POLITECNICO DI TORINO
Repository ISTITUZIONALE

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

Original
Estensione dell'analisi di rischio sanitario ambientale a contaminazioni di nanomateriali in sistemi acquiferi / Bianco, C., Tosco, T., Casasso, A., Marchese, F., Sethi, R.. - In: GEAM. GEOINGEGNERIA AMBIENTALE E MINERARIA. - ISSN 1121-9041. - STAMPA. - 158:3(2019), pp. 4-10.

Availability:
This version is available at: 11583/2836203 since: 2020-06-17T11:24:05Z

Publisher:
Patron Editore S.r.l.

Published
DOI:

Terms of use:

This article is made available under terms and conditions as specified in the corresponding bibliographic description in the repository

Publisher copyright

(Article begins on next page)

09 November 2026

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

Carlo Bianco*
Tiziana Tosco*
Alessandro Casasso*
Franco Marchese*
Rajandrea Sethi*

* DIATI – Politecnico di Torino, Torino, Italy

Il largo impiego dei nanomateriali in numerosi processi industriali ha sollevato particolare attenzione attorno alle questioni sanitarie connesse ad una loro potenziale diffusione in ambiente. Tuttavia, a causa della natura polidispersa dei nanomateriali, il rischio sanitario ambientale associato ad una contaminazione da nanoparticelle (NP) non può essere quantificato tramite la procedura ASTM comunemente applicata per le altre sostanze chimiche. NP di dimensione diverse sono infatti caratterizzate da differente tossicità e mobilità nei comparti ambientali.
In questo studio viene proposto un approccio per l'adattamento della procedura ASTM al caso di acquiferi contaminati da NP. Le soluzioni analitiche usate per l'analisi di rischio di Livello 2 di sostanze disciolte sono qui adattate ed estese per tenere conto dei meccanismi di trasporto propri delle NP. Vengono infine presentati due casi applicativi della procedura proposta, uno teorico ed uno sperimentale-modellistico, facendo particolare riferimento al ruolo dell'eterogeneità granulometrica delle NP nella quantificazione del rischio sanitario ambientale.
***Parole chiave**: analisi di rischio, nanomateriali, procedura ASTM modificata, trasporto di nanoparticelle, rischio dimensione-dipendente.*

***Extension of human health risk assessment procedure to nanomaterial contaminations in aquifer systems.** The large use of nanomaterials in several industrial processes drove the attention toward the potential health issues associated to their diffusion in the environment. However, since nanomaterials are characterized by a polidisperse particle size distribution, the human health risk induced by a nanoparticle (NP) contamination cannot be assessed through the ASTM procedure commonly used for chemicals. Toxicity and environmental mobility of NP are in fact typically strongly influenced by their size.*
In this study, a general approach to adapt the ASTM procedure to NP contaminated aquifers is proposed. The analytical solutions used for Tier 2 risk analysis of dissolved compounds have been adapted and extended to account for NP transport mechanisms. Two applications of the proposed procedure, one theoretical and one based on experimental-modelling results, are presented, highlighting the role of particle size heterogeneity on the assessment of human health risk.
***Keywords**: Risk assessment, nanomaterials, modified ASTM procedure, nanoparticle transport, size-dependent risk.*

1. Contaminanti emergenti: il caso dei nanomateriali

L'uso di nanoparticelle (NP) (ad esempio plastiche, ossidi di titanio, argento, grafene, ecc) in applicazioni industriali e commerciali di vario tipo è in continuo, significativo aumento da alcuni anni. Tuttavia, nonostante il grande potenziale rappresentato dai nanomateriali, il loro possibile impatto sulla salute umana e sull'ambiente è ancora in larga parte non noto, o poco studiato.

Negli ultimi anni numerosi studi hanno valutato i rischi potenziali associati al rilascio di nanomateriali in ambiente, con un'attenzione particolare all'identificazione dei percorsi di migrazione più probabili, alla stima sul lungo periodo delle concentrazioni di NP nei diversi comparti ambientali ed alla valutazione della loro tossicità ed ecotossicità (Garner e Keller, 2014). La maggior parte di questi studi, tuttavia, si focalizza su rilasci continui, da sorgenti diffuse in ambito agricolo (es. spandimento liquami e prodotti fitosanitari), commerciale (es. rilasci da tessuti e vernici) e del trattamento acque reflue (Gottschalk *et al.*, 2009; Batley *et al.*, 2013; Keller *et al.*, 2014). Al contrario, pochi studi si sono focalizzati sul rilascio da fonti puntuali (quali ad esempio rilasci da impianti industriali, o per perdite di percolato da discariche dove siano stoccati materiali contenenti NP), anche se questo risulta essere ragionevolmente lo scenario più critico in termini di tossicità.

Il calcolo del rischio tossico e cancerogeno associato al rilascio di sostanze chimiche in siti contaminati è di norma condotto seguendo approcci standardizzati, tra i quali la procedura ASTM è certamente la più applicata (ASTM, 2015). Negli anni sono state proposte delle modifiche alla procedura standard, al fine di incorporare processi e strumenti non presenti originariamente (Lemke e Bahrou, 2009; Verginelli e Baciocchi, 2013). Tuttavia solo pochi studi recenti hanno proposto modifiche per adattare i modelli di trasporto implementati nelle procedure di analisi di rischio alla simulazione di rilasci di particelle (Dale *et al.*, 2014; Praetorius *et al.*, 2014). L'adattamento della procedura ASTM ai nanomateriali presenta infatti

diversi aspetti problematici, legati da un lato alla definizione dei parametri di tossicità (reference dose RfD e slope factor SF) che ad oggi sono stati determinati sperimentalmente solo per un numero molto limitato di NP; dall'altro ai meccanismi di trasporto delle NP nei diversi comparti ambientali, che sono in parte diversi da quelli propri delle sostanze chimiche disciolte e pertanto richiedono l'uso di modelli di trasporto ad hoc. A ciò si aggiunge il fatto che sia la tossicità sia la mobilità delle particelle dipendono non solo dalla loro composizione, ma anche dalla loro dimensione (Keller *et al.*, 2014; Tiraferri *et al.*, 2017; Beryani *et al.*, 2020).

La letteratura scientifica riporta numerosissimi studi relativi alla tossicità dei nanomateriali, sia in vivo sia in vitro, ma ad oggi questi risultati sono stati utilizzati per determinare i parametri di tossicità cronica per pochissime NP (Schilling *et al.*, 2010; Shi *et al.*, 2013). Inoltre, non sono disponibili in letteratura valori di RfD e SF per particelle aventi stessa composizione ma dimensione diversa, anche se questa informazione sarebbe fondamentale per un'applicazione corretta di una procedura di calcolo del rischio sanitario ambientale. Ad oggi, in assenza di dati specifici per le NP, viene tipicamente consigliato l'uso dei parametri di tossicità della sostanza bulk corrispondente (Varner *et al.*, 2010), portando tuttavia ad una errata stima del rischio effettivo. A titolo di esempio, per NP di argento (Ag NP) di diametro medio 10 nm e 65 nm si stimano RfD (derivati dai valori di NOAEL proposti in Kim *et al.*, 2010) pari rispettivamente a 0.0236 mg/kg/d e 0.0355 mg/kg/d, quasi un ordine di grandezza superiori al valore di 0.005 mg/kg/d riportato nei database tossicologici per l'argento disciolto (a RfD maggiore corrisponde minore tossicità).

Sulla base di queste premesse, il presente lavoro propone un approccio per lo sviluppo di una procedura di analisi di rischio per siti contaminati da NP, discutendo le modifiche alle procedure e ai modelli di trasporto ad oggi disponibili per i contaminanti disciolti ed evidenziando le criticità ancora irrisolte per l'applicazione a casi reali (Tosco e Sethi, 2018). In particolare la discussione si focalizza sul ruolo fondamentale giocato dalla dimensione delle particelle, sia in termini di trasporto lungo le vie di migrazione, sia in termini di tossicità, e propone una modifica della procedura ASTM standard per tenere conto di queste peculiarità. Il lavoro si conclude con due esempi applicativi.

2. Adattamento della procedura di analisi di rischio ai nanomateriali

La procedura ASTM segue un approccio articolato su più livelli a complessità crescente, dal Livello 1 al Livello 3. Il Livello 1, basato su un confronto diretto delle concentrazioni osservate in sito con i limiti tabellari, non è sito-specifico, ed è pertanto di scarsa applicazione. Nella maggior parte dei casi l'analisi è invece condotta al Livello 2 o 3, basati rispettivamente sull'uso di modelli analitici o numerici per la simulazione del trasporto dei contaminanti lungo le diverse vie di migrazione.

L'analisi di rischio a Livello 2 e 3 prevede i seguenti step:

- Step 1: identificazione della sorgente di contaminazione e dei percorsi di migrazione nelle diverse matrici ambientali, dalla sorgente al punto di esposizione (point of exposition, POE) dei recettori potenziali.
- Step 2: simulazione del trasporto dei contaminanti lungo le diverse vie di migrazione identificate, al fine di determinare le concentrazioni dei contaminanti al POE (C_{POE}) a partire dalle concentrazioni (note) alla sorgente (C_0).
- Step 3: quantificazione dell'impatto sui recettori potenziali in termini di effetti tossici e cancerogeni.

Nei seguenti paragrafi si discutono brevemente le modifiche alla procedura ASTM standard per ciascuno step.

Step 1: identificazione dei percorsi di migrazione predominanti per il rilascio di NP

Per un sito contaminato è possibile ipotizzare tre tipologie di potenziale esposizione: al suolo contaminato, all'aria contaminata o all'acqua di falda contaminata. L'esposizione al suolo è tipica di un'esposizione diretta on-site e non necessita pertanto dell'uso di modelli di trasporto. Per quanto riguarda la migrazione in aria, in generale per i nanomateriali si prevede una precipitazione al suolo relativamente rapida; quindi anche in questo caso l'esposizione è, di norma, unicamente on-site (Keller *et al.*, 2014). Al contrario, suolo e sottosuolo costituiscono la via di migrazione principale su medio e lungo periodo. Per questo nel presente lavoro si discutono in particolare i modelli di trasporto nelle acque di falda, tralasciando i modelli di migrazione in aria. Tuttavia l'impostazione dell'approccio proposto rimane la stessa, e qualora sia necessario è possibile definire modelli di migrazione in aria in modo del tutto analogo a quanto qui discusso per il sottosuolo.

Step 2: migrazione delle NP dalla sorgente al punto di esposizione

Il trasporto di NP nel sottosuolo è controllato da meccanismi solo in parte simili a quelli caratteristici

delle sostanze disciolte. Nella procedura ASTM standard la migrazione dalla sorgente al POE avviene per stadi successivi (Sethi e Di Molfetta, 2019):

- in corrispondenza della sorgente, il contaminante passa dalla fase solida alla fase liquida (da S_{soil} a C_{leach}) e migra per infiltrazione verso la falda sottostante; il processo è quantificato dal Soil-Water Partition Factor ($K_{sw} = S_{soil}/C_{leach}$).
- Al raggiungimento della superficie piezometrica, il percolato si mescola con l'acqua di falda (da C_{leach} a C_0); il processo è quantificato dal Leachate Dilution Factor ($LDF = C_{leach}/C_0$).
- Il contaminante è trasportato in acquifero verso il punto di esposizione (da C_0 a C_{POE}); il processo è rappresentato dal Dilution Attenuation Factor ($DAF = C_0/C_{POE}$).

L'attenuazione complessiva dalla sorgente al punto di esposizione è pertanto rappresentata dal Natural Attenuation Factor NAF [L^3M^{-1}]:

$$NAF = \frac{S_{soil}}{C_{POE}} = K_{sw} \cdot LDF \cdot DAF \quad (1)$$

Per tenere conto dell'effetto dell'eterogeneità dimensionale, la popolazione di particelle può essere suddivisa in classi ed il trasporto di ciascuna classe simulato in modo indipendente. Inoltre, poiché il trasporto delle particelle dipende dalla classe e dal numero di particelle presenti per ciascuna classe, è più conveniente considerare concentrazioni in numero invece che in massa:

$$C_i = m_i N_{w,i} \quad \text{e} \quad C = \sum_i m_i N_{w,i} \quad (2a)$$

$$S_i = \frac{1-\varepsilon}{\rho_s} m_i N_{s,i} \text{ e } S = \frac{1-\varepsilon}{\rho_s} \sum_i m_i N_{s,i} \quad (2b)$$

dove $N_{w,i}$ e $N_{s,i}$ sono la concentrazione in numero delle particelle appartenenti alla i-esima classe, rispettivamente in fase liquida e in fase solida [L^{-3}], m_i è la massa della singola particella appartenente alla classe i-esima [M], ρ_s è la densità bulk del suolo [ML^{-3}], ε è la porosità [-].

Pertanto il NAF può essere calcolato per ciascuna classe i, NAF_i:

$$NAF_i = \frac{S_{soil,i}}{C_{POE,i}} = K_{sw,i} \cdot LDF_i \cdot DAF_i \quad (3)$$

Nella procedura ASTM standard il trasporto delle sostanze disciolte in falda (e di conseguenza il NAF) è quantificato mediante modelli analitici o numerici che tengono conto dei processi di advezione, dispersione, adsorbimento, degradazione e volatilizzazione (Sethi e Di Molfetta, 2019). L'equazione differenziale che governa il trasporto in falda è:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon RC) + \nabla \cdot (uC) - \\ + \nabla \cdot (\varepsilon D \nabla C) + \varepsilon \lambda C = 0 \quad (4)$$

dove u è la velocità di Darcy [LT^{-1}], D è la dispersione idrodinamica [L^2T^{-1}], λ è la cinetica di degradazione del primo ordine [T^{-1}], R è il coefficiente di ritardo dovuto all'adsorbimento. Al Livello 2, la procedura ASTM suggerisce l'uso della soluzione analitica di Domenico (1987) per il calcolo della C_{POE} a partire dalla C_0 (e quindi del NAF).

Nel caso delle particelle, degradazione e volatilizzazione sono meccanismi trascurabili, mentre è necessario tener conto dei processi di scambio dinamico tra fase liquida (acqua) e solida (suolo), risultanti in fenomeni di adesione (attachment) e distacco (detachment) (Kretzschmar *et al.*, 1999; Bianco *et al.*, 2017). Per la classe i-esima, l'Eq. 4 diventa:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon N_{w,i}) + \frac{\partial}{\partial t}\left[(1-\varepsilon) N_{s,i}\right] + \\ + \nabla \cdot (u N_{w,i}) - \nabla \cdot (\varepsilon D \nabla N_{w,i}) = 0 \quad (5)$$

Il secondo termine rappresenta le interazioni con il mezzo poroso e può essere scritto come:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[(1-\varepsilon) N_{s,i}\right] = \\ = \varepsilon k_{a,i} \psi_i N_{w,i} - k_{d,i} (1-\varepsilon) N_{s,i} \quad (6)$$

dove $k_{a,i}$ e $k_{d,i}$ sono rispettivamente la cinetica di attachment e detachment [T^{-1}] per la classe i-esima e ψ è una funzione dipendente dal tipo di interazione con la matrice solida (attachment lineare, blocking, ripening, straining...). Tutti e tre i parametri dipendono dalla dimensione delle particelle e sono quindi variabili da classe a classe.

Non esiste una soluzione analitica alle Eq. 5-6 analoga alla soluzione di Domenico. Per domini generici 3D è necessario ricorrere a soluzioni numeriche, es. MNM3D (Bianco *et al.*, 2016), che però non sono adatte a una procedura di analisi di rischio a Livello 2. In quest'ultimo caso, gli autori del presente lavoro hanno proposto una semplificazione che consente l'uso della soluzione di Domenico anche per la simulazione del trasporto di NP in falda per i casi in cui le Eq. 5-6 sono riconducibili alla Eq. 4. Si rimanda a Tosco e Sethi (2018) per i dettagli sul procedimento di semplificazione delle equazioni e di calcolo dei parametri R e λ.

Step 3: calcolo *del rischio*

La procedura standard ASTM quantifica il rischio associato all'esposizione cronica ad un contaminante o, come in questo caso, a nanomateriali per mezzo di due indici, l'Hazard Quotient HQ (effetti tossici) e l'Incremental Lifetime Cancer Risk ILCR (effetti cancerogeni) (ASTM, 2015). Analogamente ai parametri relativi al trasporto delle NP in falda, il calcolo degli indici di tossicità deve essere adattato per tener conto della distribuzione dimensionale delle particelle al POE:

$$HQ = \sum_i \left(\frac{C_{POE,i}}{RfD_i} \right) \cdot E = \\ = \sum_i \left(\frac{m_i \cdot N_{w,POE,i}}{RfD_i} \right) \cdot E \quad (7)$$

$$ILCR = \sum_i \left(C_{POE,i} \cdot SF_i \right) \cdot E = \\ = \sum_i \left(m_i \cdot N_{w,POE,i} \cdot SF_i \right) \cdot E \quad (8)$$

dove E è il tasso di esposizione (quantitativo medio di acqua ingerita quotidianamente per unità di peso corporeo) [$L^3M^{-1}T^{-1}$], SF_i e RfD_i sono parametri di tossicità dipendenti dalla granulometria.

3. Esempio applicativo 1: confronto di casi teorici

In Figura 1 si riporta un confronto tra diversi scenari di calcolo degli effetti tossici di NP rilasciate in un sito contaminato. La popolazione di NP è stata suddivisa in 11 classi dimensionali. Ciascuno scenario corrisponde ad un diverso grado di approssimazione nel calcolo del rischio. Lo Scenario A corrisponde all'applicazione della procedura ASTM standard: il modello di trasporto descrive come la concentrazione di NP decresca dalla sorgente al POE senza tenere conto dell'influenza della dimensione delle particelle sul trasporto delle singole classi. HQ è calcolato usando l'Eq. 8 utilizzando un valore unico di RfD. Di conseguenza il trasporto e la tossicità di ciascuna classe sono del tutto equivalenti e la suddivisione in classi risulta ininfluente ai fini del calcolo del rischio. Lo Scenario B considera invece l'influenza della dimensione delle particelle sul trasporto: alla sorgente è rilasciata la stessa massa di particelle dello Scenario A, ma si considera una distribuzione dimensionale eterogenea (popolazione di particelle composta da più classi di taglia dimensionale D_i diversa); dal momento che il trasporto delle particelle in falda dipende dalla dimensione delle NP stesse, al POE la distribuzione dimensionale delle particelle è sensibilmente mutata, sia in termini di massa totale sia in termini di distribuzione dimensionale. Per quanto riguarda la tossicità, si considera anche in questo caso un valore di RfD costante per tutte le particelle; tale scenario corrisponde alla possibile applicazione odierna dell'analisi di rischio modificata per le NP: benché sia possibile implementare modelli di trasporto adattati alla simulazione di nanomateriali, per la maggior parte di essi non sono ad oggi disponibili valori di RfD e SL che dipendono dalla taglia dimensionale delle NP. I risultati della simulazione qui riportata per lo Scenario B mostrano tuttavia che, anche in questo scenario semplificato, il valore di HQ risultante è sensibilmente superiore al risultato ottenuto per lo Scenario A, essendo rispettivamente pari a 2.1 e 1.8. Lo Scenario C, infine, è analogo allo Scenario B ma considera anche la dipendenza di RfD dalla granulometria (tossicità maggiore per particelle più piccole); l'uso di parametri di tossicità diversi al variare della taglia delle particelle porta ad ottenere un valore finale di HQ pari a 7.8, sensibilmente più elevato rispetto agli scenari A e B, il che evidenzia ulteriormente la necessità di avere a disposizione valori di RfD e SF specifici per i nanomateriali, determinati per diverse taglie dimensionali.

4. Esempio applicativo 2: simulazione di rilascio di nanoparticelle di argento da discarica

L'esempio 2 è relativo alla quantificazione del rischio sanitario ambientale associato ad un ipotetico rilascio in falda di NP da una

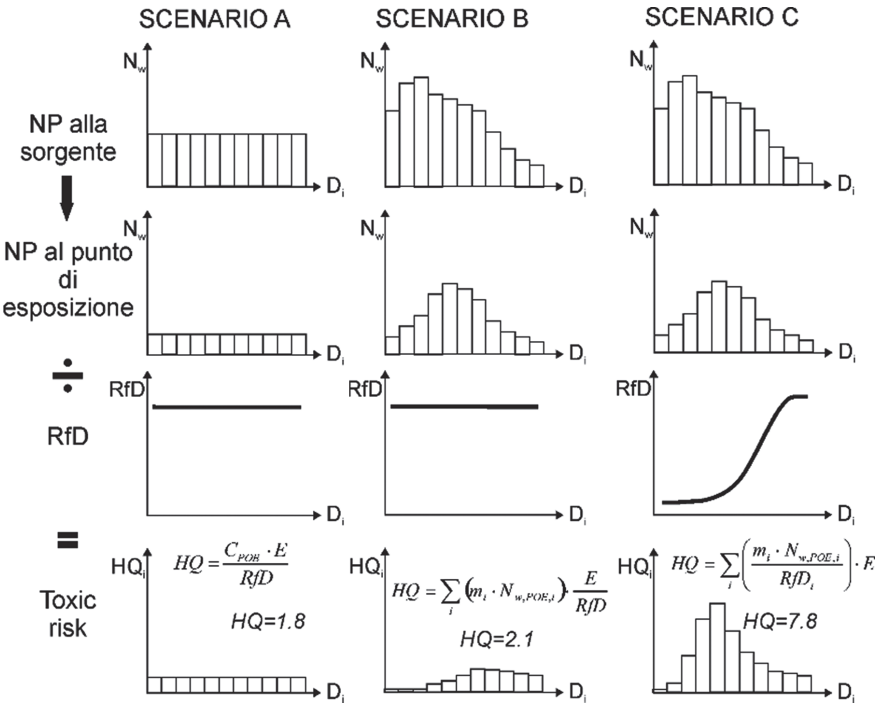

Fig. 1. Confronto tra tre scenari di applicazione dell'analisi di rischio a un rilascio di NP. Scenario A: l'analisi di rischio non considera l'influenza della dimensione delle NP; Scenario B: si considerano gli effetti della dimensione sul trasporto; Scenario C: effetti su trasporto e tossicità.
Comparison among three scenarios of application of the risk analysis procedure to a release of NP. Scenario A: the influence of NP size is not taken into account; Scenario B: the effect of size on transport in groundwater is considered; Scenario C: influence on bot transport and toxicity is considered.

discarica per rifiuti industriali (fig. 3). All'interno del corpo discarica è stata individuata una sezione perdente di dimensioni 80x50 m. La caratterizzazione chimico-fisica del percolato ha evidenziato la presenza di NP di argento (Ag NP), raggruppabili in due principali classi granulometriche di dimensioni medie pari a 10 e 65 nm. Il flusso di percolato è intercettato da un sistema acquifero avente conducibilità idraulica pari a $1.5 \cdot 10^{-4}$ m/s, gradiente 0.001, porosità efficace 0.2 e spessore saturo 15 m. La direzione di flusso prevalente è NE-SO. 150 m a valle della discarica si trova un corpo idrico superficiale indentificato come recettore sensibile ai fini dell'analisi di rischio.

I valori di RfD corrispondenti alle due classi di particelle (10 nm e 65 nm), pari rispettivamente a 0.0236 mg/kg/d e 0.0355 mg/kg/d, sono stati derivati da valori di NOAEL di letteratura, (Kim *et al.*, 2010; Windler *et al.*, 2013; Hadrup e Lam, 2014).

Dal punto di vista della migrazione in falda, i parametri di trasporto delle particelle sono stati determinati sperimentalmente tramite prove di trasporto in colonna. Le Ag NP sono state sintetizzate in laboratorio come descritto in Gallo *et al.* (2019) e stabilizzate con citrato di sodio secondo la procedura di Agnihotri *et al.* (2014). Sono stati ottenuti due stock di particelle, di dimensione rispettivamente pari a 10 nm e 65 nm. Le particelle sono state disperse in acqua contenente NaCl 10 mM e iniettate in colonne di diametro 16 mm, lunghezza 11.5 mm, riempite di sabbia silicea (d_{50} = 0.65 mm), a una portata specifica di $9.1 \cdot 10^{-5}$ m/s e concentrazione 10 mg/l. Le curve di breakthrough ottenute sono riportate in Figura 2 e evidenziano come la dimensione delle particelle abbia un'influenza significativa sul trasporto: particelle più piccole interagiscono meno con il mezzo poroso e sono quindi trasportate più facilmente, dando luogo quindi a concentrazioni sensibilmente più elevate in uscita dalla colonna.

Le curve sperimentali sono state fittate utilizzando il software MNMs (www-polito.it/groundwater/software), ipotizzando un doppio meccanismo di interazione tra le particelle ed il mezzo poroso (sito 1: attachment lineare irreversibile, sito 2: blocking irreversibile). Si rimanda a precedenti lavori (Tosco *et al.*, 2009; Tosco e Sethi, 2010; Bianco *et al.*, 2016) per una descrizione più dettagliata dei meccanismi. Sono stati quindi ottenuti due set di parametri (tab. 1), uno per ciascuno stock di particelle (10 nm e 65 nm).

L'analisi di rischio è stata condotta a Livello 2 utilizzando la soluzione di Domenico per l'Eq. 4 approssimata per le NP. Seguendo l'approccio proposto in Tosco e Sethi (2018), il sito 1 è stato approssimato con una degradazione del primo ordine, calcolando il parametro λ a partire dal coefficiente di attachment. Per il sito 2 (blocking irreversibile) non è invece possibile

Tab. 1. Parametri di deposizione/rilascio e corrispondenti parametri R e λ per Ag NP in sabbia silicea.
Attachment/detachment parameters and corresponding R and λ for Ag Np in silica sand.

Parametro	10 nm	65 nm
Sito 1		
Coefficiente di attachement $k_{a,1}$ (s^{-1})	$5.0 \cdot 10^{-8}$	$2.2 \cdot 10^{-7}$
Cinetica di degradazione $\lambda = \varepsilon \cdot k_{a,1}$ (s^{-1})	$9.9 \cdot 10^{-9}$	$4.3 \cdot 10^{-8}$
Sito 2		
Coefficiente di attachement $k_{a,2}$ (s^{-1})	$5.8 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$
Concentrazione solida massima $s_{max,2}$ (-)	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$5.0 \cdot 10^{-5}$
Coefficiente di ritardo (-)	f(N)	f(N)

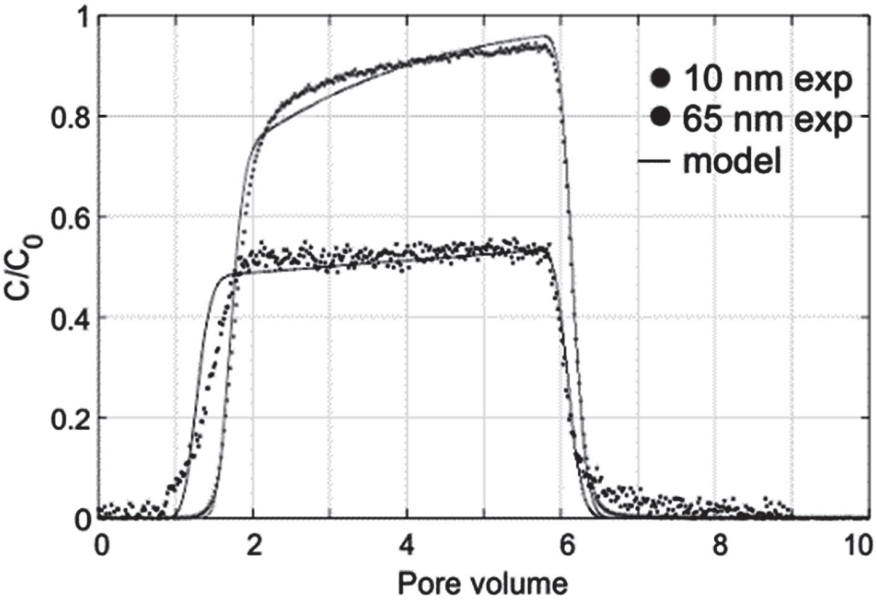

Fig. 2. Curve di breakthrough per Ag NP con diametro 10 nm e 65 nm disperse in NaCl 10 mM. I punti rappresentano i dati sperimentali, le linee la curva di breakthrough simulata con MNMs.
Breakthrough curve for Ag NPs with diameter of 10 nm and 65 nm dispersed in NaCl 10 mM. Experimental data are reported as points, lines indicate breakthrough curves simulated with MNMs.

calcolare un coefficiente di ritardo R univoco, in quanto questo è funzione della concentrazione di particelle in sospensione. La procedura di analisi di rischio prevede tuttavia che, a favore di sicurezza, la soluzione di Domenico sia applicata in stato stazionario. Il coefficiente di ritardo R diventa pertanto ininfluente ai fini del calcolo del rischio e può essere imposto uguale a 1.

I parametri ottenuti dal fitting sono stati quindi utilizzati per il calcolo del rischio tossico associato al rilascio di Ag NP da una discarica in tre condizioni diverse:

- Caso 1: rilascio di 15 mg/l di Ag NP 10 nm (Scenario A);
- Caso 2: rilascio di 15 mg/l di Ag NP 65 nm (Scenario B);
- Caso 3: rilascio di un mix di 7.5 mg/l di Ag NP 10 nm e 7.5 mg/l di Ag NP 65 nm (Scenario C, 2 classi dimensionali).

Dai risultati riportati in Figura 3 si osserva che, in entrambi i casi, la dimensione delle particelle influenza significativamente il risultato. Le particelle più piccole sono più mobili (v. test in colonna) e raggiungono quindi distanze maggiori dalla sorgente. Essendo inoltre caratterizzate da una RfD minore, mostrano anche una maggiore tossicità, il che suggerisce come, per il caso specifico delle Ag NP ma più in generale per la maggior parte dei materiali, siano le NP di dimensioni più ridotte a controllare la tossicità complessiva dei nanomateriali rilasciati, a parità di altri fattori. Questo effetto sarebbe del tutto ignorato nell'analisi di rischio se si assumesse come rappresentativo delle NP il solo diametro medio, portando quindi a una sottostima del rischio tossico associato al rilascio.

5. Conclusioni

Il presente lavoro propone un approccio per adattare la procedura ASTM per l'analisi di rischio sanitario ambientale a siti contaminati da NP. Anche se il trasporto di NP in falda è governato da fenomeni diversi da quelli propri delle sostanze disciolte, è possibile adattare le equazioni in modo tale da utilizzare, sotto alcune condizioni e modifiche, gli strumenti propri della procedura ASTM standard. L'elemento peculiare è rappresentato dalle dimensioni delle particelle, che, a parità di altri parametri, ne influenza in modo significativo sia la mobilità in ambiente sia la tossicità. I casi teorici presentati indicano come trascurare l'effetto dimensionale possa portare ad una potenziale sottostima dell'indice di rischio, che negli scenari simulati passa da un valore di 1.8 per il caso A (ASTM standard) a 7.8 per lo scenario C (mobilità e tossicità funzione della distribuzione granulometrica delle NP). Il secondo caso studio, relativo ad un ipotetico rilascio di AgNP da una discarica, conferma la rilevanza dell'eterogeneità granulometrica delle NP nella valutazione del rischio sanitario ambientale. Dati sperimentali e modellistici mostrano infatti come, nel caso specifico dell'argento, la tossicità complessiva del plume contaminante sia controllata dalle NP di dimensioni inferiori, poiché caratterizzate da maggiore mobilità in falda e maggiore tossicità. Un'importanza analoga può essere evidenziata anche per altri parametri (forma delle particelle, rivestimenti superficiali ecc.) che non sono stati discussi nel presente lavoro. L'aspetto più critico riguarda tuttavia gli indicatori di tossicità: al momento sono disponibili pochissimi studi sistematici sull'influenza di dimensioni, forma ecc della NP su effetti tossici e cancerogeni cronici, che consentano la determina-

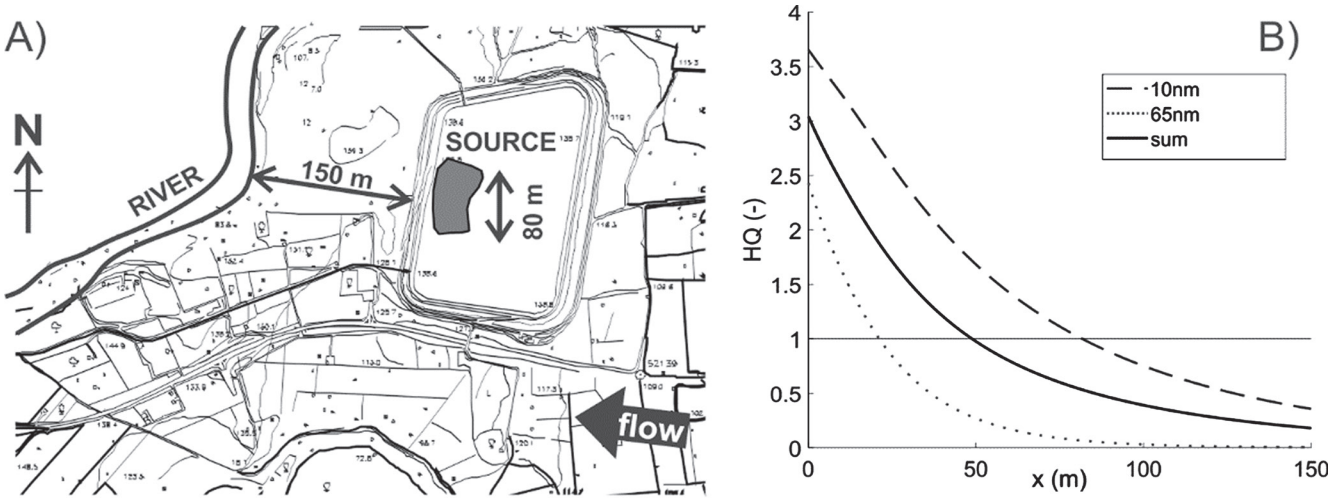

Fig. 3. A) Mappa della discarica e identificazione della sorgente del rilascio di NP; B) HQ lungo l'asse del plume in condizioni stazionarie calcolato con analisi a Livello 2 (soluzione di Domenico) per il Caso 1 (10 nm), 2 (65 nm) e 3 (sum).
A) Map of the landfill and source of the nanoparticle release; B) HQ along the axis of the plume in steady state conditions calculated with a Tier 2 risk analysis (Domenico's solution) for Case 1 (10 nm), Case 2 (65 nm) and Case 3 (sum).

zione di RfD o SF. Questo aspetto rappresenta sicuramente la sfida principale per una corretta applicazione dell'analisi di rischio a siti contaminati da nanomateriali.

References

Agnihotri, S., S. Mukherji e S. Mukherji, 2014. *Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5-100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy*. RSC Advances. Vol 4(8). pp. 3974-3983.

ASTM, 2015, Standard Guide for Risk-Based Corrective Action - ASTM-E2081-00.

Batley, G. E., J. K. Kirby e M. J. McLaughlin, 2013. *Fate and risks of nanomaterials in aquatic and terrestrial environments*. Accounts of Chemical Research. Vol 46(3). pp. 854-862.

Beryani, A., M. R. Alavi Moghaddam, T. Tosco, C. Bianco, S. M. Hosseini, E. Kowsari e R. Sethi, 2020. *Key factors affecting graphene oxide transport in saturated porous media*. Science of the Total Environment. Vol 698.

Bianco, C., J. E. Patiño Higuita, T. Tosco, A. Tiraferri e R. Sethi, 2017. *Controlled Deposition of Particles in Porous Media for Effective Aquifer Nanoremediation*. Scientific Reports. Vol 7(1).

Bianco, C., T. Tosco e R. Sethi, 2016. *A 3-dimensional micro- and nanoparticle transport and filtration model (MNM3D) applied to the migration of carbon-based nanomaterials in porous media*. Journal of Contaminant Hydrology. Vol 193. pp. 10-20.

Dale, A. L., G. V. Lowry e E. Casman, 2014. *Much ado about [small alpha]: Reframing the debate over appropriate fate descriptors in nanoparticle environmental risk modeling*. Environmental Science: Nano.

Gallo, A., C. Bianco, T. Tosco, A. Tiraferri e R. Sethi, 2019. *Synthesis of eco-compatible bimetallic silver/iron nanoparticles for water remediation and reactivity assessment on bromophenol blue*. Journal of Cleaner Production. Vol 211. pp. 1367-1374.

Garner, K. L. e A. A. Keller, 2014. *Emerging patterns for engineered nanomaterials in the environment: A review of fate and toxicity studies*. Journal of Nanoparticle Research. Vol 16(8).

Gottschalk, F., T. Sonderer, R. W. Scholz e B. Nowack, 2009. *Modeled Environmental Concentrations of Engineered Nanomaterials (TiO2, ZnO, Ag, CNT, Fullerenes) for Different Regions*. Environmental Science & Technology. Vol 43(24). pp. 9216-9222.

Hadrup, N. e H. R. Lam, 2014. *Oral toxicity of silver ions, silver nanoparticles and colloidal silver - A review*. Regulatory Toxicology and Pharmacology. Vol 68(1). pp. 1-7.

Keller, A. A., W. Vosti, H. Wang e A. Lazareva, 2014. *Release of engineered nanomaterials from personal care products throughout their life cycle*. Journal of Nanoparticle Research. Vol 16(7).

Kim, Y., M. Song, J. Park, K. Song, H. Ryu, Y. Chung, H. Chang, J. Lee, K. Oh, B. Kelman, I. Hwang e I. Yu, 2010. *Subchronic oral toxicity of silver nanoparticles*. Particle and Fibre Toxicology. Vol 7(1). pp. 20.

Kretzschmar, R., M. Borkovec, D. Grolimund e M. Elimelech, 1999. *Mobile subsurface colloids and their role in contaminant transport*. Advances in Agronomy, Vol 66. Vol 66. pp. 121-193.

Lemke, L. D. e A. S. Bahrou, 2009. *Partitioned multiobjective risk modeling of carcinogenic compounds in groundwater*. Stochastic Environmental Research and Risk Assessment. Vol 23(1). pp. 27-39.

Praetorius, A., N. Tufenkji, K.-U. Goss, M. Scheringer, F. von der Kammer e M. Elimelech, 2014. *The road to nowhere: equilibrium partition coefficients for nanoparticles*. Environmental Science: Nano. Vol 1(4). pp. 317-323.

Schilling, K., B. Bradford, D. Castelli, E. Dufour, J. F. Nash, W. Pape, S. Schulte, I. Tooley, J. van den Bosch e F. Schellauf, 2010. *Human safety review of "nano" titanium dioxide and zinc oxide*. Photochemical & Photobiological Sciences. Vol 9(4). pp. 495-509.

Sethi, R. e A. Di Molfetta, 2019, Groundwater Engineering. A Technical Approach to Hydrogeology, Contaminant Transport and Groundwater Remediation. Springer Tracts in Civil Engineering.

Sethi, R. e A. Di Molfetta, 2019, Human Health Risk Assessment. Springer Tracts in Civil Engineering: 301-329.

Shi, H., R. Magaye, V. Castranova e J. Zhao, 2013. *Titanium dioxide nanoparticles: a review of current toxicological data*. Particle and Fibre Toxicology. Vol 10(1). pp. 15.

Tiraferri, A., L. A. Saldarriaga Hernandez, C. Bianco, T. Tosco e R. Sethi, 2017. *Colloidal behavior of goethite nanoparticles modified with humic acid and implications for aquifer reclamation*. Journal of Nanoparticle Research. Vol 19(3).

Tosco, T. e R. Sethi, 2010. *Transport of non-newtonian suspensions of highly concentrated micro- and nanoscale iron particles in porous media: A modeling approach*. Environmental Science and Technology. Vol 44(23). pp. 9062-9068.

Tosco, T. e R. Sethi, 2018. *Human health risk assessment for nanoparticle-contaminated aquifer systems*. Environmental Pollution. Vol 239. pp. 242-252.

Tosco, T., A. Tiraferri e R. Sethi, 2009. *Ionic Strength Dependent Transport of Microparticles in Saturated Porous Media: Modeling Mobilization and Immobilization Phenomena under Transient Chemical Conditions*. Environmental Science & Technology. Vol 43(12). pp. 4425-4431.

Varner, K. E., A. El-Badawy, D. Feldhake e R. Venkatapathy, 2010, State-Of-The-Science Review: Everything NanoSilver and More. Washington, DC.

Verginelli, I. e R. Baciocchi, 2013. *Role of natural attenuation in modeling the leaching of contaminants in the risk analysis framework*. Journal of Environmental Management. Vol 114(0). pp. 395-403.

Windler, L., M. Height e B. Nowack, 2013. *Comparative evaluation of antimicrobials for textile applications*. Environment International. Vol 53(0). pp. 62-73.