

REMTECH 2019

Ferrara, 18-20 settembre 2019



Analisi di rischio sanitario ambientale per siti contaminati da nanomateriali

Carlo Bianco, Tiziana Tosco, Federico Mondino, Rajandrea Sethi
carlo.bianco@polito.it



DIATI – Politecnico di Torino

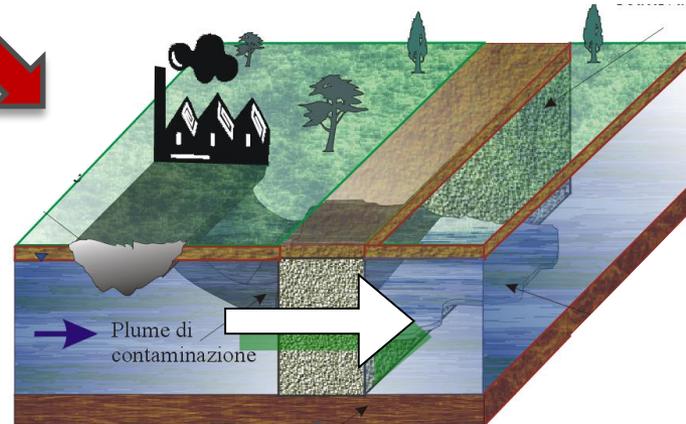


Contaminanti

Nanoparticelle di origine antropica e naturale (es. batteri)

Tecniche di bonifica

Fe⁰ nanoscopico
Carbo-Iron
Nano-ossidi di Fe

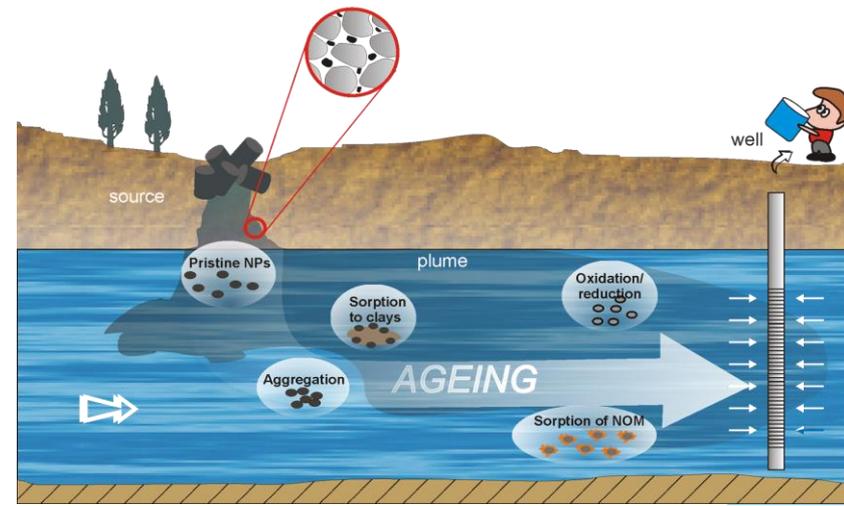


Trasporto mediato da colloidali

Colloidi naturali + contaminanti adsorbiti

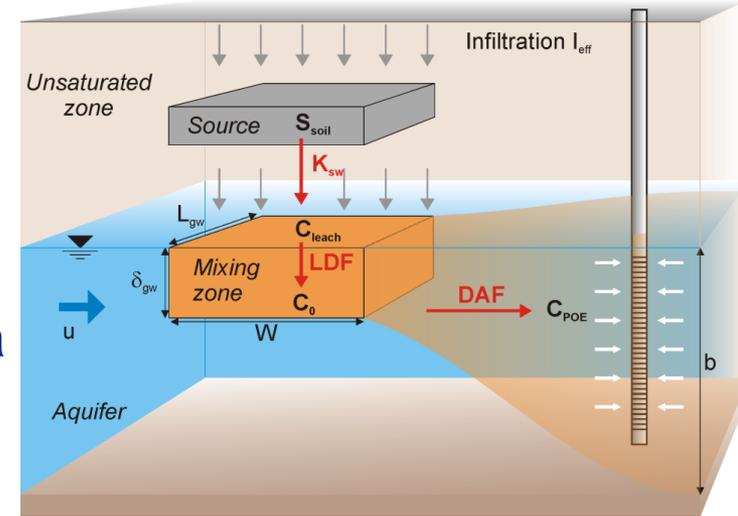
(adapted from Freyria, 2007)

- 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



Analisi di rischio per siti contaminati da nanomateriali

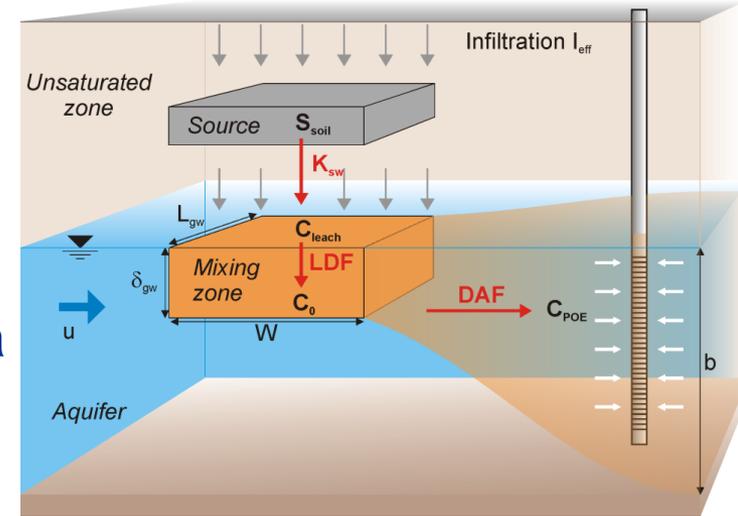
- Riferimento: procedura ASTM
 - Sviluppata per composti chimici, non direttamente applicabile alle NP
 - Risultati: rischio per la salute umana in termini di HQ e ILCR



- Approccio su 3 livelli, 3 step:
 - Identificazione dei percorsi di migrazione
 - Simulazione del trasporto dei contaminanti lungo i percorsi di migrazione identificati → 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 da nanomateriali

- Riferimento: procedura ASTM
 - Sviluppata per composti chimici, non direttamente applicabile alle NP
 - Risultati: rischio per la salute umana in termini di HQ e ILCR

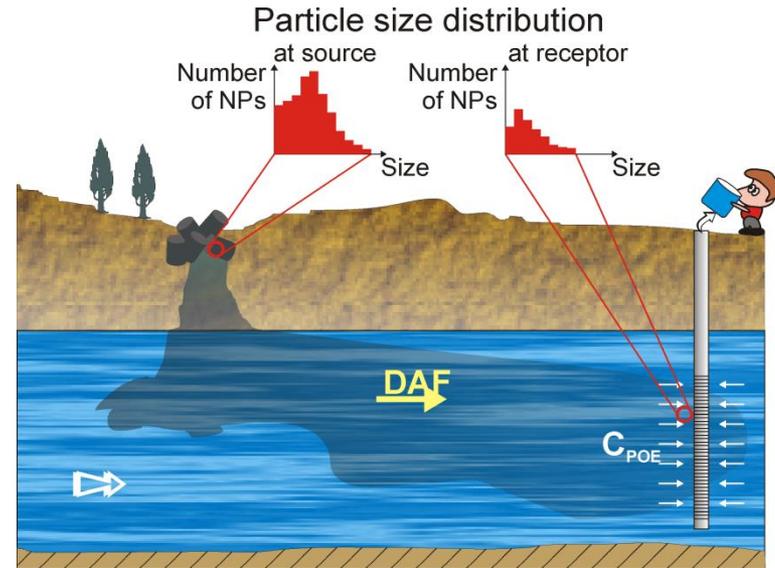


- Aspetti chiave per le NP:
 - Percorso di migrazione predominante: migrazione in falda + ingestione di acqua contaminata
 - Parametri di tossicità specifici per le NP
 - Meccanismi di migrazione delle NP sono diversi da quelli dei soluti → sviluppo di strumenti modellistici analitici/numerici per la simulazione del trasporto delle NP



- La dimensione influenza il trasporto delle NP in falda
 - Modelli di trasporto devono includere parametri “size-dependent”
 - La distribuzione dimensionale cambia lungo il percorso di migrazione

- La dimensione influenza la tossicità delle NP
 - Parametri di tossicità “size-dependent” non ancora disponibili, ma fondamentali

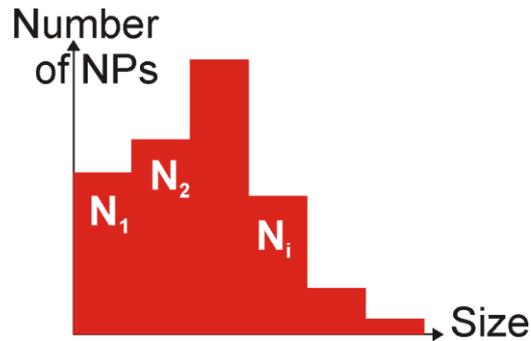


From: Tosco, Sethi, Human health risk assessment for aquifer systems at nanoparticle-contaminated sites (submitted)



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

- Riferimento: procedura ASTM



Soluti

Concentrazione in massa

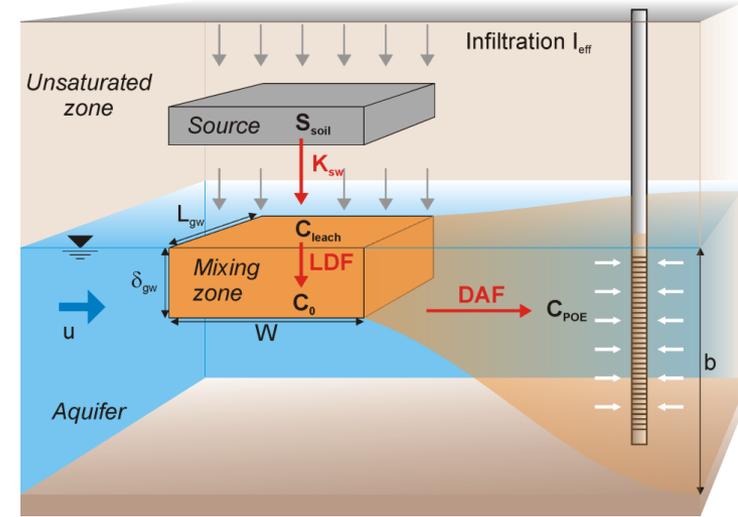
$$NAF = \frac{S_{soil}}{C_{POE}} = K_{sw} \cdot LDF \cdot DAF$$

Trasporto

Rischio tossico

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

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



Nanoparticelle

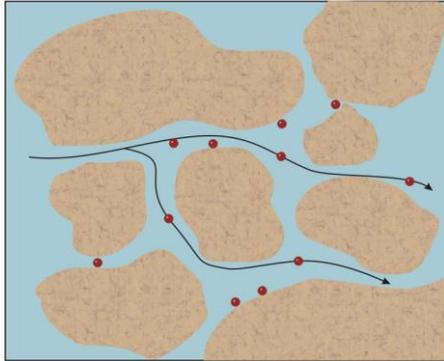
Concentrazione in numero & PSD

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

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

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

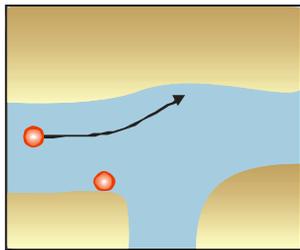
Adattamento procedura ASTM per le NP - trasporto in falda



Deposizione e rilascio di particelle

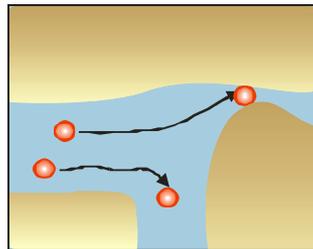
$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon N_{w,i}) + \frac{\partial}{\partial t} [(1 - \varepsilon) N_{s,i}] + \nabla \cdot (u N_{w,i}) - \nabla \cdot (\varepsilon D \nabla N_{w,i}) = 0 \\ \frac{\partial}{\partial t} [(1 - \varepsilon) N_{s,i}] = \varepsilon k_{a,i} \psi_i N_{w,i} - k_{d,i}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

Deposizione lineare



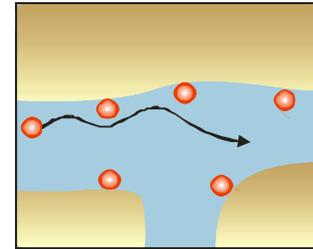
$$\psi_i = 1$$

Straining



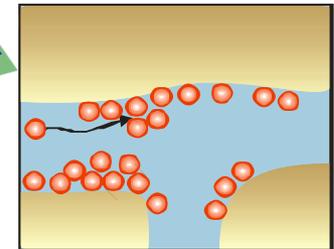
$$\psi_i = \left(\frac{d_{50} + x}{d_{50}} \right)^{-\beta}$$

Blocking

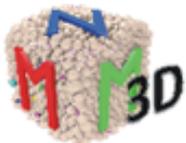


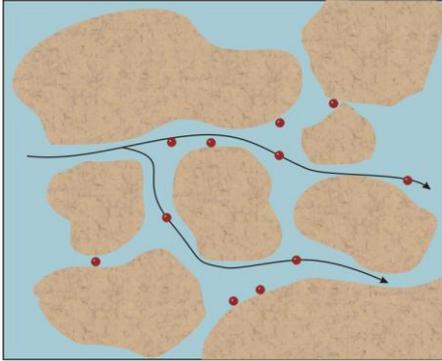
$$\psi_i = 1 - \frac{N_{s,i}}{N_{s \max,i}}$$

Ripening



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





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

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

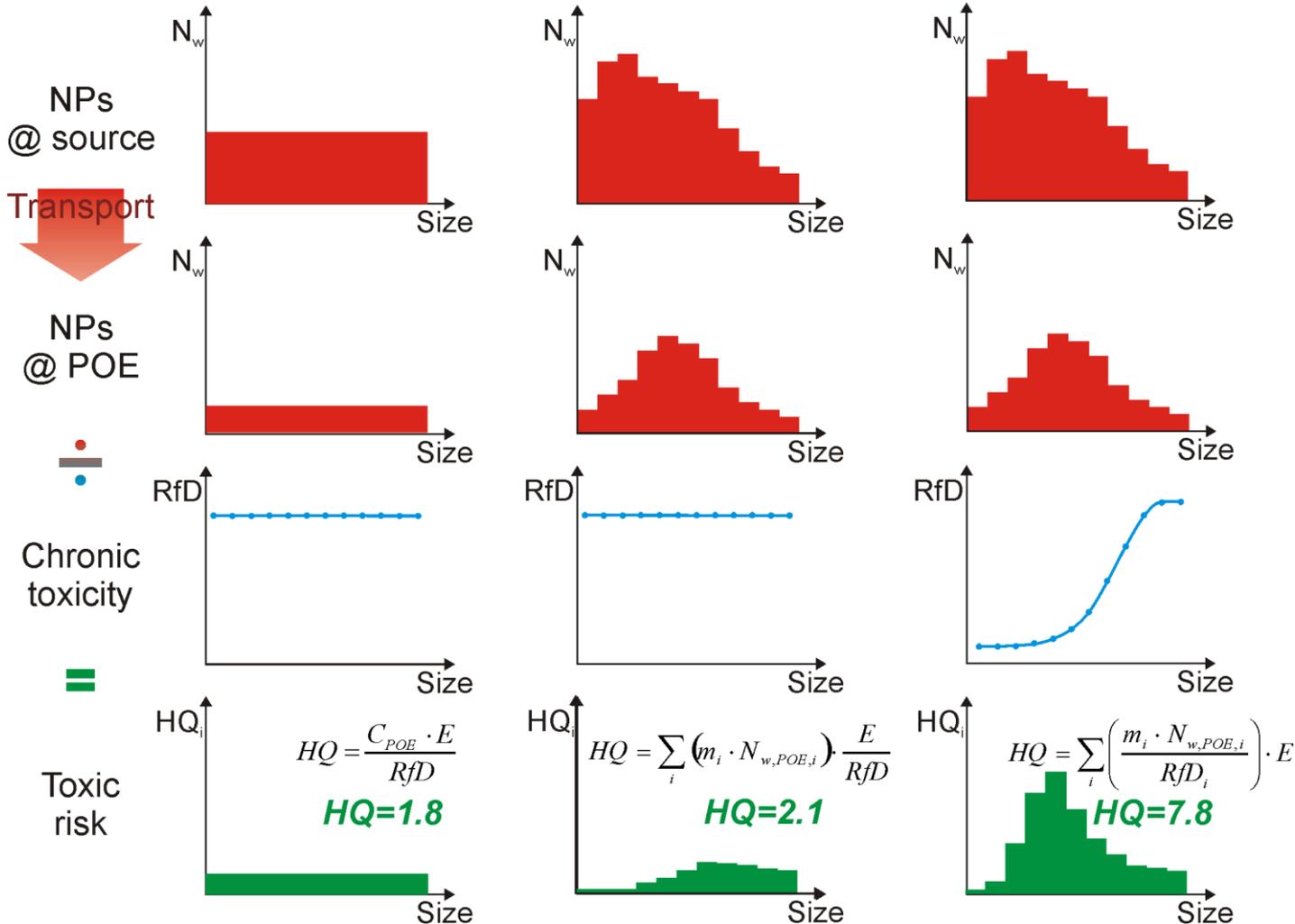
Implementazione nei tool di trasporto 3D della procedura standard

Trasporto di NP approssimato con soluzioni analitiche (Livello 2)

SCENARIO A

SCENARIO B

SCENARIO C



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

□ NP di argento

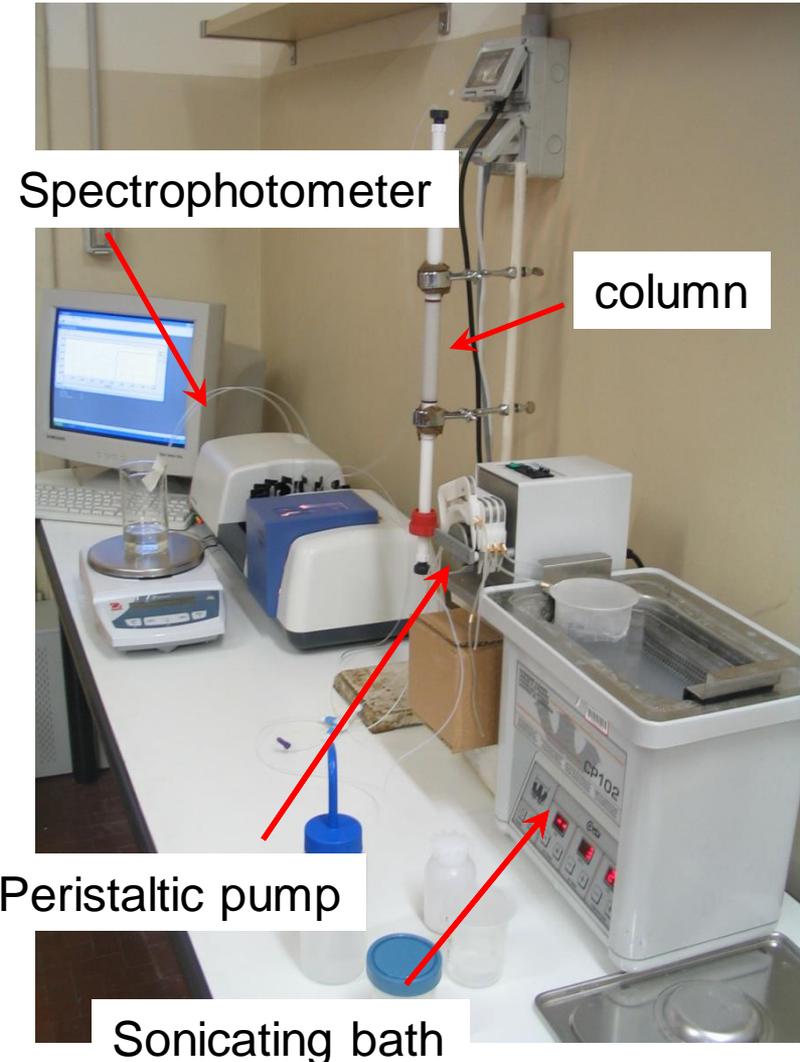
■ Prove di trasporto in colonna:

- 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



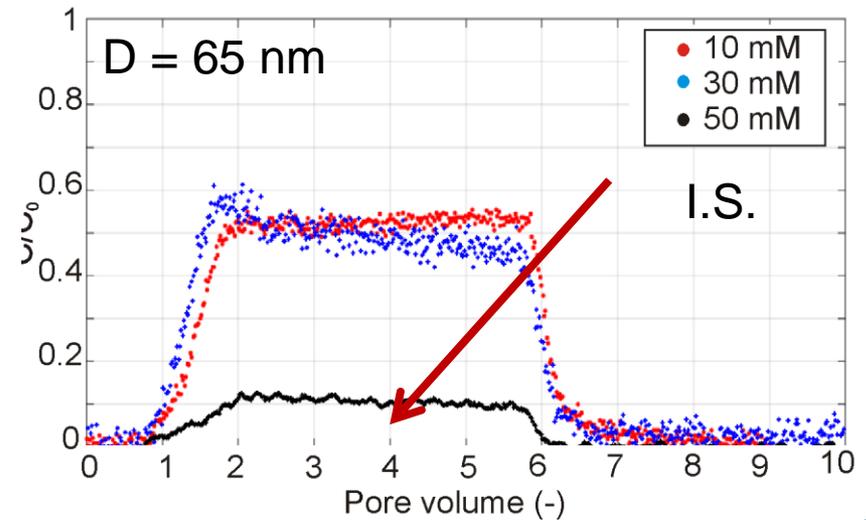
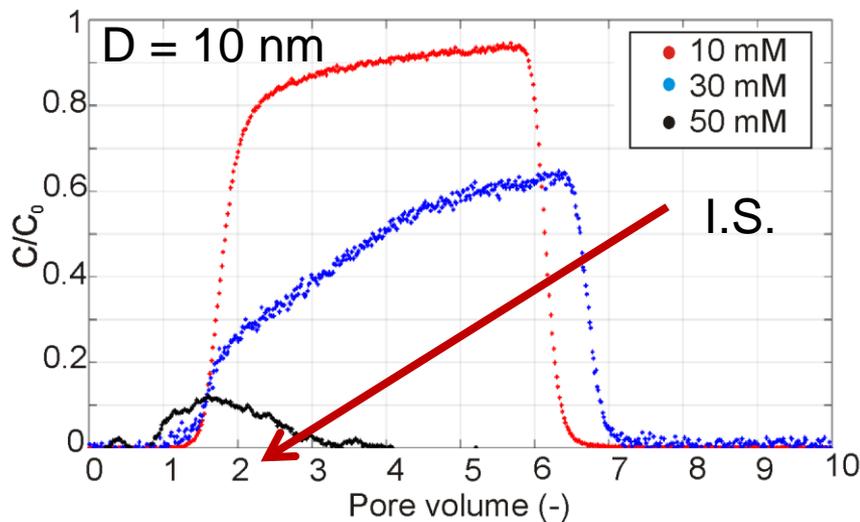
□ NP di argento

■ 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



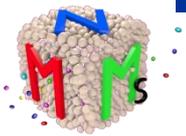
NP di argento

Prove di trasporto in colonna:



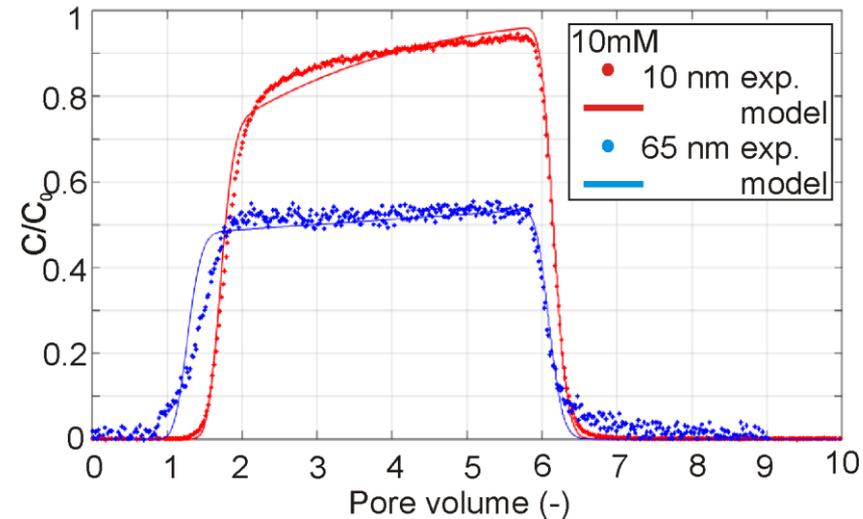
10 nm 65 nm

- 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

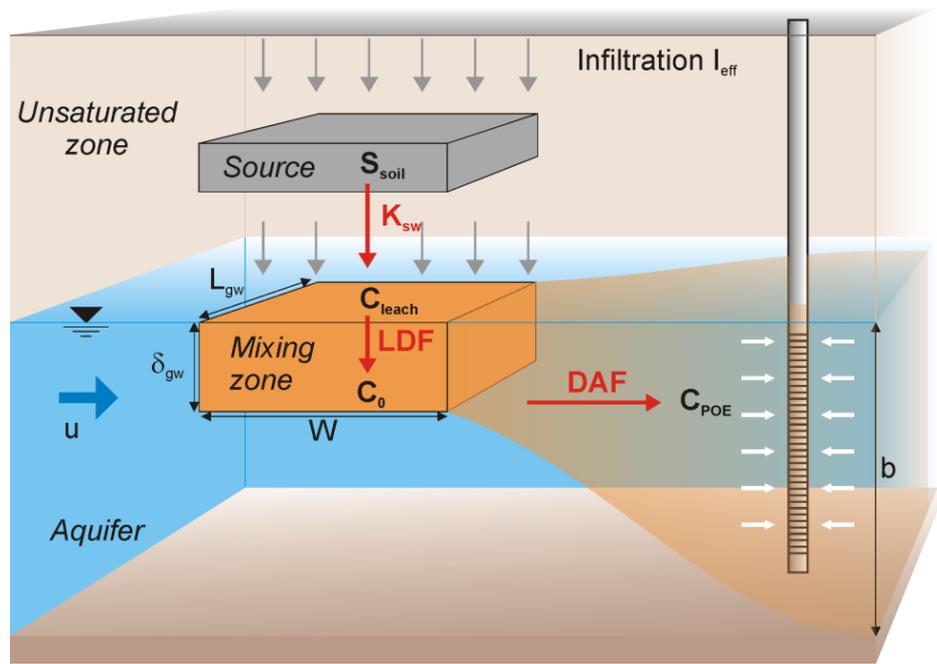
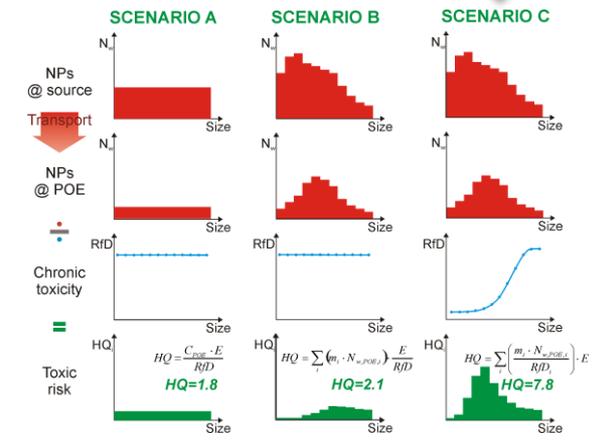


Parameter	10 nm	65 nm
Site 1		
Attachment rate k_{a1} (s^{-1})	$4.96 \cdot 10^{-8}$	$2.16 \cdot 10^{-7}$
Degradation rate $\lambda = \varepsilon \cdot k_{a1}$ (s^{-1})	$9.92 \cdot 10^{-9}$	$4.25 \cdot 10^{-8}$
Site 2		
Attachment rate k_{a2} (s^{-1})	$5.79 \cdot 10^{-4}$	$1.21 \cdot 10^{-3}$
Maximum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



□ 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}

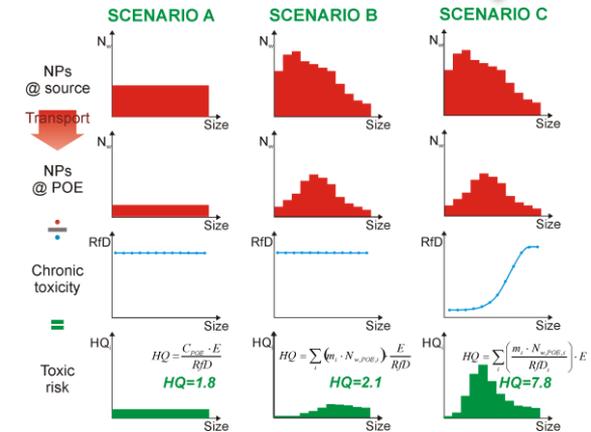




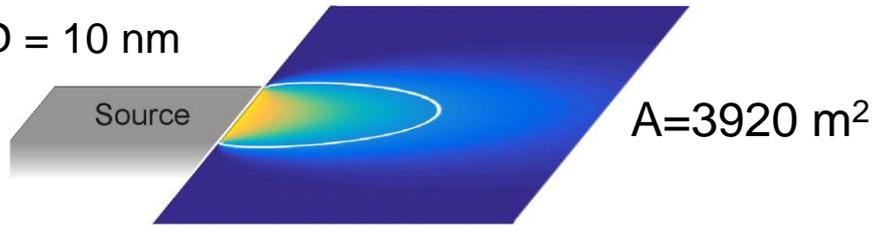
□ Rilascio da discarica, livello 2:

■ Soluzione analitica approssimata:

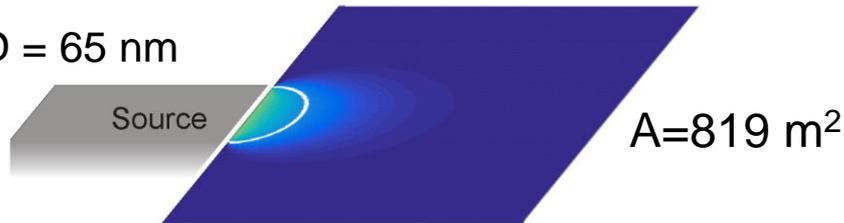
- 15 mg/l D_{10nm} , $RfD=2.3 \cdot 10^{-2}$ mg/kg/d
- 15 mg/l D_{65nm} , $RfD=3.6 \cdot 10^{-2}$ mg/kg/d
- 7.5 mg/l D_{10nm} + 7.5 mg/l D_{65nm}



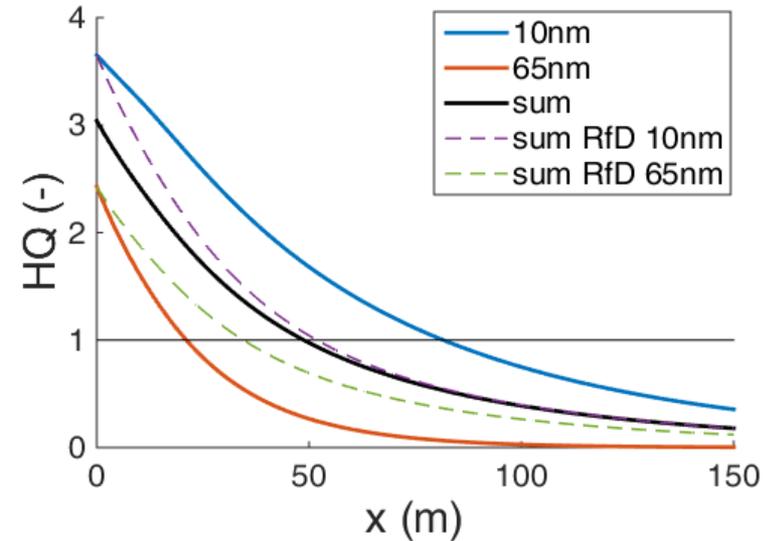
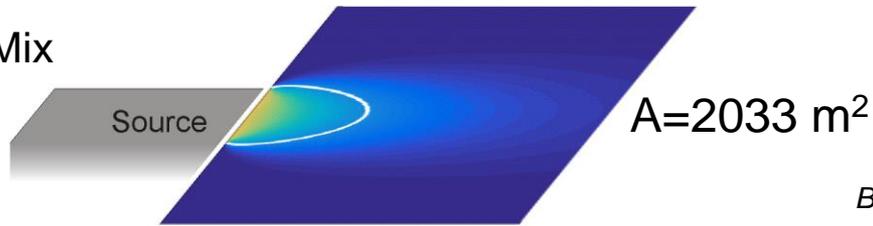
D = 10 nm



D = 65 nm



Mix

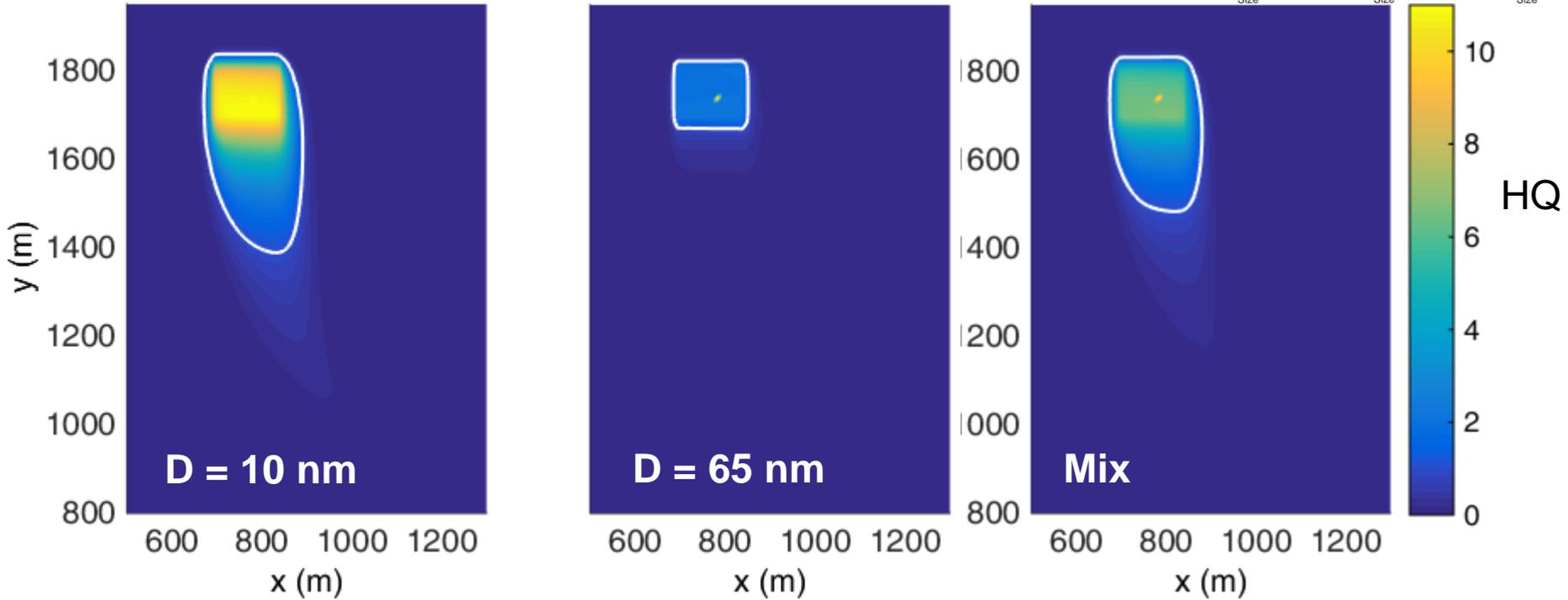
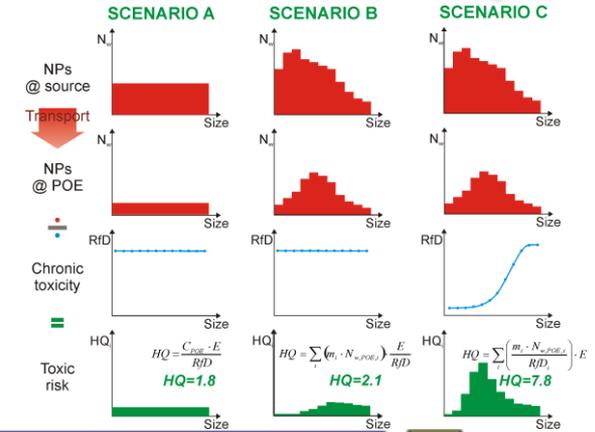
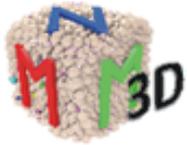




□ Rilascio da discarica, livello 3:

■ Simulazione trasporto con MNM3D:

- Equazione non approssimata per NP
- Soluzione numerica, livello 3
- Trasporto dipendente dalla dimensione delle NP



- 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 diversi da quelli dei soluti → Attachment/detachment e trasporto “size-dependent”
 - assunzioni/semplificazioni per poter applicare i modelli esistenti
 - Anche la tossicità dipende dalla dimensione delle NP
 - Parametri di tossicità (RfD, SF) ad oggi sostanzialmente non disponibili

Grazie per l'attenzione



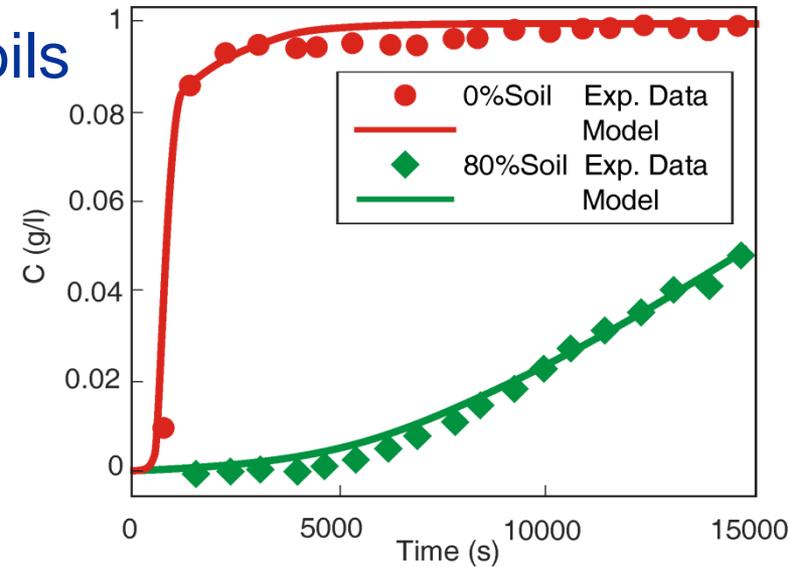
$$\frac{C_{POE}}{C_0} = \frac{1}{4} \exp\left[\left(\frac{x}{2\alpha_x}\right)\left(1 - \sqrt{1 + \frac{4\lambda\alpha_x}{v}}\right)\right] \cdot \left[\operatorname{erf}\left(\frac{y + \frac{L_w}{2}}{2\sqrt{\alpha_y x}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{y - \frac{L_w}{2}}{2\sqrt{\alpha_y x}}\right) \right] \cdot \left[\operatorname{erf}\left(\frac{z + \delta_{sw}}{2\sqrt{\alpha_z x}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{z - \delta_{sw}}{2\sqrt{\alpha_z x}}\right) \right]$$

Retention mechanism(s)		Simplifying assumptions	Definition of Domenico's parameters	Applicability of Domenico's solution	
				Transient	Steady state
1 site linear $\psi_i = 1$	Irreversible $k_{d,i} = 0$	None	$\lambda_i = \varepsilon k_{a,i}$ $R_i = 1$	Yes	Yes
	Reversible $k_{d,i} \neq 0$	$\frac{1}{K_{eq,i}} \ll \frac{x}{v}$	$\lambda_i = 0$ $R_i = 1 + \frac{k_{a,i}}{k_{d,i}}$	Yes	Yes
1 site blocking $\psi_i = 1 - \frac{N_{s,i}}{N_{s \max,i}}$	Any (reversible or irreversible)	$\frac{1}{K_{eq,i}} \ll \frac{x}{v}$	$\lambda_i = 0$ R_i n.d.	No	Yes
2 sites	Site 1: linear irrev. Site 2: linear rev.	$\frac{1}{K_{eq,i}} \ll \frac{x}{v}$	$\lambda_i = \varepsilon k_{a1,i}$ $R_i = 1 + \frac{k_{a2,i}}{k_{d2,i}}$	Yes	Yes
	Site 1: linear irrev. Site 2: blocking	$\frac{1}{K_{eq,i}} \ll \frac{x}{v}$	$\lambda_i = \varepsilon k_{a1,i}$ R_i n.d.	No	Yes
	J=1 linear rev. J=2 blocking	$\frac{1}{K_{eq,i}} \ll \frac{x}{v}$	$\lambda_i = 0$ R_i n.d.	No	Yes

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon N_{w,i}) + \frac{\partial}{\partial t} [(1 - \varepsilon) N_{s,i}] + \nabla \cdot (u N_{w,i}) - \nabla \cdot (\varepsilon D \nabla N_{w,i}) = 0 \\ \frac{\partial}{\partial t} [(1 - \varepsilon) N_{s,i}] = K_{eq,i} (N_{s,i}^* - N_{s,i}) \end{cases}$$

□ Silver NPs (16 nm) in natural soils

- Exp. data from Wang et al. 2014
- L=10 cm, 2 types of soils:
 - 100% silica sand (“0%Soil”)
 - 20% silica sand + 80% silty soil (“80%Soil”)
- Injection @ 0.25 ml/min, 100 mg/l



▪ Data fitting using MNMs 2015

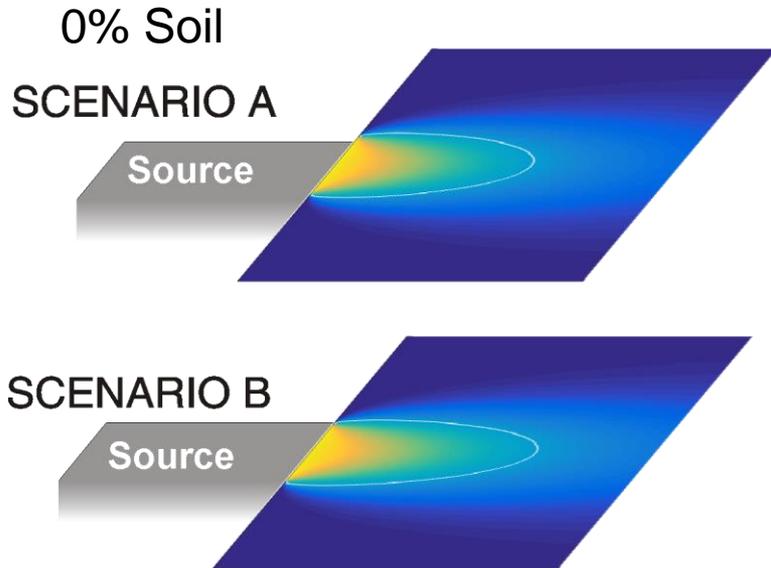
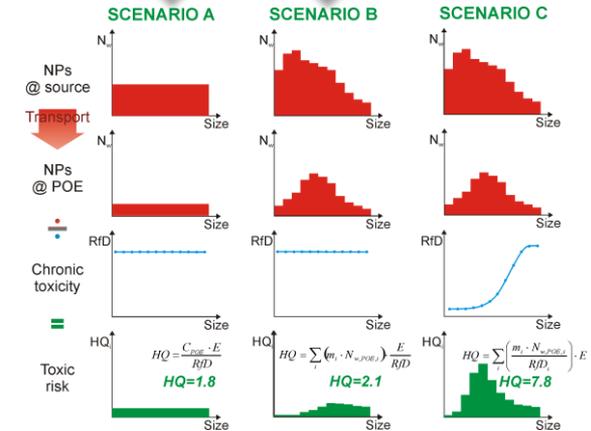
- Linear reversible att.
 - approx. as linear sorption
- Linear irreversible att.
 - approx. as 1° order degr.



Parameter	0%Soil	80%Soil
Site 1		
Attachment rate k_{a1} (s^{-1})	$1.7 \cdot 10^{-7}$	
Degradation rate $\lambda = \varepsilon \cdot k_{a1}$ (s^{-1})	$1.5 \cdot 10^{-8}$	
Site 2		
Attachment rate k_{a2} (s^{-1})	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$
Detachment rate k_{d2} (s^{-1})	$7.0 \cdot 10^{-4}$	$5.0 \cdot 10^{-4}$
Retardation coeff. $R = 1 + \frac{k_{a2}}{k_{d2}}$ (-)	1.4	21.0

□ Release from a landfill:

- Source 80x50 m; unconfined
- $b=15$ m, $n = 0.2$, $q = 2.6 \cdot 10^{-7}$ m/s
- $C_{leach} = 15$ mg/l of Silver NPs
- $RfD = 0.03$ mg/kg/d (Kim et al., 2010)



$$\frac{(A_{HQ<1})_B - (A_{HQ<1})_A}{(A_{HQ<1})_A} \cong 16\%$$

