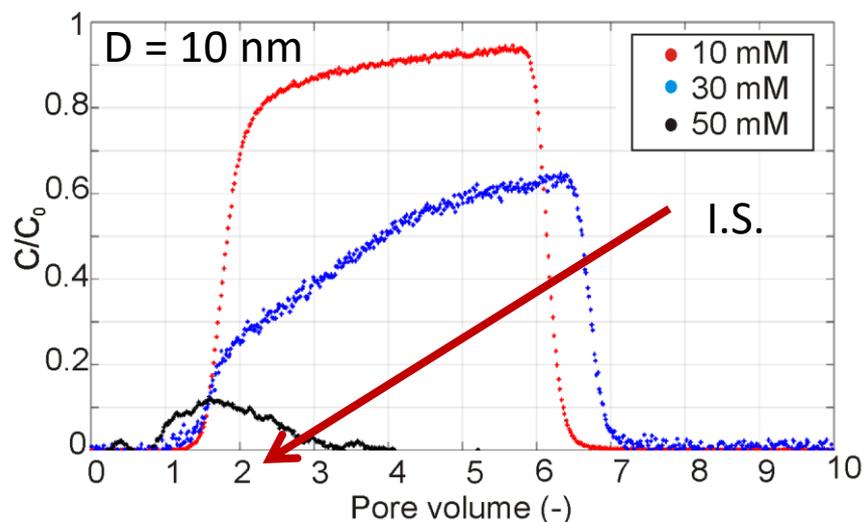
NP di argento

Prove di trasporto in colonna:



- 2 dimensioni: 10 nm, 65 nm
- Sabbia silicea, L=11.5 cm
- $q=9.1 \cdot 10^{-5}$ m/s, C=10 mg/l
- Conc. NaCl: 10, 30, 50 mM

10 nm 65 nm



Esempio di applicazione

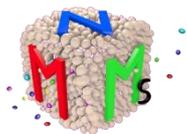
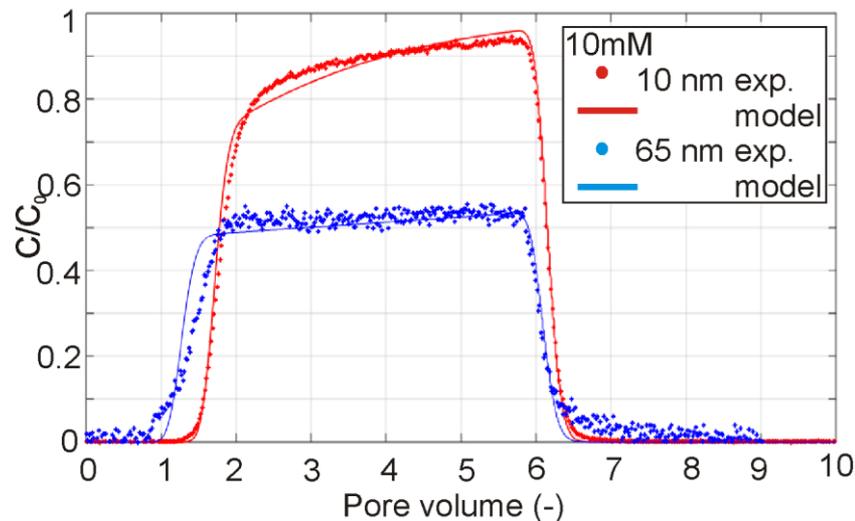
NP di argento

Prove di trasporto in colonna:



10 nm 65 nm

- 2 dimensioni: 10 nm, 65 nm
- Sabbia silicea, $L=11.5$ cm
- $q=9.1 \cdot 10^{-5}$ m/s, $C=10$ mg/l
- Conc. NaCl: 10, 30, 50 mM



Fitting con MNMs 2015

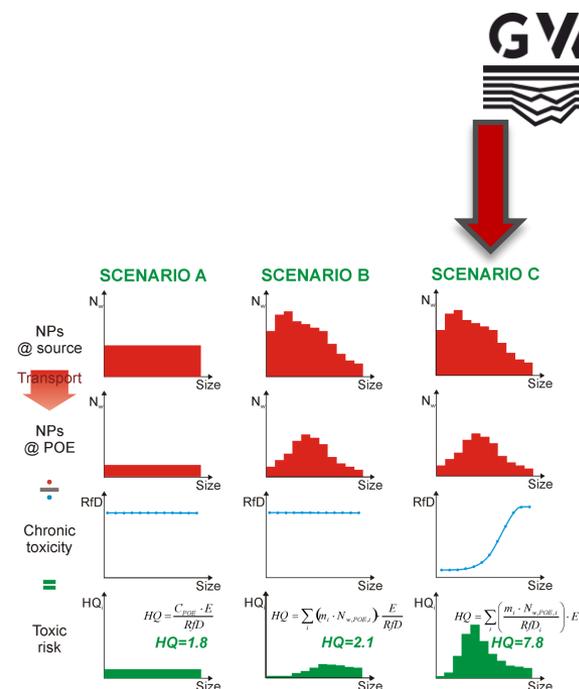
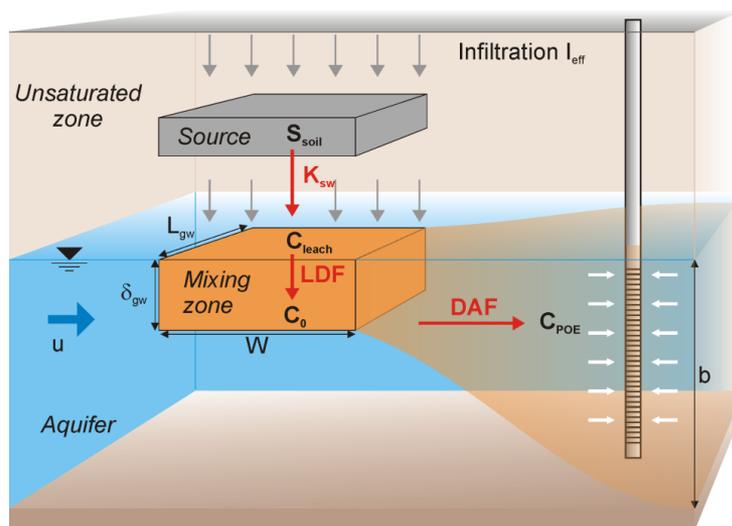
- Blocking irreversibile
 - Approssimato con adsorbimento lineare
- Attachment lineare irr.
 - Approssimato con degradazione 1° ordine

| Parameter | 10 nm | 65 nm |
|--|----------------------|----------------------|
| Site 1 | | |
| Attachment rate k_{a1} (s^{-1}) | $4.96 \cdot 10^{-8}$ | $2.16 \cdot 10^{-7}$ |
| Degradation rate $\lambda = \varepsilon \cdot k_{a1}$ (s^{-1}) | $9.92 \cdot 10^{-9}$ | $4.25 \cdot 10^{-8}$ |
| Site 2 | | |
| Attachment rate k_{a2} (s^{-1}) | $5.79 \cdot 10^{-4}$ | $1.21 \cdot 10^{-3}$ |
| Maximum dep. conc. s_{max2} (-) | $1.61 \cdot 10^{-6}$ | $5.00 \cdot 10^{-5}$ |
| Retardation coeff. (-) | n.d. | n.d. |

Bianco, Tosco, Mondino, Sethi (in preparation)

Esempio di applicazione

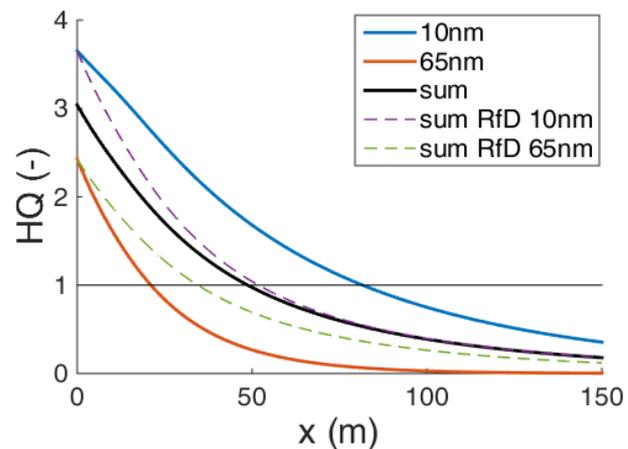
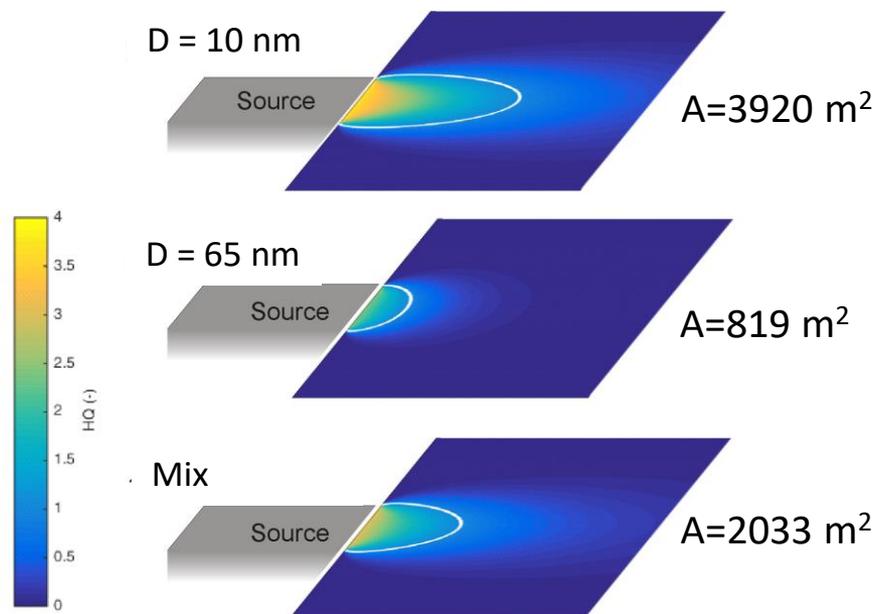
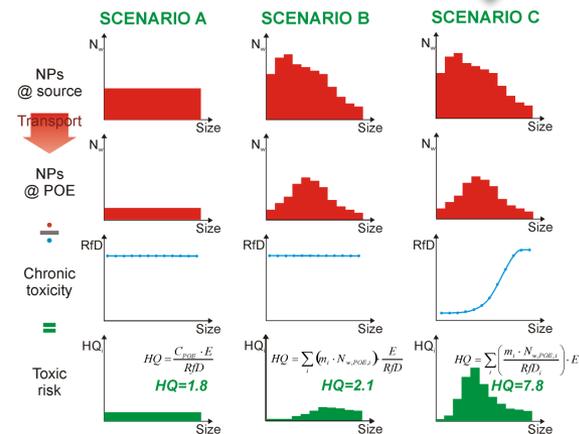
- Rilascio da discarica:
 - Rilascio di nanoparticelle di Ag:
 - 15 mg/l D_{10nm} , $RfD=2.3 \cdot 10^{-2}$ mg/kg/d
 - 15 mg/l D_{65nm} , $RfD=3.6 \cdot 10^{-2}$ mg/kg/d
 - 7.5 mg/l D_{10nm} + 7.5 mg/l D_{65nm}



Esempio di applicazione



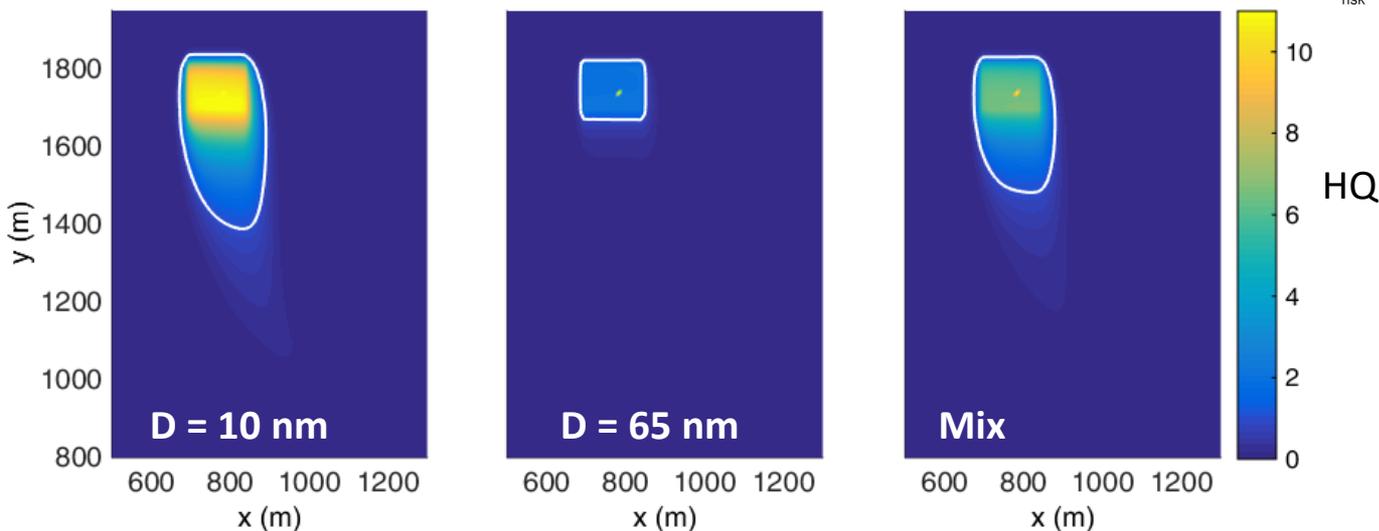
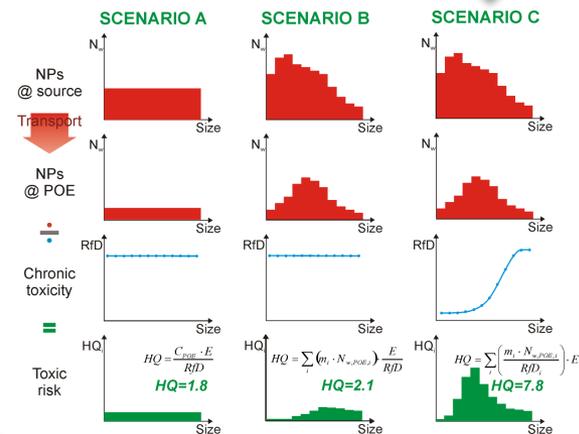
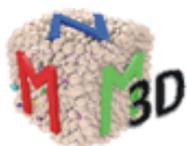
- Rilascio da discarica, livello 2:
 - Soluzione analitica approssimata:
 - 15 mg/l $D_{10\text{nm}}$, $RfD=2.3 \cdot 10^{-2}$ mg/kg/d
 - 15 mg/l $D_{65\text{nm}}$, $RfD=3.6 \cdot 10^{-2}$ mg/kg/d
 - 7.5 mg/l $D_{10\text{nm}}$ + 7.5 mg/l $D_{65\text{nm}}$



Esempio di applicazione



- Rilascio da discarica, livello 3:
 - Simulazione trasporto con MNM3D:
 - Equazione non approssimata per NP
 - Soluzione numerica, livello 3
 - Trasporto dipendente dalla dimensione delle NP



Bianco, Tosco, Mondino, Sethi
(in preparation)



ANALISI DI RISCHIO DEI SITI CONTAMINATI
Opportunità e Prospettive a 10 anni dai "Criteri Metodologici"