

포화된 다공성매체에서 PVP-코팅된 은나노입자의 이동성 연구

배수진¹ · 장민희¹ · 이우춘¹ · 박재우² · 황유식^{1*}

¹안전성평가연구소, 미래환경연구센터

²한양대학교 건설환경공학과

Transport of PVP-coated Silver Nanoparticles in Saturated Porous Media

Sujin Bae¹ · Min-Hee Jang¹ · Woo Chun Lee¹ · Jae-Woo Park² · Yu Sik Hwang^{1*}

¹Future Environmental Research Center, Korea Institute of Toxicology

²Department of Civil & Environmental Engineering, Hanyang University

ABSTRACT

The transport of silver nanoparticles (AgNPs) was investigated through a column packed with sand. A series of column experiments were carried out to evaluate the effect of ionic strength (IS), pH, electrolyte type and clay mineral on mobility of polyvinylpyrrolidone-coated silver nanoparticles (PVP-AgNPs). The deposition of PVP-AgNPs was increased with increasing solution ionic strength and decreasing pH. Furthermore, the deposition of PVP-AgNPs was affected by the electrolyte type (NaCl vs. NaNO₃) and was shown to be greater at NaNO₃ solution. Also, the transport of PVP-AgNPs was greatly increased after the pre-deposition of clay particles on sand. Our results suggest that various environmental factors can influence the mobility of PVP-AgNPs in soil-groundwater systems and should be carefully considered in assessing their environmental risks.

Key words : Silver nanoparticles, Transport, Ionic strength, pH, Clay

1. 서 론

은나노는 가장 널리 사용되고 있는 나노물질 중 하나로, 가전제품, 화장품, 유아용품, 고기능 섬유 등의 다양한 소비재에 적용되고 있다(Wisner et al., 2006; Tian et al., 2010). 2008년 환경부 조사결과에 따르면 은나노는 국내에서 연간 약 6만톤이 유통되고 있으며, 이용량은 약 5만톤으로 점점 증가하는 추세이다(Korea Environment Institute, 2011). 이와 같이 은나노의 사용량 증가는 다양한 분야로 확대됨에 따라 미국, EU, 호주 등의 선진국에서 나노물질의 환경·건강·안전 관리에 대해 매우 중요하게 다루고 있다(Benn and Westerhoff, 2008; Gottschalk and Nowack, 2011). 최근에는 은나노의 환경 및 인체 유해성을 입증하는 연구 결과가 지속적으로 제시되면서, 은나노의 위해성에 대한 문제가 현안으로 부각되고 있다(Panyala et al., 2008).

나노물질의 위해성을 판단하기 위해서는 환경 내 나노입자의 거동(fate) 및 이동성(transport)을 이해하는 것이 필수적이다. 특히 은나노를 함유하고 있는 다양한 소비재의 세척수 및 매립으로 인해 토양으로 전이될 가능성이 높아 토양 및 지하수에서의 이동성을 연구하는 것이 매우 중요하다(Panyala et al., 2008). 일반적으로 실제 환경에 존재하는 다양한 환경변수(이온의 종류와 농도, pH, 자연 유기물, 입자상 물질 등)는 나노물질의 거동에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Chen and Elimelech, 2007; Domingos et al., 2009; Jassby et al., 2012; Gondikas et al., 2012). 이전 연구결과에 따르면 은나노는 낮은 이온강도 또는 자연유기물이 존재하는 수환경 조건에서 비교적 안정하게 존재하지만, 이온강도가 증가됨에 따라 응집속도가 증가되고 토양 흡착량도 증가하는 것으로 알려져 있다(Bae et al., 2013; Huynh and Chen, 2011). 특히 이러한 환경변수와의 반응을 통해 나노물질의 표면 및 거동

*Corresponding author : yshwang@kitox.re.kr

Received : 2015. 12. 7 Reviewed : 2015. 12. 14 Accepted : 2015. 12. 22

Discussion until : 2016. 4. 30

특성(표면전하, 확산이중층, 응집, 분산 등)이 변화됨에 따라 환경 내 은나노의 이동성도 다양한 양상들이 나타난다 (Chen and Elimelech, 2007; Domingos et al., 2009; Badawy et al., 2010). 최근 수환경에서의 은나노 거동에 대한 연구들은 많이 진행되었으나, 토양/지하수 환경 내에서의 은나노의 거동 및 이동성에 관한 연구들이 상대적으로 미흡하여 이에 대한 체계적인 연구가 필요하다.

이에 따라 본 연구에서는 컬럼을 이용하여 토양환경 내 은나노물질의 이동성을 연구하였다. 특히 다양한 환경변수들 중 이온세기, 전해질 종류, pH, 입자상 물질(점토입자)에 따라 은나노물질의 이동성을 규명하여, 실제 토양·지하수 환경 내 은나노물질의 거동 및 이동성을 이해하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 은나노물질

일반적으로 은나노물질은 분산안정성을 증대시키기 위해 citrate, polyethyleneimine, polyvinylpyrrolidone 등과 다양한 코팅제로 코팅된 형태로 사용되는데, 특히 PVP로 코팅된 은나노물질은 정전기적 반발력과 함께 입체장애 효과에 의해 분산안정성을 증가시키므로 그에 대한 관심이 증가하고 있다. 이에 본 연구에서는 polyvinylpyrrolidone(PVP)로 코팅된 은나노물질을 대상물질로 선정하였고, nanoComposix(San Diego, USA)사에서 구입하였다.

구입한 은나노물질의 형태상 특성과 입자크기를 측정하기 위해 TEM(JEM2010, JEOL, Japan)을 이용하였다. 분석된 이미지에서 입자분포를 파악하기 위해 미국 Ruler사의 TEM size analysis의 프로그램을 이용하였다. 나노물질의 평균 크기와 전치반폭(full width at half maximum, FWHM)의 통계정보를 구하기 위해 OriginPro-8 프로그램을 이용하여 Gaussian 그래프로 피팅하였다. 그리고 은나노의 입자크기(hydrodynamic diameter)와 표면전하를 측정하기 위해 DLS(ZetaSizer Nano ZS, Malvern Instruments Inc, UK) 기기를 이용하였으며, 분석방법은 5 mg/L로 희석한 나노물질을 입자크기 측정용 disposable cuvette(Kartell, Italia)과 표면전하 측정용 zeta cell에 넣고 25°C에서 측정하였다.

실험에 사용된 NaCl, NaNO₃, NaOH, HCl, HNO₃ 시약은 ACS(American Chemical Society) 등급의 분석용 등급으로 사용하였다.

2.2. 모래

본 컬럼 실험에는 다공성 매체로써 250-300 um 크기의

quartz sand(Sigma-Aldrich, Missouri, USA)를 사용하였다. 모래는 불순물을 제거하기 위하여 다음과 같이 산-염기 세척 후 사용하였다. 우선 DI water에 모래를 넣고 상층액이 깨끗해질 때까지 세척을 반복하였다. DI water로 세척한 모래는 2 L의 10% HNO₃에 48시간 동안 담가둔 후 pH가 중성이 될 때까지 DI water로 세척하였다. 그 후 2 L의 5 M NaOH에 48시간 동안 담가둔 후 다시 pH가 중성이 될 때까지 DI water로 세척을 반복하였다. 세척이 끝난 후 모래는 하루 동안 60°C 건조기에서 건조시켰다.

2.3. 점토입자

본 실험에 사용한 점토입자는 montmorillonite로 Clay Minerals Society(Wyoming, USA)에서 구입하였으며, 아래와 같이 Tombácz et al.(2001)의 방법을 참고하여 전처리하였다. 먼저 2 um보다 작은 사이즈의 montmorillonite를 회수하기 위해 10 g/L montmorillonite를 DI water에 넣고 probe sonicator(Ultrasonic Homogenizer, Coleparmer Instruments, USA)로 15분간 60 W로 분산하였다. DI water 분산된 montmorillonite는 자기교반기를 이용하여 4시간 동안 섞어 주고 하룻동안 침전시켜 상층액과 침전물을 분리하였다. 양이온으로 치환된 montmorillonite를 만들기 위해 분리된 montmorillonite에 NaCl을 넣고 2시간 동안 교반한 후 원심분리로 montmorillonite를 분리하였다. 상층액은 제거하고 0.01 M NaCl로 교체한 다음 다시 원심분리로 분리하고 이러한 과정을 통해 총 3번에 걸쳐 세척 후 분산된 montmorillonite를 분리하였다. 최종 침전물을 투석막(10000 MWCO, Spectrum Laboratories, USA)으로 옮긴 후 montmorillonite 용액이 0.01 M NaCl이 될 때까지 투석액을 교환하였다. 분산과정이 끝난 montmorillonite 용액을 4°C 암조건에서 보관하였다.

2.4. 컬럼 실험

컬럼실험은 Kontes Chromaflex[®] 컬럼(내경 1.0 cm, 길이 30 cm)을 이용하여 수행하였다. 컬럼은 정량 펌프(REGLO Digital MS-2/6, ISMATEC[®], Wertheim, Germany)를 이용하여 실험하고자 하는 조건의 바탕용액을 2-3 cm 높이로 먼저 흘려준 다음 모래를 바탕용액 아래 0.5 cm 높이까지 충전한 후 용액 속 기포를 제거하기 위해서 컬럼을 두드려 주었다. 이러한 과정은 컬럼에서 모래의 높이가 15 cm가 될 때까지 반복하여 수행하였다. 모래의 충전이 끝나면 하루 동안 10 mL/h의 흐름 속도로 바탕용액을 계속 흘려주었으며, 전체적인 실험과정의 모식도를

Fig. 1에 나타내었다. 본 실험에서 사용된 모래의 공극비는 36%였다.

은나노용액은 정량 펌프를 이용하여 10 mL/h의 흐름 속도로 3시간 동안 모래로 충전된 컬럼에 주입하고 그 후

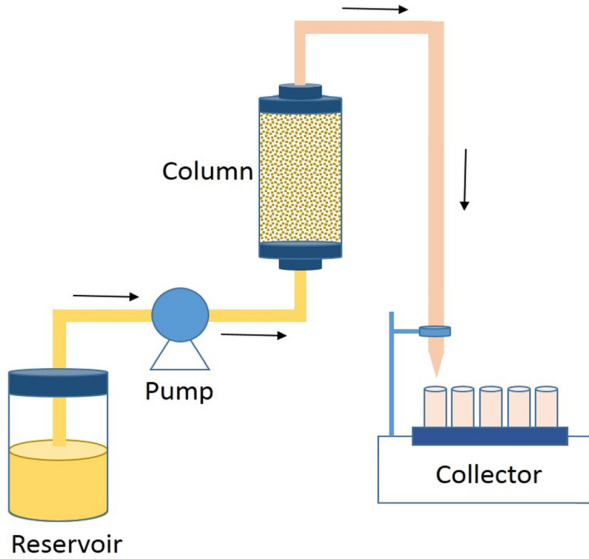


Fig. 1. Schematic diagram of the column experiments.

다시 바탕용액을 3시간 동안 흘려주었다. 유출수(effluent)는 fraction collector(RETRIEVER 500, Alliance Analytical Inc., Boston, USA)를 이용하여 6분 간격으로 샘플링 하였다. 은나노물질의 농도는 UV-Vis spectrometer(Lambda 25 UV-Vis spectrometer, PerkinElmer Life and Analytical Sciences, USA)를 이용하여 430 nm 파장에서 분석하였다.

본 실험에서 은나노의 이동성에 대한 이온세기의 영향을 평가하기 위해서 pH 6인 0.1, 0.2, 0.3, 1 mM NaCl을 바탕용액으로 사용하였다. pH의 변화에 따른 은나노의 이동성 영향을 살펴보기 위해 0.3 mM NaCl인 바탕용액으로 pH 4, 6, 10에서 수행하였다. 그리고 전해질 종류에 따른 이동성 영향을 연구하기 위해서 pH 6의 0.3 mM NaCl와 NaNO₃ 용액으로 실험을 실시하여 비교 평가하였다. 마지막으로 토양 내 점토입자가 존재함에 따라 은나노의 이동성 영향을 평가하기 위해 은나노용액과 동일한 방법으로 모래로 충전된 컬럼에 100 mg/L의 montmorillonite를 흘려 주어 점토입자가 포화된 모래 컬럼을 이용하여 DI water와 1 mM NaCl에서 실험을 실시하였다. 모든 실험에서 이용된 은나노의 농도는 1 g/L의 stock solution를 희석하여 5 mg/L으로 준비하여 은나노의 이동성 영향을 살펴 보았다.

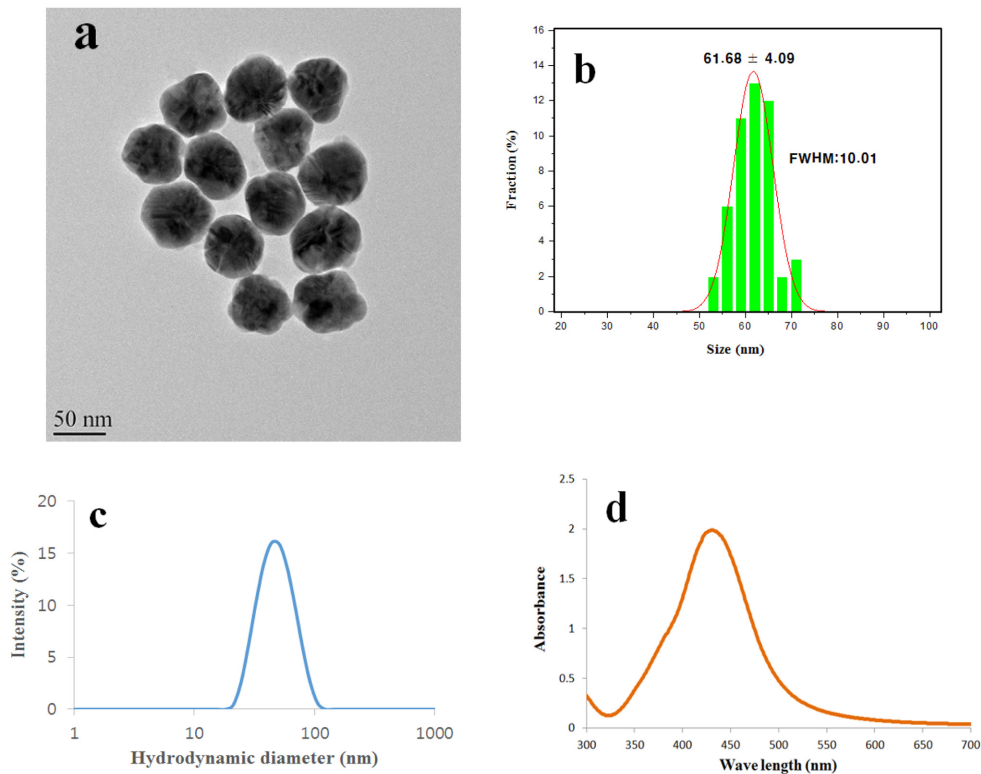


Fig. 2. TEM image (a), average size (b), hydrodynamic diameter (c) and wavelength (d) of PVP-coated AgNPs.

3. 결과 및 고찰

3.1. 은나노물질 특성

실험에 사용한 PVP 코팅된 은나노입자의 크기와 모양을 파악하기 위해 TEM 분석한 결과, 은나노는 구형을 띠고 있으며 61.68 ± 4.09 nm의 크기를 확인하였다(Fig. 2a and 2b). 또한 전치반폭은 10.01 nm로 좁은 입자분포 양상을 띠고 있어 입자크기가 균등한 것을 확인하였다(Fig. 2b). Hydrodynamic diameter를 측정된 결과, 74 nm로 실제 크기보다 큰 것으로 나타났는데, 이는 DLS의 입자크기는 수화반경까지 측정하기 때문에 일반적인 실제크기 보다 hydrodynamic diameter가 크게 나타난 것을 알 수 있다(Fig. 2c). UV-Vis를 통해 흡광되는 파장을 조사한 결과, 430 nm의 wavelength를 확인하였으며, nanoCompositix사에서 제공한 정보와 일치하는 것을 확인하였다(Fig. 2d).

3.2. 이온세기의 영향

PVP로 코팅된 은나노에 대한 이온세기별 지중에서의 거동 양상을 살펴보고자 0.0~1.0 mM NaCl로 pH 6에서 칼럼 실험을 수행하였다. 전반적으로 이온세기가 증가할수록 이동성이 낮아지는 양상을 띠고 있으며, 1 mM NaCl 이상에서는 대부분 모래 표면에 흡착된 것으로 나타났다(Fig. 3). 특히 DI water로 수행된 실험의 경우, 다공성 매체 내 대부분 나노입자가 이동되고 흡착되는 양은 아주 미비한 것으로 확인되었다. 이온세기에 따라 나노입자의 zeta potential을 측정하면, 이온세기가 0 mM에서 1 mM로 증가할수록 $-48.09 \pm 1.69 \sim -42.04 \pm 1.28$ mV로 감소하였다. 일반적으로 모래는 중성환경에서 음전하를 띠는 것으로 알려져 있으며, Kim and Lawler(2005) 연구에서도 pH 6에서 이온세기가 10 mM일때 모래의 zeta potential이 $-55 \sim -60$ mV로 나타나는 것을 확인한 바 있다. 그러므로 용액의 이온세기가 증가함에 따라 은나노입자와 모래의 표면전하는 점차 감소하게 되고, 이로 인해 나노입자와 모래입자간의 정전기적 반발력이 감소되기 때문에 은나노입자의 이동성은 감소되는 것으로 판단된다. 본 연구결과와 유사하게, Braun et al.(2015)의 연구에서 이온세기의 적은 변화(0 mM에서 1 mM $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)로 은나노의 이동성이 95% 이상 감소하였고, 스웨덴의 Tsegay Mengestab 연구단(2015)의 연구에서도 pH 6.3인 조건에서 낮은 이온세기인 0.1 mM과 1 mM NaCl의 칼럼 실험에서 나노물질의 이동성이 90% 감소하는 결과를 보였다.

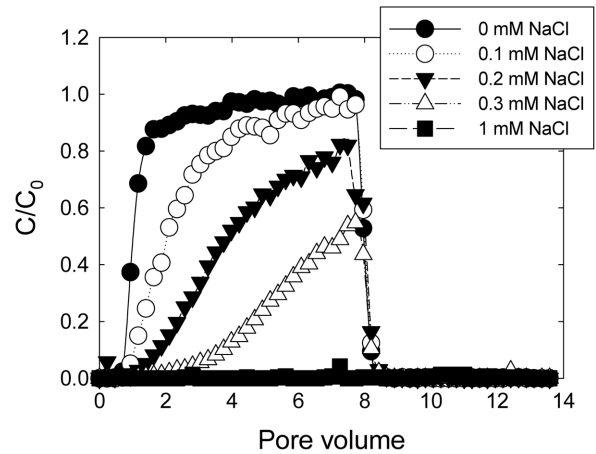


Fig. 3. Breakthrough curves for effect of ionic strength at pH 6.

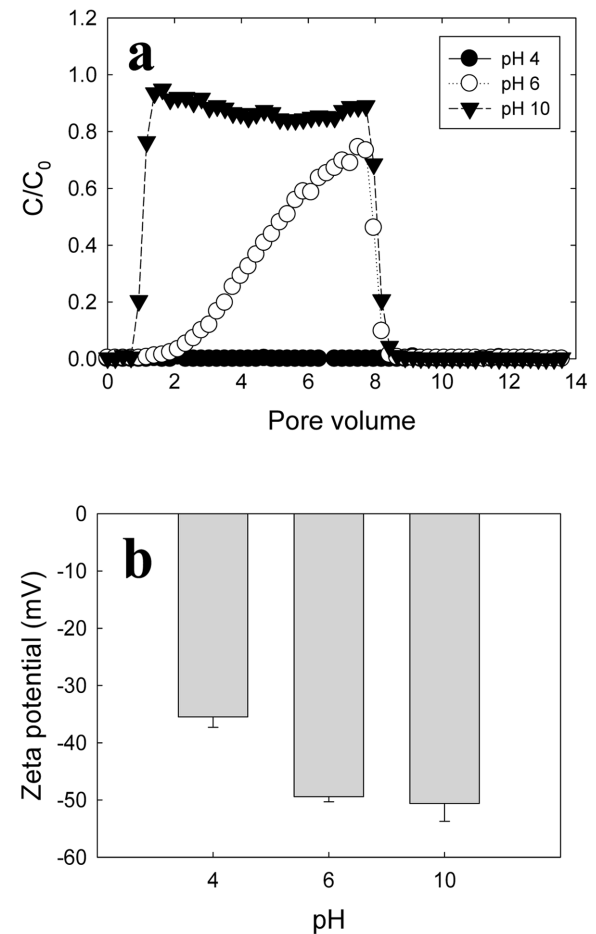


Fig. 4. Breakthrough curves (a) and zeta potential (b) of PVP-coated AgNPs as a function of pH at 0.3 mM NaCl.

3.3. pH의 영향

pH 4, 6, 10에 따라 지중 내 PVP로 코팅된 은나노의 거동 양상을 살펴보고자 0.3 mM NaCl에서 칼럼 실험을

수행하였다. 나노입자는 pH가 높을수록 흡착량은 감소하고 대부분 이동되는 것으로 나타났다(Fig. 4a). pH에 따른 나노입자의 zeta potential를 보면, pH 4에서는 -35 mV 이고 pH 6에서는 -50 mV로 pH 증가함에 따라 음의 표면전하값은 증가하는 것으로 나타났다(Fig. 4b). 이러한 표면전하의 차이로 인해, pH 4에서는 대부분 모래표면에 흡착되어 이동되지 않고, pH 6에서는 일부 흡착되고 시간이 지날수록 이동량이 증가되는 것을 확인하였다. 하지만 pH 6과 10의 나노입자의 표면전하는 유사함에도 불구하고 pH 10에서는 대부분 이동되었다. 이는 Kim and Lawler(2005)에 따르면 10 mM KCl 조건에서 pH가 6에서 10으로 증가할수록 모래의 표면전하가 -55 mV에서 -65 mV로 음전하를 띠는 전하량이 증가되기 때문이다. 다시 말해, 토양 내 pH가 증가할수록 모래와 은나노의 표면전하도 음전하를 띠는 전하량이 증가됨에 따라 입자간의 전기적 반발력이 증가되어 이와 같은 결과가 나타난 것으로 판단된다.

3.4. 전해질 종류에 따른 영향

바탕용액의 전해질 종류에 따른 은나노물질의 이동성 영향을 평가하기 위하여 0.3 mM NaCl과 NaNO₃ 용액을 대상으로 실험을 실시하였다. pH 6인 조건에서 바탕용액의 전해질 종류에 따른 은나노물질의 이동성을 Fig. 5에 나타내었다. 실험 결과, 동일한 이온세기에서 NaCl보다 NaNO₃에서 은나노의 이동성이 감소한 것을 확인할 수 있다. 동일한 이온세기에서 NaCl과 NaNO₃의 표면전하는 -49.42 ± 0.89 mV와 -28.67 ± 1.62 mV로 큰 차이를 확인하였다. 이러한 차이는 Badawy et al.(2010)의 연구 결과에 의하면 NaCl 용액에서 은나노물질에서 release된 은이온과 Cl가 결합하여 소량의 AgCl이 생성되고 생성된 AgCl로 인해 은나노의 표면전하가 증가하기 때문이라고 설명하고 있다.

3.5. 점토입자의 영향

PVP로 코팅된 은나노에 대한 점토입자의 존재 유무에 따른 이동성의 영향을 살펴보고자 DI water와 1.0 mM NaCl에서 칼럼 실험을 수행하였고 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Montmorillonite가 존재하지 않는 조건에서 DI water 실험에서는 대부분의 은나노는 이동되지만 1.0 mM NaCl에서는 대부분의 은나노가 모래에 흡착되는 것으로 나타났다. 반면 montmorillonite가 존재하면 동일한 조건에서 은나노의 이동성은 모두 증가한 것을 확인할 수 있다. 특히 이전 1.0 mM NaCl의 실험에서는 은나노의 이동성이 없는 것으로 나타났지만, montmorillonite의

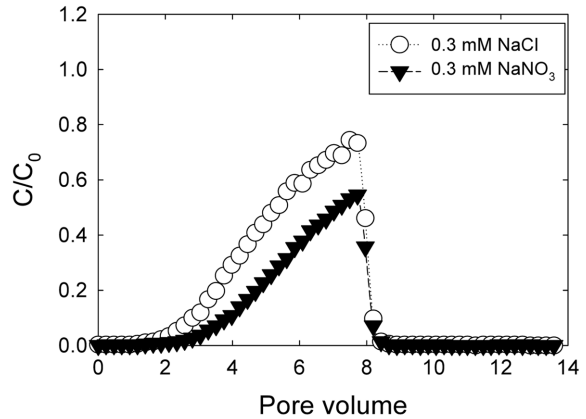


Fig. 5. Breakthrough curves of PVP-coated AgNPs on electrolyte type at pH 6.

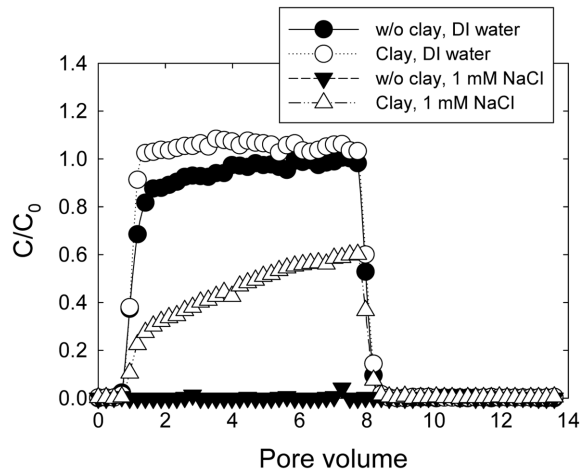


Fig. 6. Breakthrough curves of PVP-coated AgNPs in the absence/presence of clay under solution conditions of DI water and 1 mM NaCl concentration at pH 6.

존재로 인해 은나노 이동성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 모래 표면에 존재하는 deposition 자리에 점토입자가 대부분 흡착되고 이로 인해 은나노가 모래로 deposition 되는 것을 방해를 받아 이동성이 증가된다. 또한 낮은 이온세기의 환경에서 deposition된 점토입자가 음전하를 가진 face의 전기적 이중층이 확장됨으로써 점토입자와 은나노와의 흡착을 감소시켜 은나노입자의 이동성이 증가되는 것으로 판단된다(Pol et al., 2002; Tombacz and Szekeres, 2004; Cornelis et al., 2013; Liu, 2014; Zhou et al., 2012).

4. 결 론

본 연구에서는 토양 및 지하수환경 내 pH, 이온세기,

전해질종류, 점토광물의 존재여부 등과 같은 환경인자들이 은나노의 이동성에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 연구하였다. 이온세기가 증가하거나 pH가 감소하면 은나노입자의 이동성이 감소하였다. 이러한 결과는 은나노입자의 표면전하 변화로 인한 현상으로 DLVO 이론에 적용하여 나노입자의 거동 및 이동성을 해석하기 위해서는 추후 연구가 진행되어야 한다. 그리고 전해질 종류와 montmorillonite의 존재도 은나노의 이동성에 영향을 주는 것으로 확인 되었다. NO₃보다 Cl가 존재하는 조건에서 AgCl의 생성으로 인해 은나노입자의 이동성은 증가하였다. 또한 montmorillonite의 존재로 인해 은나노의 이동성이 크게 증가하였는데, 이는 porous media의 deposition 공간을 점토입자가 먼저 차지하고 이 점토입자가 큰 음전하를 갖기 때문에 은나노와의 전기적 반발력이 더 크게 작용되어 이와 같은 결과가 나타나는 것으로 판단된다.

본 연구의 결과를 통해 은나노물질을 함유한 제품의 사용, 매립 등으로 은나노 물질이 토양 및 지하수 환경 내 은나노의 이동성을 예측하자면, 실제 토양 내 다량의 점토입자가 존재하기 때문에 은나노는 토양에 흡착되어 머물기 보다는 크게 확산될 것으로 판단된다. 그러나 자연 환경에는 더 많은 환경인자들이 복합적으로 존재하기 때문에 다양한 환경매체 내 나노입자의 거동, 이동성, 변환 등에 대한 연구들이 더 필요할 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 환경부 “토양지하수오염방지기술개발사업(The GAIA Project, (2012000550001)) 복합오염녹색연구단 과제”와 안전성평가연구소 “제조나노물질 환경유해성 평가 기술 구축(Environmental Risk Assessment of Manufactured Nanomaterials, (KK-1505-01)) 사업”으로 지원받았습니다.

References

Badawy, A.E., Luxton, T., Silva, R., Scheckel, K., Suidan, M., and Tolaymat, T., 2010, Impact of environmental conditions (pH, ionic strength, and electrolyte type) on the surface charge and aggregation of silver nanoparticles suspensions, *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 1260-1266.

Bae, S., Hwang, Y.S., Lee, Y., and Lee, S., 2013, Effects of water chemistry on aggregation and soil adsorption of silver nanoparticles, *Environ. Health Toxicol.*, **28**, 1-7.

Benn, T.M. and Westerhoff, P., 2008, Nanoparticle silver

released into water from commercially available sock fabrics, *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 4133-4139.

Braun, A., Klumpp, E., Azzam, R., and Neukum, C., 2015, Transport and deposition of stabilized engineered silver nanoparticles in water saturated loamy sand and silty loam, *Sci. Total Environ.*, **535**, 102-112.

Chen, K.L. and Elimelech, M., 2007, Influence of humic acid on the aggregation kinetics of fullerene (C₆₀) nanoparticles in monovalent and divalent electrolyte solutions, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **307**, 126-134.

Cornelis, G., Pang, L., Doolette, C., Kirby, K.J., and McLaughlin, M.J., 2013, Transport of silver nanoparticles in saturated columns of natural soils, *Sci. Total Environ.*, **463-464**, 120-130.

Domingos, R.F., Tufenkji, N., and Wilkinson, K.J., 2009, Aggregation of titanium dioxide nanoparticles: Role of a fulvic acid, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 1282-1286.

Gondikas, A.P., Morris, A., Reinsch, B.C., and Marinakos, S.M., 2012, Cysteine-induced modifications of Zero-valent silver nanomaterials: Implications for particle surface chemistry, aggregation, dissolution, and silver speciation, *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 7037-7045.

Gottschalk, F. and Nowack, B., 2011, The release of engineered nanomaterials to the environment, *J. Environ. Monitor.*, **13**, 1145-1155.

Huynh, K.A. and Chen, K.L., 2011, Aggregation kinetics of citrate and polyvinylpyrrolidone coated silver nanoparticles in monovalent and divalent electrolyte solutions, *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 5564-5571.

Jassby, D., Budarz, J.F., and Wiesner, M., 2012, Impact of aggregate size and structure on the photocatalytic properties of TiO₂ and ZnO nanoparticles, *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 6934-6941.

Kim, J. and Lawler, D.F., 2005, Characteristics of zeta potential distribution in silica particles, *B. Kor. Chem. Soc.*, **26**, 1083-1089.

Korea Environment Institute, 2011, Study on the Regulatory Scheme for the Safety of Manufactured Nanomaterials.

Liu, J., 2014, Heteroaggregation of Silver Nanoparticles with Clay Minerals in Aqueous System, The Ohio State University Graduate School Master's degree Collection of dissertations.

Panyala, N., Pena-Mendze, E., and Havel, J., 2008, Silver or silver nanoparticles: A hazardous threat to the environment and human health?, *J. Appl. Biomed.*, **6**, 117-129.

Pol, V.G., Srivastava, D., Palchik, O., Palchik, V., Slifkin, M., Weiss, A., and Gedanken, A., 2002, Sonochemical deposition of silver nanoparticles on silica spheres, *Langmuir*, **18**, 3352-3357.

Tian, Y., Gao, B., Silvera-Batista, C., and Ziegler, K. J., 2010,

Transport of engineered nanoparticles in saturated porous media, *J. Nanopart Res.*, **12**(7), 2371-2380.

Tombácz, E., Csanaky, C., and Illes, E., 2001, Polydisperse fractal aggregate formation in clay mineral and iron oxide suspensions, pH and ionic strength dependence, *Colloid. Polym. Sci.*, **279**, 484-492.

Tombácz, E. and Szekeres, M., 2004, Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes, *Appl. Clay Sci.*, **27**, 75-94.

Tsegay Mengestab, Degree Project at the Department of Earth Sciences, Department of Earth Sciences, Uppsala University, 2015, Report on Fate and Transport of Nano-TiO₂ in Saturated Porous Media: Effect of pH, Ionic Strength and Flow Rate Layer (in Sweden).

Wisner, M.R., Lowry, G.V., Alvarez, P., Dionysiou, D., and Biswas, P., 2006, Assessing the risks of manufactured nanomaterials, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 4336-1315.

Zhou, D., Abdel-Fattah, A.I., and Keller, A.A., 2012, Clay particles destabilize engineered nanoparticles in aqueous environments, *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 7520-7526.