J. Korean Soc. Environ. Eng., 37(4), 218~227, 2015
Original Paper
http://dx.doi.org/10.4491/KSEE.2015.37.4.218
ISSN 1225-5025, e-ISSN 2383-7810

은나노물질을 포함한 수질시료의 보관조건

Preservation Conditions of Aqueous Samples Containing silver Nanomaterials

강문희 · 박 솔 · 이상우 · 김현아* · 이병태*,† · 엄익춘** · 김순오††
Mun Hee Kang · Sol Park · Sang-Woo Lee · Hyun-A Kim*
Byung-Tae Lee*,† · Ig-chun Eom** · Soon-Oh Kim††

경상대학교 지질과학과 및 기초과학연구소
*광주과학기술원 환경공학부 · **국립환경과학원 환경건강부 위해성평가연구과
Department of Geology and Research Institute of Natural Science, Gyeongsang National University
**School of Environmental Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology*
***Division of Risk Assessment, Department of Environmental Health Research, National Institute of Environmental Research*

(Received March 11, 2015; Revised April 7, 2015; Accepted April 23, 2015)

Abstract : A prerequisite for precise quantification of nanomaterials contained in environmental samples is to prepare suitable preservation conditions of samples. This study was initiated to suggest preservation conditions of aqueous samples for analyses of metal nanomaterials. Variation in the size of silver nanomaterial (cit-AgNP) was observed according to change in various conditions, such as pH, electrolyte concentration, temperature, nanomaterial concentration, and time. Aggregation of AgNP was characterized for each environmental condition, and finally proper preservation conditions of samples were proposed based on experimental results on AgNP aggregation. In addition, the preservation period of sample was computed by the doublet time of AgNP. The results indicate that the aggregation rate of cit-AgNP was close to 0 at the conditions of pH of ≥ 7, electrolyte ($Ca(NO_3)_2$) concentration of ≤ 3 mM, temperature of 4℃, and cit-AgNP concentration of ≤ 2 mg/L. Furthermore, the experimental results on doublet time of cit-AgNP suggest that maximum preservation period was evaluated to be 15.79~17.53 days when the concentration of 100 nm cit-AgNP is assumed to be 1 μg/L which is considered as an environmentally-relevant concentration of engineered nanomaterials. Our results suggest that samples should be preserved at 4℃ and analyzed within 2 weeks.
Key Words : *Aqueous Sample, Preservation Condition, Metal Nanomaterial, Citrate Coated Silver Nanomaterial, Aggregation Characteristics, Doublet Time*

요약 : 나노기술의 이용도가 높아지면서 나노물질 유출로 인한 환경오염 문제가 제기되고 있다. 수질시료 내 나노물질의 분석을 위해서는 시료의 교란을 최소화할 수 있는 보관조건 마련이 선결 요건이지만, 아직까지 적합한 보관조건이 제시되고 있지 않다. 이에 본 연구는 citrate로 코팅된 은 나노물질(cit-AgNP)을 대상으로 금속나노물질을 함유한 수질시료의 보관조건을 제시하고자 수행되었다. 이를 위해 시간분해 동적산란법(time-resolved dynamic light scattering)을 이용하여 pH, 배경용액의 농도, 온도, 나노물질의 농도 등과 같은 환경적인 조건과 시간에 따른 cit-AgNP의 크기 변화를 관찰하였다. 실험을 통한 각 환경조건별 AgNP의 응집특성을 해석하고 이러한 결과를 바탕으로 시료의 보관조건을 제시하였다. 그리고 AgNP의 입자농도와 응집속도의 선형적 관계로부터 구한 doublet time을 이용하여 시료의 보관기간을 산정하였다. 실험결과, pH는 7 이상, 배경용액($Ca(NO_3)_2$)의 농도는 3 mM 이하, 온도는 냉장(4℃) 상태, 그리고 cit-AgNP의 농도는 2 mg/L 이하에서 응집속도가 0에 가까운 값을 나타내었다. 또한 수질시료 내 존재하는 100 nm cit-AgNP의 농도를 환경에 존재할 수 있는 낮은 수준인 1 μg/L로 가정한 후 doublet time를 구한 결과, 가능한 시료의 보관기간은 15.79~17.53일 정도인 것으로 조사되었다. 하지만 pH와 배경용액의 농도 조절은 시료의 변질과 교란이 우려되기 때문에 보관조건으로 일반화하여 제시하는 것은 적절하지 않고, 나노물질 자체의 농도를 조절하는 것은 수질시료 내 나노물질의 농도 등의 분석을 위한 시료의 보관조건으로 바람직하지 않다. 그러므로 본 연구의 결과로부터 일반화하여 제시할 수 있는 보관조건은 냉장(4℃) 상태에서 2주일 정도인 것으로 판단된다.
주제어 : 수질시료, 보관조건, 금속나노물질, citrate로 코팅된 은 나노물질, 응집특성, 더블릿 시간

1. 서 론

최근 나노기술(nanotechnology)이 전기, 전자, 통신, 반도체, 자동차, 개인 소비재(의류, 화장품, 선크림), 유아용품(완구류, 유아복), 식품, 운동기구 등 산업 전 분야에 광범위하게 활용됨으로써 나노물질(nanomaterials)의 연간 사용량이 기하급수적으로 증가하고 있는 추세이다.[1] 나노물질은 금속 및 무기산화물, 탄소계, 고분자 등 기타 나노물질로 분류할 수 있는데 본 연구에서는 금속나노물질을 대상으로 하였다. 주로 많이 사용되는 금속나노물질들 중 은 나노물질(silver nanoparticle, AgNP)은 입자표면에서 방출되는 이온의 항균작용이 뛰어난 것으로 알려져 있어, 가전제품, 섬유, 유아용품까지 멸균제, 탈취제로 다양한 분야에서 다량 사용되고 있다.[2~6] 이에 AgNP을 함유한 제품들의 세척수에서 은

† Corresponding author E-mail: btlee@gist.ac.kr Tel: 062-715-3315 Fax: 062-715-3314
†† Corresponding author E-mail: sokim@gnu.ac.kr Tel: 055-772-1477 Fax: 055-772-1479

나노입자 및 은 이온이 발견되고,[7] 하천수 내 서식하고 있는 어류의 아가미세포에 AgNP이 흡착된다.[8,9] 그리고 생활하수의 슬러지에서 AgNP이 다량 발견되는[10,11] 등 환경 내로 노출되어 환경오염의 문제가 지속적으로 제기되고 있다.[12~14]

AgNP은 비표면적이 크고 반응성이 뛰어나며 자연수 내에서 쉽게 침강되지 않고 부유 상태로 존재하여 생태계에 피해를 초래할 수 있는 잠재적인 위험성을 지니고 있기 때문에 AgNP의 독성 및 거동특성 연구들의 관심도가 높아지고 있다.[2,5,15,16] 이에 Badawy 등[17]은 pH, 이온세기(ionic strength), 전해질용액 종류 등과 같은 환경의 다양한 조건에 따라 AgNP의 표면 전하와 응집을 평가하였고, Piccapietra 등[18]은 AgNP의 생물학적 이용도 및 거동특성의 중요한 정보를 얻기 위해 AgNP을 탄산염으로 코팅하여 pH, 이온세기, 휴믹산(humic acid)의 영향조사를 하였다. 그리고 Levard 등[19]은 자연수 내 AgNP이 쉽게 변형될 수 있는 형태들에 대한 물리화학적인 안정성과 독성을 조사하였다. 이외 다양한 금속나노물질을 대상으로 독성 및 거동특성 연구들이 활발히 진행되고 있다.[20~29]

수질시료 내 AgNP의 분석에 이용되는 기술은 투사전자현미경(transmission electron microscopy, TEM)기술, 유도결합플라즈마질량분석(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)기술, 동적산란(dynamic light scattering, DLS) 기술 등이 있다. TEM은 AgNP의 투영 면적을 얻을 수 있고 입자의 형태와 대칭비율, 그리고 구형으로 가정 시 입자의 직경 등을 구할 수 있다.[17,30] ICP-MS는 실시간 분석모드 사용 시 입자의 mass를 바탕으로 크기와 입도분포 등을 구할 수 있다.[2,31,32] 그리고 DLS는 용액 상에서 브라운 운동을 하는 입자에 빛을 조사하여 산란된 빛의 세기를 기준으로 입자의 크기를 구할 수 있다. 산출된 크기는 수화직경(hydrodynamic diameter, D_h)을 나타내므로 용액상의 수화학적 요인에 의해 영향을 받을 수 있다.[33,34] 이 중 DLS는 AgNP의 입자크기 분석에 가장 많이 사용되고 있어 환경조건별 거동관련 연구에 중요하다.[5,6,22,23,27~29]

위 분석기술들을 이용한 선행연구는 인위적인 AgNP로 거동특성을 파악하였다. AgNP의 거동특성 중 응집은 용존이온의 농도, 보관온도, pH, 광반응 여부, 체류 기간 등에 따라서 빠르게 변화하기 때문에 수질시료 내 AgNP를 분석하기 위해서는 시료를 원상태 그대로 보관하는 것이 중요하다.[5,6,15,17,18,25~30] 그리고 분석하기 전 응집에 영향을 주는 인자를 제어한 후 일정시간 내에 분석해야 AgNP의 농도, 크기 등의 물질 정보를 정확하게 파악할 수 있다. 하지만 AgNP을 함유한 수질시료의 표준화된 보관조건이 아직까지 명확하게 제시되고 있지 않고 있다. 이러한 수질시료의 보관조건을 제시하려면 AgNP 표면의 코팅여부와 코팅물질에 따라 환경조건별 AgNP 거동특성이 상이하므로 입자의 표면상태를 고려해야 한다. 표면코팅이 없는 AgNP (bare AgNP)은 코팅된 입자보다 안정성이 낮아 AgNP 입자들끼리 응집이 빠르게 일어나서 표면코팅이 필요하다.[28] AgNP의 코팅물질에는 citrate와 polyvinylpyrrolidone (PVP)가 있고 citrate로 코팅된 AgNP (cit-AgNP)은 전기적 성질에 의해 입자의 안정성이 유지되어 pH와 배경용액의 농도에 따라 응집이 발생한다.[6,17,28] 하지만 PVP로 코팅된 AgNP (PVP-AgNP)은 표면이 긴 체인형태로 이루어져 구조적인 입자의 안정성을 지니기 때문에 pH나 배경용액의 농도에 따라 입자의 응집이 비교적 작게 발생한다.[6,17,28] 따라서 환경조건별 입자크기 변화를 고찰하기 위해서는 cit-AgNP가 더 적합하다.

따라서 본 연구에서는 상기한 이유로 금속나노물질 중 cit-AgNP을 대상으로, AgNP을 함유한 수질시료의 보관조건을 제시하기 위해 pH, 배경용액의 농도, 온도 및 나노물질의 농도 등과 같은 다양한 환경조건에서 DLS를 이용하여 시간에 따른 cit-AgNP의 응집특성을 고찰하였다. 그리고 이러한 결과를 바탕으로 하여 수질시료 내 AgNP의 분석을 위한 적절한 보관조건을 제시하고자 하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1. 은 나노물질

본 연구에서 사용된 물질은 Nanocomposix사(미국)에서 구입한 citrate로 코팅된 은 나노물질(cit-AgNP)이다. 입자의 크기는 100 nm이고 구매사의 물질정보에 의하면 103.0 ± 11.0 nm (TEM), 106.5 nm (DLS)로 제시되었다.

2.1.1. 은 나노물질 특성분석

cit-AgNP의 기본특성을 파악하기 위한 분석에 사용된 기기로는 DLS, ICP-MS, TEM 등이었다. 기기분석 전 cit-AgNP은 10~20초간 50 W출력으로 초음파 분산(SONIFI 450, BRANSON, 미국)을 수행하였다. DLS의 경우 영국 Malvern사의 ZETASIZER Nano ZS모델을 사용하였으며, ICP-MS의 경우 미국 Perkinelmer사의 ELAN DRC Ⅱ 모델을 사용하였다. 그리고 TEM은 FEI사의 TECNAI G2 F30 S-TWIN모델을 사용하였고 그리드(grid)는 EMS (Electron Microscopy Sciences)사의 Cu grid (carbon film, 200 mesh)를 사용하였다.

DLS를 사용하여 cit-AgNP의 크기 측정 시 배경용액으로 0.1 mM $NaNO_3$용액을 사용하였고, 제타 전위 측정 시 배경용액의 pH 조절은 0.1 M NaOH용액과 0.1 M HNO_3용액을 사용하였다. ICP-MS는 cit-AgNP의 농도를 분석하기 위해 이용하였고 기기분석 전 시료 중 cit-AgNP을 모두 용존 상태로 만들기 위해 시료에 왕수를 넣고 70℃에서 1시간 동안 가열하여 산 분해를 하였다. TEM을 이용하여 cit-AgNP의 크기 및 입자의 형태 등을 확인하기 위한 분석 시 준비된 cit-AgNP를 데시케이터(desiccator)에서 일정시간 건조시켰다. 건조된 grid로 TEM을 이용하여 측정한 후 cit-AgNP의 형태를 확인하였고 히스토그램 및 누적분포도를 이용하여 입자의 크기 분포를 나타내었다.

2.2. 시간분해 동적산란 분석

본 논문에서는 cit-AgNP의 응집과 관련하여 시간에 따른

크기의 변화를 관찰하기 위해 시간분해 동적산란(time-resolved DLS, TR-DLS)방법을 주로 이용하였다. 이 방법은 DLS로 일정한 간격의 시간마다 입자의 크기를 측정하여 연속적인 크기변화를 분석한다. 본 실험에서는 시간을 총 10분 동안 15초 간격으로 크기를 측정하고 총 3번 반복으로 입자의 크기를 산출하였다. cit-AgNP의 응집을 해석하기 위해 본 연구에서 중점을 둔 환경 조건은 pH, 배경용액의 농도, 온도, 나노물질의 농도이다. TR-DLS방법으로 시간에 따른 입자의 크기 변화를 나타내었다. 환경 조건 중 pH의 경우는 산성, 중성, 염기성을 고려하여 10 mg/L인 cit-AgNP을 포함한 배경용액의 pH를 4, 7, 10로 하였다. 또한 본 실험에서 사용한 배경용액은 $Ca(NO_3)_2$이고 cit-AgNP의 농도를 10 mg/L으로 고정하여 배경용액의 농도를 0.05~100 mM(12 point)의 범위로 실험하였다. 온도의 경우는 배경용액이 1~5 mM의 농도일 때 실험실 내부온도 상온(25℃)과 냉장(4℃) 상태조건으로 시료를 배치해두었고, cit-AgNP의 농도는 배경용액이 5 mM일 때 초기 농도가 20 mg/L인 용액을 희석하여 2, 5, 10 mg/L으로 실험하였다.

2.3. 응집속도와 효율 결정

응집속도는 실험으로 pH, 배경용액의 농도, 온도, 나노물질의 농도의 조건에서 TR-DLS방법으로 시간에 따른 입자크기의 변화($dD_h(t)/dt$)를 나타냈으며, cit-AgNP의 초기응집속도(k)는 초기반응에 D_h가 시간에 따라 선형적으로 증가하는 것을 fitting하여 식 (1)을 이용하여 구하였다.[5,6] 식 (1)에서 초기 응집속도(k)는 나노물질의 초기농도(N_o)와 반비례관계를 가진다.[35~37] 본 실험에서는 모든 시료에서 cit-AgNP의 초기농도는 2, 5, 10 mg/L으로 실험을 수행하였다.

$$\frac{1}{N_o}\left(\frac{dD_h(t)}{dt}\right)_{t\to 0} \propto k \tag{1}$$

배경용액이 어느 농도 이상이 되면 시간이 흐름에 따라 입자크기 변화가 일정해지는데 이때의 응집속도를 최대응집속도(k_{fast})라 한다.[35~37] 본 연구에서는 각 조건별로 시간에 따라 크기변화가 일정해지는 구간에서 응집속도의 평균을 최대응집속도로 구하였다. 응집효율(attachment efficiency, α)은 식 (2)와 같이 최대응집속도에 대한 각 배경용액 농도에서의 응집속도의 비율(k/k_{fast})을 계산하여 구하였으며,[35~37] 이를 이용하여 임계응집농도(critical coagulation concentration, CCC)를 구하고 각 pH조건에서 배경용액의 농도에 따른 응집영향을 평가하였다.[5,6]

$$\alpha = \frac{k}{k_{fast}} = \frac{\frac{1}{N_0}\left(\frac{dD_h(t))}{dt}\right)_{t\to 0}}{\frac{1}{N_{0,fast}}\left(\frac{dD_h(t)}{dt}\right)_{t\to 0,fast}} = \frac{\left(\frac{dD_h(t))}{dt}\right)_{t\to 0}}{\left(\frac{dD_h(t)}{dt}\right)_{t\to 0,fast}} \tag{2}$$

cit-AgNP의 입자농도 2, 5, 10 mg/L에 대하여 응집속도가 선형적으로 증가하는 관계를 이용하여 응집과 관련하여 나노물질을 함유한 수질시료의 보관기간을 산정하였다. 이 때 시료 내 나노물질의 응집발생을 판단하는 기준은 Liu 등[38]의 연구에 의해 제시된 나노물질의 초기입자가 1.38배 크기로 증가될 때까지 소요되는 시간을 doublet time으로 정의하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. cit-AgNP의 특성분석

DLS를 이용하여 입자의 D_h를 측정한 결과, 100 nm 크기의 cit-AgNP이 95.3±0.77 nm로 측정되었다. 다분산지수(polydispersity index, PdI)는 입자의 분포를 나타내는 값으로 0.05 이하이면 단일분포(monodisperse)를 이루는 것으로 여길 수 있다.[39,40] 따라서 cit-AgNP의 PdI는 0.052로 단일분포임을 알 수 있었다. cit-AgNP의 제타전위는 pH를 2~10 범위로 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. pH 2에서 제타전위는 -2.2 mV로 측정되었으며, pH가 증가함에 따라 제타전위는 크게 감소하여 pH 7에서 -54.8 mV를 나타내었다. cit-AgNP은 제타전위가 +15 mV 이상 또는 -15 mV 이하일 경우 입자는 전기적인 성질에 의해 안정성을 유지한다고 여겨지며,[41] 따라서 100 nm cit-AgNP는 pH 4 이상에서 정전기적 반발력으로 안정하다고 예측할 수 있다.[42] 그리고 pH 7 이상에서 pH가 증가하여도 제타전위 값에 변화가 없어서 나노입자들 사이 정전기적 반발력이 우세하여 안정하다고 판단된다.

ICP-MS를 이용하여 cit-AgNP의 농도를 분석한 결과, Nanocomposix에서 제공한 물질정보보다 다소 낮은 15.6 mg/L로 확인되었다(Table 1).

$$d = \sqrt[3]{\frac{6m_p}{\pi\rho}} \tag{3}$$

d = 입자의 직경(nm)
m_p = 입자의 질량(g)
ρ = 입자의 밀도(g/m^3)

Table 1. Comparison of nominal information and experimental measurement of cit-AgNP

Item	Value	
	Nominal	Experimental
Size	103.0 ± 11.0 nm (TEM)	96.8 ± 9.5 nm (TEM)
	106.5 nm (D_h)	95.3 ± 0.77 nm (D_h)
Zeta potential	-42.6 mV (pH 8.3)	-54.8 mV (pH 7)
Mass concentration (Ag)	20 mg/L	15.6 mg/L
Particle number concentration	3.7E+09 particles/mL	2.84E+09 particles/mL

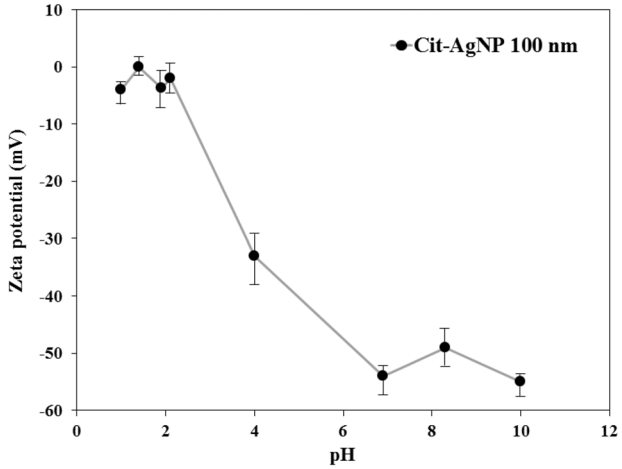

Fig. 1. Zeta potential of cit-AgNP as a function of pH. Error bars represent standard deviations.

입자수 농도를 계산하기 위해 크기를 이미 알고 있는 은나노입자 하나하나의 질량을 식 (3)을 이용하여 구하였다. 실험을 통해 측정된 원액 농도(mg/L)를 입자 하나의 질량(mg/particle)으로 나누어지면 입자수의 농도(particles/mL)를 계산할 수 있다. 계산결과, Nanocomposix에서 제공하는 물질정보보다 다소 낮은 값인 2.84E+09 particles/mL의 입자수 농도가 산출되었다(Table 1).

TEM을 이용하여 입자크기를 측정한 경우 100 nm의 입자수 기준 평균 크기는 96±9.5 nm로 나타났다. 입자크기의 평균값, 중앙값, 최빈값들 간에 오차는 ±0.42 nm로 큰 차이가 나지 않았다. 따라서 cit-AgNP는 정규 분포를 이루고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 2(a)에 보이는 바와 같이 입자의 모양을 살펴보면, 입자형태가 일정하지는 않았으나 대부분 구형에 가까웠다. 그리고 히스토그램 및 누적분포도를 이용한 입자의 크기 분포를 Fig. 2(b)와 2(c)에 나타내었다. 히스토그램을 작성한 후 가우시안 피팅(gaussian fitting)을 적용하여 peak의 최댓값을 입자 크기의 최빈값으로 설정하였다. 100 nm크기의 cit-AgNP인 경우 peak의 반치전폭은 20.94 nm로 측정되었다. 누적분포도를 작성한 결과, 은 나노입자는 d10이 85.7 nm, d50이 96.6 nm, d90이 110 nm로 확인하였으며, SPAN값은 0.252로 계산되었다. 이 때 SPAN값은 작을수록 입자가 균일하게 분포되고 있음을 의미하는데 본 연구에서 사용된 cit-AgNP의 경우 0에 가까운 값이므로 균일하게 분포되는 것으로 판단된다.

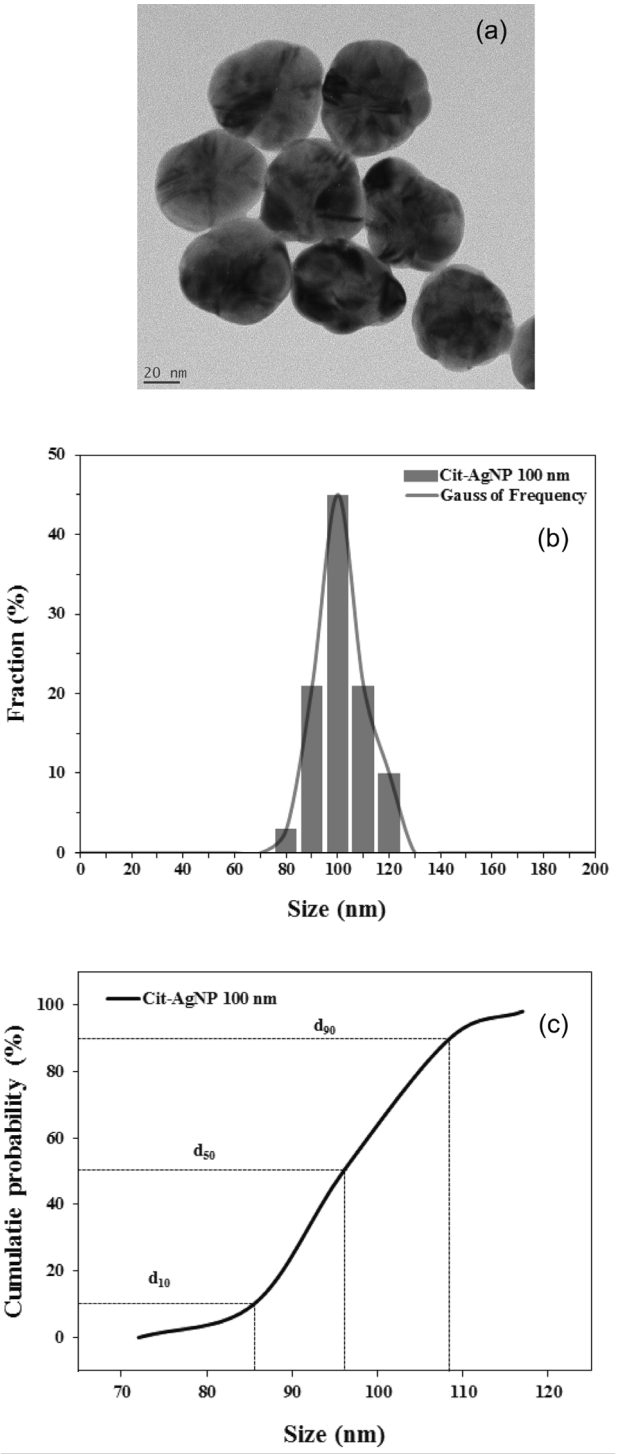

Fig. 2. TEM results of 100 nm cit-AgNP. (a) TEM image, (b) histogram showing size distribution, and (c) cumulative probability of each size.

3.2. 응집영향인자

3.2.1. pH와 배경용액의 농도

pH 4, 7, 10인 조건과 배경용액인 질산칼슘($Ca(NO_3)_2$)의 다양한 농도에서 AgNP의 크기를 TR-DLS방법을 통해 측정하였다. $Ca(NO_3)_2$를 배경용액으로 사용한 이유는 2가 양이온이 1가 양이온에 비해 음전하를 띠는 나노물질의 표면을 중화시키는 능력이 우세한 장점과 2가 양이온이 1가 양이온보다 응집이 빠르게 진행되는 연구결과들을 참고하였다.[5,6,23,24,28] 그리고 우리나라 하천수 및 지하수를 대상으로 한 수질검사 자료(물환경정보시스템, 국가지하수정보센터 등)를 참고하면 이온세기가 하천수는 1.3×10^{-4}~8.82×10^{-1}의 범위를 나타내고, 지하수 일반지역은 8.0×10^{-7}~2.5×10^{-1}, 우려지역은 4.8×10^{-5}~3.8×10^{-1} 정도이므로, 이온세기 1.0×10^{-4}~

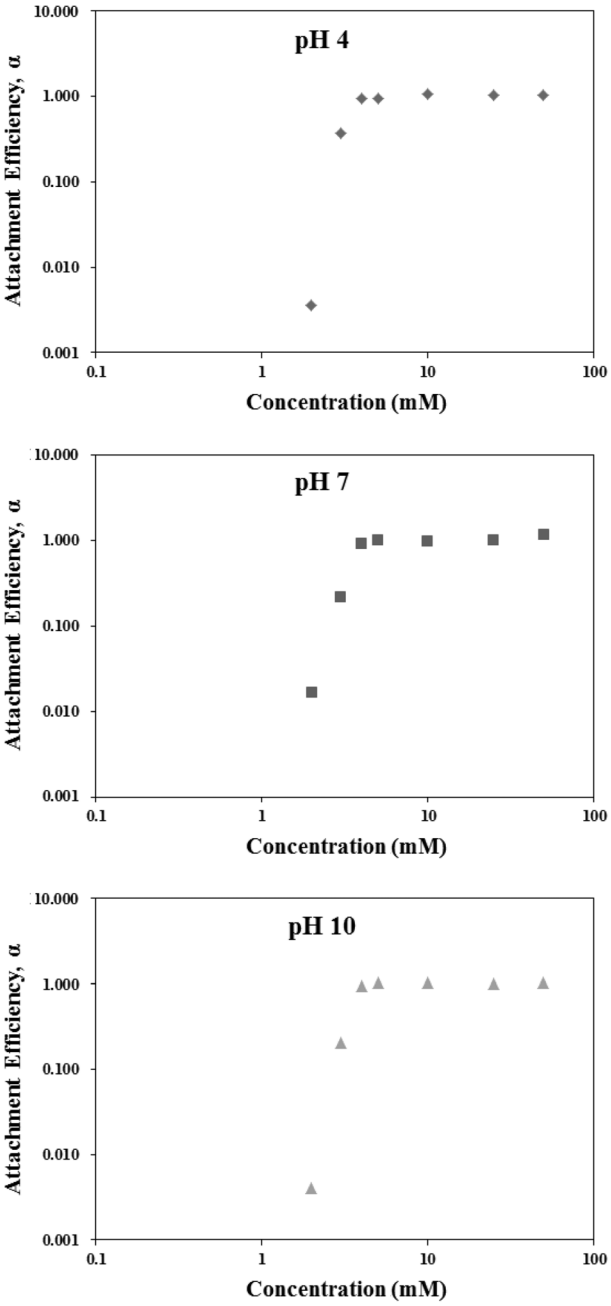

Fig. 3. Attachment efficiency of 100 nm cit-AgNP. Electrolyte concentration ([$Ca(NO_3)_2$]) = 2~50 mM, pH=4, 7 and 10, temperature=25℃, and [cit-AgNP]=10 mg/L.

2.0×10^{-1}인 범위에 해당되는 배경용액의 농도를 0.05~100 mM (12 point)로 하여 실험하였다. 시간에 따른 cit-AgNP의 입자 크기의 변화로 응집속도를 구하였고 각각의 pH 조건에서 배경용액의 이온농도 변화에 따른 응집효율(k/k_{fast}, α)을 식 (2)에 대입하여 계산하여 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 응집효율은 두 개의 그룹으로 구분되는 것을 관찰할 수 있는데 이는 DLVO이론에 의해 콜로이드 상태에서 설명될 수 있는 전형적인 응집과 분산 상태를 해석할 수 있다.[5,6] DLVO이론에 따르면, 입자의 안정성은 두 입자 사이의 반데르발스 힘에 의한 인력(van der Waals attractive force)과 입자 표면의 정전기적인 반발력(electrostatic repulsive force) 사이의 상호작용에 의해 결정된다. 그래서 콜로이드 상태에서 입자 간의 상호작용 에너지가 입자의 열 · 운동에너지에 비하여 충분히 높으면 입자는 장벽을 넘지 못하게 되고 분산된 상태에 있게 된다. 응집효율의 두 그룹 중 낮은 배경농도에서는 입자 사이의 정전기적 반발력이 우세해 응집을 방해하고 배경용액의 농도가 증가함에 따라 응집속도가 증가하는 특징을 보이는데 이러한 구간을 reaction-limited regime이라 하고($\alpha < 1$), 높은 배경농도에서는 입자의 표면전하가 완전히 중화되어 입자 사이의 에너지 장벽도 없어지고 배경용액의 농도에 상관없이 응집속도가 최대가 되어 일정하게 유지되는데, 이러한 구간을 diffusion-limited regime이라 한다($\alpha=1$).[5,6] 이에 raction-limited regime와 diffusion-limited regime의 교차점이고 입자 사이에 작용하는 반데르발스 인력과 전기적 반발력이 평형을 이루는 지점에서의 이온농도를 임계응집농도(critical coagulation concentration, CCC)라 한다.[5,6] 이 지점에서 나노입자의 빠른 응집이 시작되고 임계응집농도를 계산하여 수계에서 각 나노물질의 응집상태를 파악할 수 있다.

CCC를 계산해 본 결과, pH 4, 7, 10에서의 임계응집농도는 각각 4.71 mM, 6.77 mM, 7.03 mM로 나타났고 pH가 증가함에 따라 임계응집농도 또한 증가하는 경향을 보였다. 임계응집농도의 증가는 더 높은 배경용액 농도에서 나노물질의 응집효율이 낮아 입자가 안정한 것으로 사료된다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 cit-AgNP의 영전하점(point of zero charge, PZC)이 pH 2 정도이므로 pH 10으로 증가할수록 입자의 표면전하가 변화하여 입자 사이의 전기적인 반발력이 더 우세하다. 이로 인해 용액상의 cit-AgNP이 안정적으로 존재하므로 응집이 느리게 진행되고 임계응집농도가 증가한 것으로 판단된다. 따라서 자연수의 배경이온($Ca(NO_3)_2$) 농도가 높을 경우는 4~5 mM의 농도로 존재하므로 수질시료 중 cit-AgNP를 함유한 시료를 보관 시 pH를 7 이상으로 높여줌으로써 응집을 억제할 수 있을 것으로 사료된다.[43~45] 반면, pH의 증가는 수질시료 중 용존 상태로 존재하는 다양한 양이온들의 침전물을 생성함으로써 AgNP의 응집이 유발될 수 있으며, 용존 은 이온의 침전이 일어나 원시료에 존재하지 않았던 AgNP이 생성됨으로써 시료의 변질이 우려된다.[17~19] 뿐만 아니라 새롭게 생성된 AgNP를 역으로 추적하는 과정이 요구된다.

$Ca(NO_3)_2$의 농도범위에 따른 cit-AgNP의 입자크기 변화를 Fig. 4에 나타내었다. $Ca(NO_3)_2$ 3 mM 이하의 농도에서는 배경용액에 대한 영향이 적어서 안정한 상태이고 농도가 증가할수록 Ca^{2+}이온이 증가하여 cit-AgNP의 표면을 중화시켜 입자 사이의 가교역할을 하므로 응집이 일어나는 것으로 생각된다. 응집속도를 구해 본 결과, $Ca(NO_3)_2$ 3 mM 이하의 농도에서는 응집속도가 0에 가까운 값을 보였고 4 mM 이상의 농도에서는 응집속도가 평균 0.347 nm/s로 유사한 값을 나타내어 최대응집속도로 결정하였다. 수질시료 내 배경용액의 농도(이온세기)는 앞서 상술한 바와 같이 5

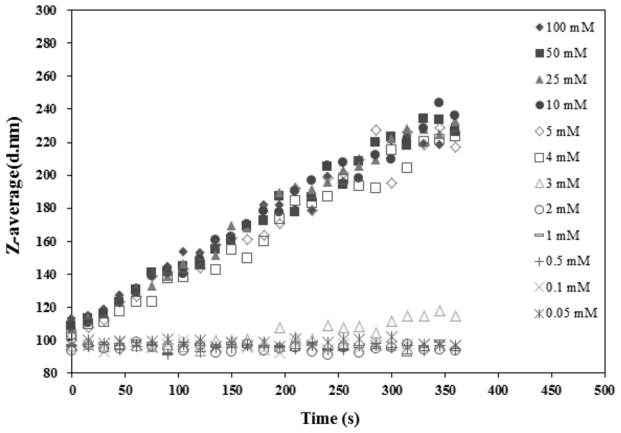

Fig. 4. Aggregation profiles of 100 nm cit-AgNP. Electrolyte concentration ([$Ca(NO_3)_2$])=0.05~100 mM, pH=10, temperature=25℃, and [cit-AgNP]=10 mg/L.

mM (0.01) 정도이므로 응집영향을 억제하기 위해서는 농도를 낮춰주기 위한 전처리를 한 후 보관하는 것이 바람직한 것으로 판단된다. 하지만 배경용액의 농도를 조절할 수 있는 투석, 이온교환, 탈염 등의 전처리 공정은 시간이 많이 소요되고 수질시료 원상태에 존재하던 응집체들이 분산되어 시료가 교란될 수 있다. 따라서 배경용액의 농도는 수질시료의 보관조건으로 일반화하여 제시하는 것은 적절하지 않는 것으로 사료된다.

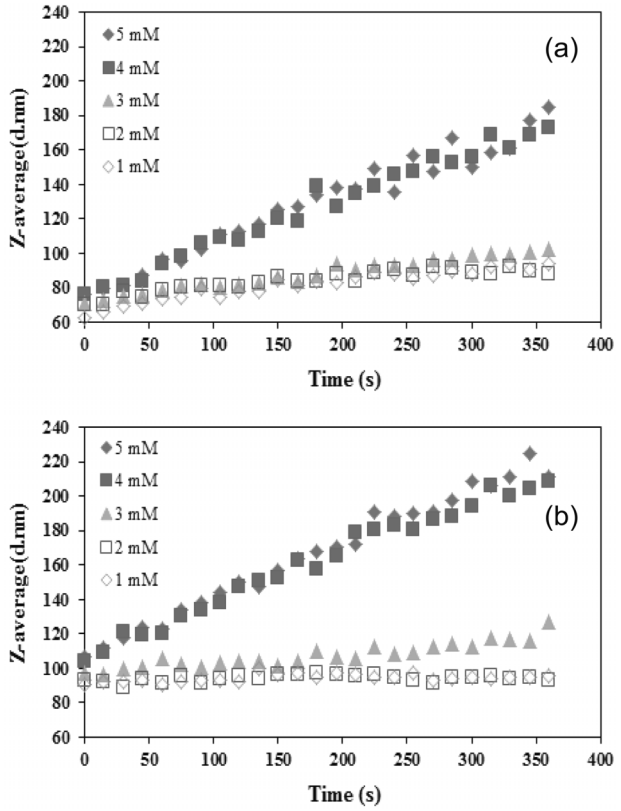

Fig. 5. Aggregation profiles of 100 nm cit-AgNP at (a) 4℃ and (b) 25℃. Electrolyte concentration ([$Ca(NO_3)_2$])=1~5 mM, pH=7, and [cit-AgNP]=10 mg/L.

3.2.2. 온도

cit-AgNP을 함유한 수질시료의 보관을 위해 냉장(4℃), 상온(25℃) 이렇게 두 가지 온도 조건하에서 용액 내 cit-AgNP의 입자크기를 시간에 따라 측정하였다. 배경용액의 농도는 1, 2, 3, 4, 5 mM, pH는 7 그리고 cit-AgNP 10 mg/L일 때 나노입자의 크기변화를 Fig. 5에 나타내었다. 25℃에 비하여 4℃의 조건에서 시간에 따른 나노입자의 크기변화가 상대적으로 작은 것으로 확인하였다. 배경용액의 농도가 3 mM 이하에서는 온도의 영향이 적었다. 응집이 상대적으로 빨리 진행되는 4, 5 mM의 배경용액 농도에서 응집속도를 구해본 결과, 보관온도 25℃의 경우에는 0.317, 0.291 nm/s로 조사된 반면, 4℃에서는 응집속도가 0.277, 0.255 nm/s로 4℃일 때 응집속도가 감소하는 것을 확인하였다. 이를 통해 온도와 응집속도 사이에는 양의 상관성을 보이는 것을 알 수 있으며 온도가 낮을수록 입자들의 운동이 느려지므로 응집이 느리게 일어난 것으로 사료된다. 따라서 금속나노물질을 함유한 수질시료의 보관은 응집을 최소화할 수 있도록 25℃ 상온보다는 4℃인 냉장보관이 필요한 것으로 생각된다.

3.2.3. 나노물질의 농도

cit-AgNP의 응집과 관련하여 농도 영향을 보기 위해 pH 10, 25℃, $Ca(NO_3)_2$ 5 mM의 조건에서 DLS를 이용하여 시간에 따라 입자의 크기변화에 대한 실험 결과, Fig. 6에서 나타낸 바와 같이 cit-AgNP의 농도가 높을수록 시간에 따른 나노물질의 크기변화가 급격하게 나타났다. 이를 확인하기 위해 각각의 cit-AgNP의 농도에서 응집속도를 구하였다. cit-AgNP의 농도가 2, 5, 10 mg/L일 때 나노물질의 농도가 증가할수록 응집속도가 0.062, 0.185, 0.366 nm/s로 증가하는 경향이 보였다. 수질시료 내 나노물질의 수가 많아지기 때문에 입자들 간의 충돌 빈도가 증가하여 응집이 빠르게 진행되는 것으로 사료된다. 따라서 고농도의 나노물질을 함

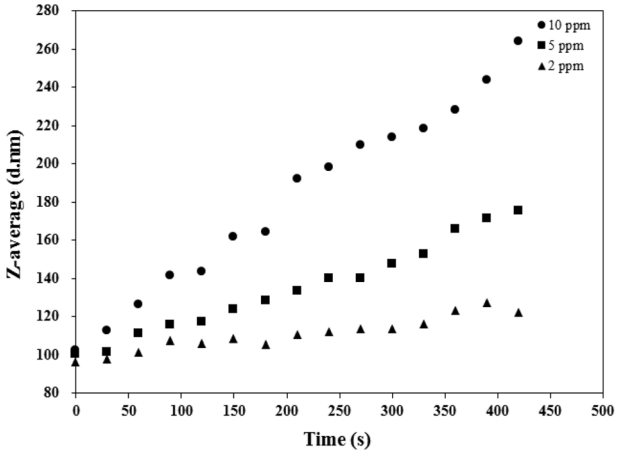

Fig. 6. Aggregation profiles of 100 nm cit-AgNP. Electrolyte concentration ([$Ca(NO_3)_2$])=5 mM, pH=10, temperature=25℃, and [cit-AgNP]=2, 5, 10 mg/L.

유한 수질시료의 경우에 나노물질의 응집을 억제하여 보관하기 위해서는 나노물질 자체의 농도를 감소시킬 필요가 있다. 하지만 나노물질 농도는 주요한 분석항목들 중 하나이고, 보관을 위하여 나노물질의 농도를 조절할 경우, 사용하는 희석수의 특성에 따라 예상하지 못한 수질시료 내 나노물질의 응집특성 변화를 야기할 수 있다. 따라서 보관을 위한 수질시료 내 나노물질 농도에 대한 인위적인 조절은 일반적인 보관조건으로 제시하는 것보다 분석자의 분석목적에 따라서 고려하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

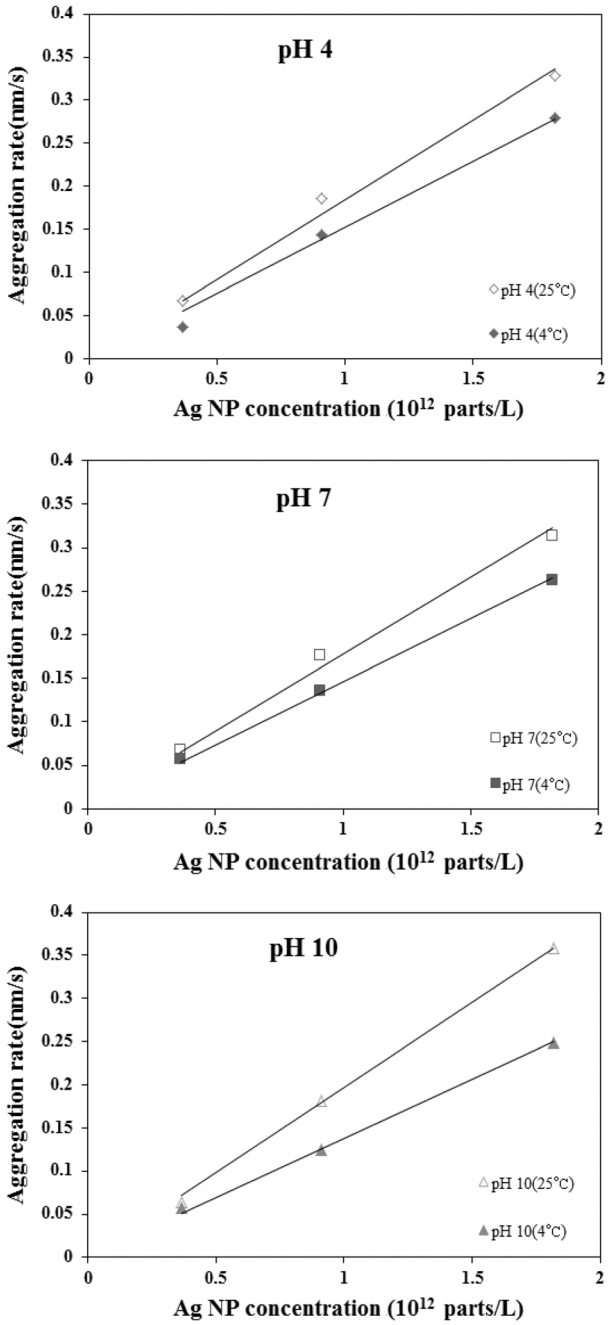

Fig. 7. Effect of cit-AgNP concentration on aggregation kinetics. Electrolyte concentration ([$Ca(NO_3)_2$])=10 mM, pH=4, 7, and 10, temperature=4 and 25℃.

Table 2. Aggregation rate constant(k) and doublet time with regard to pH at 4℃ and cit-AgNP concentration of 1 μg/L

pH	4	7	10
k (nm/s)	2.786E-5	2.658E-5	2.509E-5
Doublet time (day)	15.79	16.55	17.53

3.3. 보관기간

3.2절의 결과에서 제시한 바와 같이 응집이 최소화되는 조건, 즉 pH 7 이상, 온도는 4℃, cit-AgNP의 농도는 2 mg/L으로 조절하여 보관기간을 구하였다. 한편, 배경용액의 농도가 3 mM 이하일 때 응집이 최소화되어 응집에 따른 크기의 변화가 거의 없기 때문에 그러한 배경용액의 농도에서는 doublet time을 구할 수 없다. 따라서 앞서 제시한 응집이 발생하여 입자 크기의 변화가 명확하게 관찰되는 4 mM의 배경용액의 농도보다 2.5배 높은 10 mM의 배경용액의 농도를 이용하여 악조건 하에서 보관기간을 산정해 보았다. 이를 위해 초기 cit-AgNP의 크기는 앞서 언급한 바와 같이 100 nm이고, 크기가 1.38배 증가할 때까지 걸린 시간, 즉 doublet time을 측정된 응집속도로부터 계산하였다. 실험 결과, 이러한 조건에서 응집속도는 0.0567 nm/s로 조사되었고, 따라서 doublet time은 11.17 min으로 계산되었다. doublet time이 이렇게 짧게 계산된 이유는 본 실험에서 사용된 cit-AgNP의 농도(2 mg/L)가 일반적으로 알려진 금속나노물질의 수질시료 내 매우 낮은 농도(1 μg/L 정도)[7,14,46]보다 현저하게 높기 때문에 입자가 빠르게 응집되어 나타난 것으로 판단된다.

따라서 일반적인 수질시료 내 금속나노물질의 농도(1 μg/L)를 고려하여 doublet time을 산정할 필요가 있다. 이를 위하여 주요 환경조건에 따른 응집속도를 재확인해 보았다(Fig. 7). 그 결과, 입자수 농도와 응집속도는 선형적인 상관관계를 보였으며, 이러한 관계와 cit-AgNP의 크기를 100 nm로 고정하였을 때 1 μg/L 농도에서의 응집속도를 구하였다. 이렇게 구해진 응집속도를 이용하여 최종적으로 4℃에서 pH 4, 7, 10에 대한 doublet time을 구하여 그 결과를 Table 2에 제시하였다. Table 2에서 보는 바와 같이 pH가 증가할수록 doublet time이 증가하는 것을 확인하였고 냉장(4℃)상태에서 고려된 모든 pH 조건에서 doublet time은 15.79~17.53일로 조사되었다. 그러므로 수질시료를 채취한 이후 최대 2주 정도 내 분석을 완료해야 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 다양한 산업분야에서 많이 사용되는 대표적 금속나노물질의 일종인 AgNP을 함유한 수질시료의 보관조건을 제시하기 위하여 pH, 배경용액의 농도, 온도, 나노물질의 농도와 같은 환경조건들이 cit-AgNP의 응집에 미치는 영향을 살펴보았다. 이를 바탕으로 cit-AgNP의 응집이 최소화되는 보관조건을 제시하고자 하였다.

pH 4, 7, 10 조건하에서 임계응집농도를 계산한 결과, pH가 증가할수록 임계응집농도도 증가하여 응집이 감소하였다. 따라서 pH를 높여줌으로써 응집을 억제할 수 있을 것으로 판단된다. 그리고 배경용액($Ca(NO_3)_2$)의 농도가 3 mM 이하일 경우는 측정시간동안 입자크기의 변화를 관찰할 수 없었고 그 이상의 농도에서는 배경농도에 따른 응집양상의 구분이 어려울 정도로 급격하게 응집이 진행되는 것을 확인하였다. 하천수 또는 지하수와 같은 일반적인 수질시료의 배경용액의 농도(이온세기)는 5 mM (0.01) 정도이므로 본 연구의 실험결과를 고려하였을 때, 일반적인 수질시료 내 금속나노물질의 응집을 억제하기 위해서는 배경용액의 농도를 낮추기 위한 전처리를 한 후 보관하는 것이 바람직한 것으로 생각된다. 보관온도의 영향을 살펴본 결과, 냉장(4℃)보다 상온(25℃)일 때 cit-AgNP의 응집이 빠르게 일어나는 것을 확인하였다. 따라서 cit-AgNP의 응집을 억제할 수 있도록 25℃의 상온보다는 4℃인 냉장보관이 필요한 것으로 사료된다. 그리고 나노물질 자체의 농도도 또한 응집에 많은 영향을 미치는 것으로 나타났다. 일반적인 수질시료 내 금속나노물질의 농도로 알려진 1 μg/L 정도의 낮은 농도를 가정하고, 4℃에서 계산된 doublet time은 15.79~17.53일로 나타났다. 이러한 결과로부터 수질시료는 채취 후 약 2주일 내에 분석이 완료되는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

한편, 시료 보관을 위한 pH의 인위적인 조절은 수질시료 중 용존된 다양한 양이온들의 침전물을 생성함으로써 이차적인 AgNP의 응집을 유발할 수 있다. 또한 용존된 AgNP 성분의 침전을 발생시켜 원래 수질시료 내 존재하지 않았던 새로운 AgNP이 생성되고 이들의 응집도 일어날 수 있기 때문에 원래 시료에 대한 교란을 초래할 우려가 있다. 그리고 배경용액의 농도 조절은 전처리 과정에 시간이 많이 소요될 뿐만 아니라 역시 시료의 상태를 교란시킬 수 있다. 나노물질 자체의 농도 조절은 수질시료 내 나노물질의 농도가 주요한 분석항목 중에 하나인 것을 고려하면 이에 대한 인위적인 조절은 적절하지 않다. 따라서 pH, 배경용액의 농도, 나노물질 자체의 농도 등은 보관조건으로 일반화하는 것은 무리가 있다고 판단된다. 그러므로 본 연구를 통해 제시할 수 있는 금속나노물질을 함유한 수질시료의 일반적인 보관조건은 4℃의 냉장상태 및 약 2주 정도 기간으로 생각된다.

앞서 언급했듯이 실제 수질시료를 채취한 후 응집을 억제하기 위해 pH나 배경용액의 농도를 조절하는 것은 시료 채취 시의 나노물질의 응집평형을 교란시킬 수 있기 때문에 바람직하지 않다. 본 연구에서도 살펴봤듯이 일반적으로 응집은 매우 빨리 일어나기 때문에 환경에 노출된 후에 채취된 수질시료는 이미 응집평형에 도달한 상태일 수 있다. 따라서 보관을 위해 pH나 배경용액 농도를 조절해서 응집상태를 교란시키는 것은 실제 환경조건을 반영한 나노물질 분석이라고 할 수 없을 것이다. 그러므로 보관측면에서 가장 중요한 것은 실제 수질시료 내 존재하고 있는 나노입자들이 보관기관 중 당초 응집특성을 유지하는지를 정기적으로 확인하고 교란이 일어나지 않도록 하는 것이 중요하다. 요컨대 정기적으로 상등액 농도를 측정하고 만약 나노물질의 응집이 가속화되어 수질시료로부터 침전에 의한 나노물질의 손실이 발생할 가능성이 있다면 분석 전에 초음파 분산 등을 통한 전처리 후 분석을 수행하는 것이 바람직할 것으로 사료된다.

Acknowledgement

본 연구는 2014년도 환경부(국립환경과학원) 지원 '나노환경 거동 및 모니터링'연구 사업으로 수행되었다.

KSEE

References

1. Niemeyer, C. M., "Nanoparticles, proteins, and nucleic acids: biotechnology meets materials science," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**(22), 4128~4158(2001).
2. Navarro, E., Piccapietra, F., Wagner, B., Marconi, F., Kaegi, R., Odzak, N., Sigg, L. and Behra, R., "Toxicity of silver nanoparticles to Chlamydomonas reinhardtii," *Environ. Sci. Technol.*, **42**(23), 8959~8964(2008).
3. Kim, J. S., Kuk, E., Yu, K. N., Kim, J. H., Park, S. J., Lee, H. J., Kim, S. H., Park, Y. K., Park, Y. H., Hwang, C. Y., Kim, Y. K., Lee, Y. S., Jeong, D. H. and Cho, M. H., "Antimicrobial effects of silver nanoparticles," *Nanomed.-Nanotechnol. Biol. Med.*, **3**(1), 95~101(2007).
4. Tolaymat, T. M., El Badawy, A. M., Genaidy, A., Scheckel, S. G., Luxton, T. P. and Suidan, M., "An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications: A systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers," *Sci. Total Environ.*, **408**(5), 999~1006(2010).
5. Lim, M. H, Bae, S. J., Lee, Y. J., Lee, S. K. and Hwang, Y. S., "Aggregation Behavior of Silver and TiO_2 Nanoparticles in Aqueous Environment," *J. Korean Soc. Water Wastewater*, **27**(5), 571~579(2013).
6. Huynh, K. A. and Kai, L. C., "Aggregation kinetics of citrate and polyvinylpyrrolidone coated silver nanoparticles in monovalent and divalent electrolyte solutions," *Environ. Sci. Technol.*, **45**(13), 5564~5571(2011).
7. Mitrano, D. M., Rimmele, E., Wichser, A., Erni, R., Height, M. and Nowack, B., "Presence of Nanoparticles in Wash Water from Conventional Silver and Nano-silver Textiles," *ACS nano*, **8**(7), 7208~7219(2014).
8. Farkas, J., Christian, P., Gallego-Urrea, J. A., Roos, N., Hassellöv, M., Tollefsen, K. E. and Thomas, K. V., "Uptake and effects of manufactured silver nanoparticles in rainbow trout (Oncorhynchus mykiss) gill cells," *Aquat. Toxicol.*, **101**(1), 117~125(2011).
9. He, D., Dorantes-Aranda, J. J. and Waite, T. D., "Silver Nano-

particle-Algae Interactions: Oxidative Dissolution, Reactive Oxygen Species Generation and Synergistic Toxic Effects," *Environ. Sci. Technol.*, **46**(16), 8731~8738(2012).
10. Kiser, M. A., Ladner, D. A., Hristovski, K. D. and Westerhoff, P. K., "Nanomaterial transformation and association with fresh and freeze-dried wastewater activated sludge: implications for testing protocol and environmental fate," *Environ. Sci. Technol.*, **46**(13), 7046~7053(2012).
11. Brar, S. K., Verma, M., Tyagi, R. D. and Surampalli, R. Y., "Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge-Evidence and impacts," *Waste Manage.*, **30**(3), 504~520(2010).
12. Gondikas, A. P., Morris, A., Reinsch, B. C., Marinakos, S. M., Lowry, G. V. and Hsu-Kim, H., "Cysteine-induced modifications of zero-valent silver nanomaterials: implications for particle surface chemistry, aggregation, dissolution, and silver speciation," *Environ. Sci. Technol.*, **46**(13), 7037~7045(2012).
13. Umh, H. N., Roh, J. K., Lee, B. C., Park, S. M., Yi, J. H. and Kim, Y. H., "Case studies for nanomaterials exposure to environmental media," *Korean Chem. Eng. Res.,* **50**(6), 1056~1063(2012).
14. Gottschalk, F., Ort, C., Scholz, R. W. and Nowack, B., "Engineered nanomaterials in rivers-Exposure scenarios for Switzerland at high spatial and temporal resolution," *Environ. Pollut.*, **159**(12), 3439~3445(2011).
15. Kim, S. W., Lee, W. M., Shin, Y. J. and An, Y. J., "Ecotoxicity Studies of Photoactive Nanoparticles Exposed to Ultraviolet Light," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **34**(1), 63~71(2012).
16. King, S. M. and Jarvie, H. P., "Exploring how organic matter controls structural transformations in natural aquatic nanocolloidal dispersions," *Environ. Sci. Technol.*, **46**(13), 6959~6967(2012).
17. Badawy, A. M. E., Luxton, T. P., Silva, R. G., Scheckel, K. G., Suidan, M. T. and Tolaymat, T. M., "Impact of environmental conditions (pH, ionic strength, and electrolyte type) on the surface charge and aggregation of silver nanoparticles suspensions," *Environ. Sci. Technol.*, **44**(4), 1260~1266(2010).
18. Piccapietra, F., Sigg, L. and Behra, R., "Colloidal stability of carbonate-coated silver nanoparticles in synthetic and natural freshwater," *Environ. Sci. Technol.*, **46**(2), 818~825(2011).
19. Levard, C., Hotze, E. M., Lowry, G. V. and Brown Jr, G. E., "Environmental transformations of silver nanoparticles: impact on stability and toxicity," *Environ. Sci. Technol.*, **46**(13), 6900~6914(2012).
20. Adegboyega, N. F., Sharma, V. K., Siskova, K., Zboril, R., Sohn, M., Schultz, B. J. and Banerjee, S., "Interactions of aqueous Ag^{+} with fulvic acids: mechanisms of silver nanoparticle formation and investigation of stability," *Environ. Sci. Technol.*, **47**(2), 757~764(2012).
21. Thio, B. J. R., Montes, M. O., Mahmoud, M. A., Lee, D. W., Zhou, D. and Keller, A. A., "Mobility of capped silver nanoparticles under environmentally relevant conditions," *Environ. Sci. Technol.*, **46**(13), 6985~6991(2011).
22. Bian, S. W., Mudunkotuwa, I. A., Rupasinghe, T. and Grassian, V. H., "Aggregation and dissolution of 4 nm ZnO nanoparticles in aqueous environments: influence of pH, ionic strength, size, and adsorption of humic acid," *Langmuir*, **27**(10), 6059~6068(2011).
23. Zhang, Y., Chen, Y., Westerhoff, P. and Crittenden, J., "Impact of natural organic matter and divalent cations on the stability of aqueous nanoparticles," *Water Res.*, **43**(17), 4249~4257(2009).
24. Chen, K. L. and Elimelech, M., "Relating colloidal stability of fullerene (C60) nanoparticles to nanoparticle charge and electrokinetic properties," *Environ. Sci. Technol.*, **43**(19), 7270~7276(2009).
25. Zhang, Y., Chen, Y., Westerhoff, P., Hristovski, K. and Crittenden, J. C., "Stability of commercial metal oxide nanoparticles in water," *Water Res.*, **42**(8), 2204~2212(2008).
26. Petosa, A. R., Jaisi, D. P., Quevedo, I. R., Elimelech, M. and Tufenkji, N., "Aggregation and deposition of engineered nanomaterials in aquatic environments: role of physicochemical interactions," *Environ. Sci. Technol.*, **44**(17), 6532~6549(2010).
27. Liu, J., Legros, S., Von der Kammer, F. and Hofmann, T., "Natural organic matter concentration and hydrochemistry influence aggregation kinetics of functionalized engineered nanoparticles," *Environ. Sci. Technol.*, **47**(9), 4113~4120(2013).
28. Li, X., Lenhart, J. J. and Walker, H. W., "Aggregation kinetics and dissolution of coated silver nanoparticles," *Langmuir*, **28**(2), 1095~1104(2011).
29. Li, X. and Lenhart, J. J., "Aggregation and dissolution of silver nanoparticles in natural surface water," *Environ. Sci. Technol.*, **46**(10), 5378~5386(2012).
30. Liu, J. and Hurt, R. H., "Ion release kinetics and particle persistence in aqueous nano-silver colloids," *Environ. Sci. Technol.*, **44**(6), 2169~2175(2010).
31. Dobias, J. and Bernier-Latmani, R., "Silver release from silver nanoparticles in natural waters," *Environ. Sci. Technol.*, **47**(9), 4140~4146(2013).
32. Pace, H. E., Rogers, N. J., Jarolimek, C., Coleman, V. A., Higgins, C. P. and Ranville, J. F., "Determining transport efficiency for the purpose of counting and sizing nanoparticles via single particle inductively coupled plasma mass spectrometry," *Anal. Chem.,* **83**(24), 9361~9369(2011).
33. Domingos, R. F., Baalousha, M. A., Ju-Nam, Y., Reid, M. M., Tufenkji, N., Lead, J. R., Leppard, G. G. and Wilkinson, K. J., "Characterizing manufactured nanoparticles in the environment: multimethod determination of particle sizes," *Environ. Sci. Technol.*, **43**(19), 7277~7284(2009).
34. Filella, M., Zhang, J., Newman, M. E. and Buffle, J., "Analytical applications of photon correlation spectroscopy for size distribution measurements of natural colloidal suspensions: capabilities and limitations," *Colloids Surf., A*, **120**(1), 27~46(1997).
35. Holthoff, H., Egelhaaf, S. U., Borkovec, M., Schurtenberger,

P. and Sticher, H., "Coagulation rate measurements of colloidal particles by simultaneous static and dynamic light scattering," *Langmuir*, **12**(23), 5541~5549(1996).
36. Chen, K. L., Mylon, S. E. and Elimelech, M., "Aggregation kinetics of alginate-coated hematite nanoparticles in monovalent and divalent electrolytes," *Environ. Sci. Technol.*, **40**(5), 1516~1523(2006).
37. Chen, K. L. and Elimelech, M., "Aggregation and deposition kinetics of fullerene (C60) nanoparticles," *Langmuir*, **22**(26), 10994~11001(2006).
38. Liu, J., Legros, S., Ma, G., Veinot, J. G., Von der Kammer, F. and Hofmann, T., "Influence of surface functionalization and particle size on the aggregation kinetics of engineered nanoparticles," *Chemosphere*, **87**(8), 918~924(2012).
39. Kaszuba, M., McKnight, D., Connah, M. T., McNeil-Watson, F. K. and Nobbmann, U., "Measuring sub nanometre sizes using dynamic light scattering," *J. Nanopart. Res.*, **10**(5), 823~829(2008).
40. Camli, S. T., Buyukserin, F., Balci, O. and Budak, G. G., "Size controlled synthesis of sub-100nm monodisperse poly (methylmethacrylate) nanoparticles using surfactant-free emulsion polymerization," *J. Colloid Interface Sci.*, **344**(2), 528~532(2010).
41. Li, Y., Zhang, Q., Zhao, X., Yu, P., Wu, L. and Chen, D., "Enhanced electrochemical performance of polyaniline/ sulfonated polyhedral oligosilsesquioxane nanocomposites with porous and ordered hierarchical nanostructure," *J. Mater. Chem.,* **22**(5), 1884~1892(2012).
42. Li, X. A., Lenhart, J. J. and Walker, H. W., "Dissolution-Accompanied Aggregation Kinetics of Silver Nanoparticles," *Langmuir*, **26**(22), 16690~16698(2010).
43. Balnois, E., Wilkinson, K. J., Lead, J. R. and Buffle, J., "Atomic force microscopy of humic substances: effects of pH and ionic strength," *Environ. Sci. Technol.*, **33**(21), 3911~3917(1999).
44. Mylon, S. E., Chen, K. L. and Elimelech, M., "Influence of natural organic matter and ionic composition on the kinetics and structure of hematite colloid aggregation: Implications to iron depletion in estuaries," *Langmuir*, **20**(21), 9000~9006(2004).
45. Spark, K. M. and Swift, R. S., "Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption," *Sci. Total Environ*., **298**(1), 147~161(2002).
46. Gottschalk, F., Sun, T. and Nowack, B., "Environmental concentrations of engineered nanomaterials: Review of modeling and analytical studies," *Environ. Pollut.*, **181**, 287~300(2013).