

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.11.016

pH、离子强度及电解质种类 对纳米氧化锌聚集和溶解的影响*

张瑞昌¹ 章海波² 涂 晨² 骆永明^{1,2,**}

(1. 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 南京, 210008;
2. 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室(烟台海岸带研究所), 烟台, 264003)

摘 要 本文初步探讨了不同 pH、离子强度及电解质种类对纳米氧化锌(ZnO NPs) 稳定性(聚集沉降和溶解)的影响。沉降实验表明, pH 越靠近零电荷点(~ pH 9.2) ZnO NPs 聚集体尺寸越大, 沉降速度越快, 稳定性越低; 中性 pH 条件下, 随着离子强度的增加, ZnO NPs ζ 电位绝对值减小, 聚集体尺寸相应变大, 沉降速度加快, 稳定性降低。中性 pH 时 ZnO NPs ζ 电位为正值, 阴离子较阳离子更易使 ZnO NPs 聚集沉降, 且 SO_4^{2-} 的影响远大于 Cl^- 。溶解实验显示, pH 2—11 Zn^{2+} 都会释放到溶液中, pH > 7.5 ZnO NPs 溶解量 < 5%; pH < 6, 超过 60% 的 Zn^{2+} 释放到溶液中。中性条件下, 离子强度越高, ZnO NPs 越易溶解, 且 Ca^{2+} 对纳米氧化锌溶解的促进作用强于 Na^+ 。这表明离子对纳米氧化锌溶解的促进可能源于阳离子与颗粒表面的离子交换机制。
关键词 纳米氧化锌, 离子强度, pH, 聚集, 溶解。

Influence of pH, ionic strength, and electrolyte type on the aggregation and dissolution of zinc oxides nanoparticles

ZHANG Ruichang¹ ZHANG Haibo² TU Chen² LUO Yongming^{1,2,**}

(1. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing, 210008, China; 2. Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, 264003, China)

Abstract: Because of the widespread production and utilization, zinc oxides nanoparticles (ZnO NPs) are inevitably released into soil and may generate adverse biological effects on organisms. The stability of ZnO NPs significantly affects their mobility and ecotoxicity and thus has been widely concerned. This study assessed the stability (aggregation, sedimentation and dissolution) of ZnO NPs influenced by different pH, ionic strength and electrolyte type. The results of sedimentation experiment showed that the absolute zeta potential decreased when the pH of nanoparticles suspension was closer to point of zero change (~ pH 9.2), which resulted in larger aggregate size, faster sedimentation and lower stability of ZnO NPs. Absolute zeta potential of ZnO NPs decreased with the increase of ionic strength, which led to larger particle size and faster sedimentation rate of ZnO NPs in neutral pH. Due to the positive charge on the surface, the influence of anions on ZnO NPs aggregation was more significant than that of cations, and the effect of SO_4^{2-} was greater than that of Cl^- . The results of dissolution experiments showed that zinc ions could be released into the aqueous phase at pH from 2 to 11. When pH was higher than 7.5, less than 5% of zinc was released, while when pH was lower than 6, over 60% of zinc was released. The dissolution of ZnO

2014年1月24日收稿。

* 国家自然科学基金重点项目(41230858); 国家自然科学基金面上项目(41171248)资助。

** 通讯联系人, Tel: 0535-2109007; E-mail: ymluo@yic.ac.cn

NPs was investigated under the condition of different electrolyte types at neutral pH. The results indicated that the solubility of ZnO NPs increased with ionic strength, and the effect of Ca^{2+} on the dissolution of ZnO NPs was greater than that of Na^+ . This result implied that ion exchange between cations and zinc ions on the surface of ZnO NPs might have facilitated the dissolution of the nanoparticles.

Keywords: zinc oxides nanoparticles, ionic strength, pH, aggregation, dissolution.

土壤是陆地生态系统的重要组成部分,是地球上各种人为的和自然的污染物的“汇”,地球上大部分的污染物最终滞留在土壤中^[1]. 纳米氧化锌(ZnO NPs)具有特殊的电学与光学性质,是商业化最早的纳米材料之一,目前已被广泛应用于橡胶、化妆品、医药、化纤、电子等行业^[2-3]. 我国 ZnO NPs 的生产规模已超过 $10 \text{ kt}\cdot\text{a}^{-1}$ ^[4]. 由于大量的生产和应用,ZnO NPs 不可避免地进入土壤环境. 调查发现,欧洲、美国的土壤中 ZnO NPs 含量已达数个 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的量级^[3,5].

纳米材料一旦进入环境,其迁移性、生物可利用性和毒性很大程度上受到其稳定性的影响^[6],因此研究环境介质中纳米材料的稳定性是预测其环境归趋和生物毒性的基础. 大量研究发现,pH、离子强度及组成会影响着纳米颗粒的聚集和稳定性能^[6-11]. French 等研究发现,pH 4.5 时 4—5 nm TiO_2 颗粒在离子强度 $4.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中缓慢聚集为 50—60 nm 的稳定颗粒,离子强度增加至 $16.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,颗粒在 15 min 内聚集成微米级;pH 5.8—8.2 时,微米颗粒在 5 min 之内就会形成;在相同 pH 和离子强度下, CaCl_2 对纳米 TiO_2 聚集产生的影响较 NaCl 更大^[10]. Bian 等在沉降实验中发现,中性条件下 4 nm ZnO NPs 在 $0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中于 2 h 内快速沉降,而较低离子强度下 ZnO NPs 在溶液中稳定存在^[11].

ZnO NPs 比其他金属氧化物纳米颗粒(如 TiO_2 、 SiO_2 、CuO 等)的毒性更大,主要是因为环境中 ZnO NPs 易于溶解出毒性很高的 Zn^{2+} ^[12-13],因此研究 ZnO NPs 的溶解特性对于揭示其致毒机理意义重大. ZnO NPs 的溶解性与粒径相关,粒径越小,颗粒比表面积越大,溶解性越高^[11,14-16]. pH 在 ZnO NPs 的溶解中起到重要作用,酸性或碱性条件下,ZnO 与 H^+ 或 OH^- 反应生成溶解性的 Zn^{2+} 或 $\text{Zn}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ^[11].

本文主要研究 pH、离子组分及其强度这两种重要的土壤环境因素对 ZnO NPs 的聚集沉降和溶解性的影响,以期对 ZnO NPs 在土壤中的迁移及其风险提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 实验试剂

ZnO NPs 购于上海阿拉丁试剂,纯度 >99.9%,采用扫描电子显微镜(S-4800,日本日立)观察颗粒形貌和粒径大小发现,ZnO NPs 颗粒近似球形,粒径 ~30 nm(图 1);分析纯氢氧化钠、氯化钠、氯化钙、硫酸钠均购自国药集团化学试剂有限公司;18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 超纯水由 PALL 超纯水仪(Cascade LS)制备.

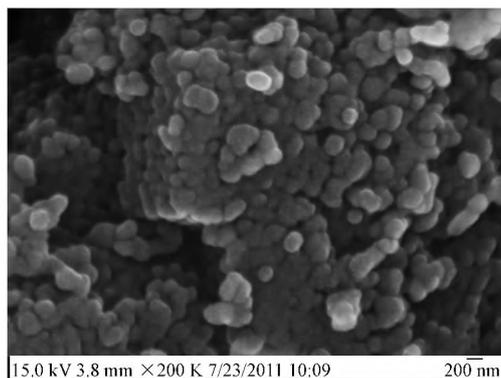


图 1 ZnO NPs 的 SEM 图

Fig. 1 SEM image of the ZnO NPs

1.2 实验方法

1.2.1 聚集沉降实验

将 500 mg ZnO NPs 加入 1 L 超纯水中配制 ZnO NPs 母液,于 4 °C 保存 24 h 内使用,使用前超声 (500 W) 30 min.

对 ZnO NPs 进行紫外-可见光谱扫描 (220—800 nm, TU-1810, 北京普析) 发现 ZnO NPs 在 363 nm 处出现强烈吸收. 配制一系列浓度梯度 ZnO NPs 溶液,于 363 nm 测定吸光度,绘制标准曲线,相关系数达 0.995,线性范围在 0—500 mg·L⁻¹,因此,可用 363 nm 处吸光度来表示沉降过程中 ZnO NPs 的浓度.

聚集沉降实验于 ZnO NPs 浓度为 200 mg·L⁻¹ 条件下进行. 母液超声后,加入超纯水和所需离子,用 1 mol·L⁻¹ HCl 或 NaOH 调节 pH (见表 1). 40 min 后采用 ZetaSizer Nano ZS90 (英国马尔文) 通过动态光散射 (DLS) 测定 ZnO NPs 粒径和 ζ 电位,测试前摇匀. 样品在不同时间的吸光度 A 采用紫外-可见分光光度计于波长 363 nm 下测定 A 与初始吸光度 A_0 的比值作为聚集沉降性能指标,实验周期持续 6 h. 每组实验进行 3 次重复,结果取平均值.

1.2.2 ZnO NPs 溶解实验

ZnO NPs 溶解实验于室温条件下 (~25 °C) 在玻璃三角瓶中进行. 不同 pH 和离子条件的 ZnO NPs 溶液在摇床内 150 r·min⁻¹ 振荡 48 h 后,取 10 mL 上清液,12500 r·min⁻¹ 离心 30 min (去除悬浮的 ZnO NPs 颗粒)^[11,14],经 0.22 μ m 滤膜过滤后,将滤液置于聚丙烯塑料管中,采用火焰原子吸收分光光度计 (TAS 990, 北京普析) 测定滤液中 Zn²⁺ 含量. 为验证 ZnO NPs 颗粒的分离效果,采集滤液的紫外-可见吸收光谱,发现在 363 nm 处并未出现明显吸收峰.

表 1 ZnO NPs 沉降实验

Table 1 The parameters of ZnO NPs sedimentation experiments

实验编号	ZnO NPs 浓度 / (mg·L ⁻¹)	pH	电解质种类	离子强度 / (mmol·L ⁻¹)	ZnO NPs 直径 / nm	ζ 电位 / mV
1	200	7.5	NaCl	1	391 ± 89	22.3 ± 3.46
2	200	7.5	NaCl	5	1241 ± 278	17.2 ± 3.31
3	200	7.5	NaCl	10	2056 ± 378	16.6 ± 3.64
4	200	7.5	NaCl	100	1124 ± 190	9.3 ± 2.11
5	200	7.5	CaCl ₂	1	343 ± 89	26.3 ± 4.44
6	200	7.5	CaCl ₂	5	489 ± 103	25.8 ± 3.68
7	200	7.5	CaCl ₂	10	1116 ± 348	22.8 ± 3.88
8	200	7.5	CaCl ₂	100	1029 ± 172	14.8 ± 1.97
9	200	7.5	Na ₂ SO ₄	0.1	355 ± 105	16.3 ± 4.16
10	200	7.5	Na ₂ SO ₄	0.5	621 ± 158	10.0 ± 3.56
11	200	7.5	Na ₂ SO ₄	1	1478 ± 250	8.96 ± 4.22
12	200	7.5	Na ₂ SO ₄	10	1450 ± 264	1.96 ± 3.54
13	200	9.5	NaCl	1	1163 ± 96	-4.89 ± 4.06
14	200	11.0	NaCl	1	919 ± 138	-26.9 ± 5.74

2 结果与讨论

2.1 pH 对 ZnO NPs 聚集沉降的影响

颗粒表面电势 (ζ 电位) 和水动力学粒径随着溶液 pH 的改变而改变^[17]. 在没有优先吸附离子的条件下,颗粒表面的离子化决定着颗粒的表面电势^[17]. 低 pH 条件时, ZnO NPs 表面电势为正;高 pH 时,表面电势变负.

pH 越接近零电荷点 (颗粒表面净电荷为零) 颗粒的粒径越大,稳定性越低,越易沉降. 由图 2A 可见, pH 9.5 时 ZnO NPs 沉降最快,而在 pH 7.5 和 pH 11.0 时较稳定. 本研究中 ZnO NPs 的零电荷点约为 pH 9.2,与文献报道一致^[18]. pH 9.5 时 ζ 电位值为 -4.89 mV (表 1),小于保证颗粒稳定存在的

$\pm 20 \text{ mV}^{[6]}$ 颗粒之间的静电稳定性很弱,易发生聚集沉降. DLS 粒径测试结果很好地印证了这一现象. pH 9.5 时 ZnO NPs 的粒径为 1163 nm,大于 pH 7.5 时的 391 nm 和 pH 11.0 时的 919 nm(图 3A).

2.2 离子强度及电解质种类对 ZnO NPs 聚集沉降的影响

溶液中纳米颗粒的稳定性很大程度上取决于离子强度^[10, 18-20]. 根据压缩双电层理论,离子强度增加,扩散双电层变薄,颗粒之间碰撞结合的几率增加,颗粒易于聚集^[21]. pH 7.5 时,离子强度 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 存在条件下,360 min 后仍有 70% 以上的 ZnO NPs 稳定存在于溶液中;随着离子强度增加至 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,70% 以上 ZnO NPs 在 180 min 内快速沉降(图 2B). DLS 粒径测试结果很好地佐证了这一现象. 随着离子强度由 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 上升到 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,溶液中 ZnO NPs 的粒径由 391 nm 增加至 2056 nm,且离子强度为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,14.9% 的 ZnO NPs 粒径达到 5000 nm;离子强度增至 $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 ZnO NPs 粒径为 1124 nm,较 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时低,这可能是由于部分大颗粒在测试过程中已经沉降(图 3B). ζ 电位测试结果见表 1. 随着离子强度增加,颗粒 ζ 电位下降,根据 Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek(DLVO)理论,颗粒间的静电斥力势能减小,颗粒易于聚集沉降^[11].

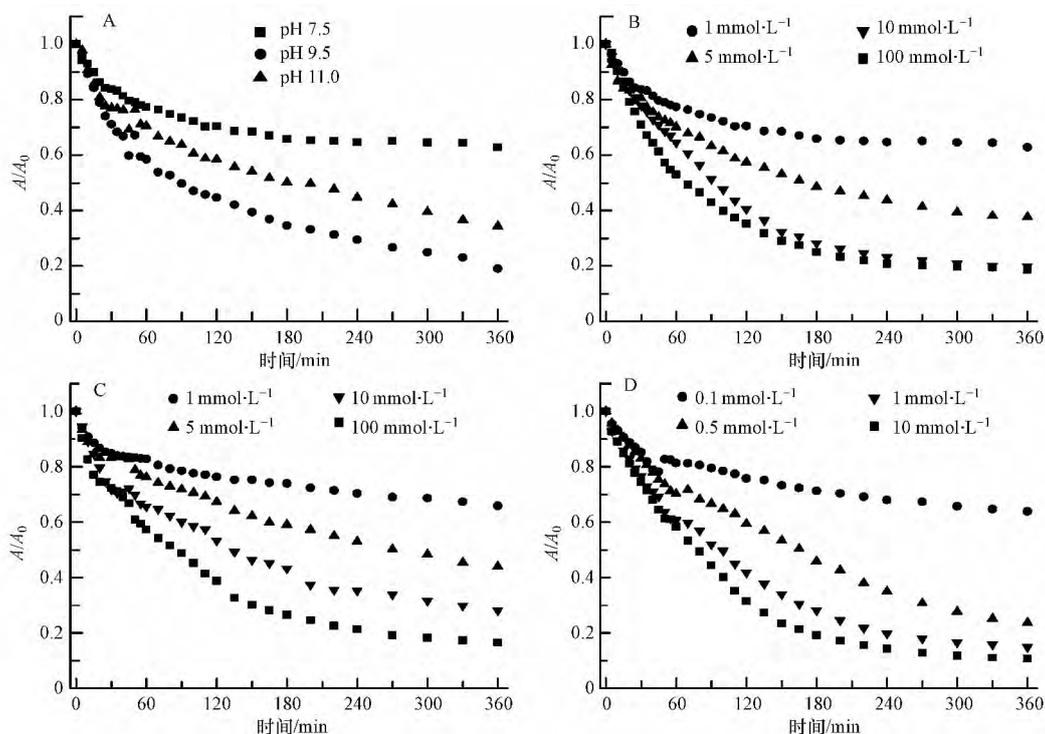


图 2 pH 值、离子强度及电解质种类对 ZnO NPs 沉降的影响

A. pH; B. NaCl; C. CaCl_2 ; D. Na_2SO_4

Fig. 2 The effects of pH, ionic strength and electrolyte type on the sedimentation of ZnO NPs

与 NaCl 相比,相同离子强度 CaCl_2 存在条件下,ZnO NPs 粒径更小,沉降稍慢,离子强度达到 $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 才使 70% 以上 ZnO NPs 在 180 min 内快速沉降(图 2C). 有学者研究发现,pH 4.5—4.8 时,尽管纳米 TiO_2 表面电荷为正值, Ca^{2+} 对纳米 TiO_2 聚集的影响远大于 Na^+ ^[10]. 然而本研究并未观察到此现象. Na_2SO_4 对 ZnO NPs 聚集沉降的影响更大(图 3D). $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 存在条件下 ZnO NPs 的粒径达 1478 nm,远大于相同浓度 NaCl 和 CaCl_2 存在时的粒径. Shin 等发现 pH 3—4 时,阴离子比阳离子对纳米 TiO_2 的聚集影响更大,且 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的聚沉值分别为 $290 \text{ meq} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.3 \text{ meq} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[22]. 这是由于纳米颗粒表面带有电荷,起到压缩双电层作用的是溶液中与颗粒表面电荷电性相反的离子. 本研究中,pH 7.5 时 ZnO NPs 的 ζ 电位为正值,阴离子起到主要作用. 根据 Schulze-Hardy 规则,二价离子对胶体聚沉的作用是一价离子的 64 倍^[23].

ZnO NPs 在 pH 中性、离子强度低的溶液中聚集程度低,因此在类似条件(pH 中性、含盐量低)的土壤溶液中一部分 ZnO NPs 可能以相对稳定的纳米颗粒存在,另一部分聚集成大颗粒而沉降滞留. 稳定

存在的 ZnO NPs 可能会随土壤中水分运动发生迁移^[24], 导致地下水或地表水污染; 在复合污染的土壤中, 稳定存在的 ZnO NPs 可能会增加其他污染物(如重金属、有机污染物)的迁移性和生物有效性^[25]. 如果土壤溶液中的 ZnO NPs 不稳定, 聚集沉降最终停留土壤中, 则可能影响土壤中的生物安全.

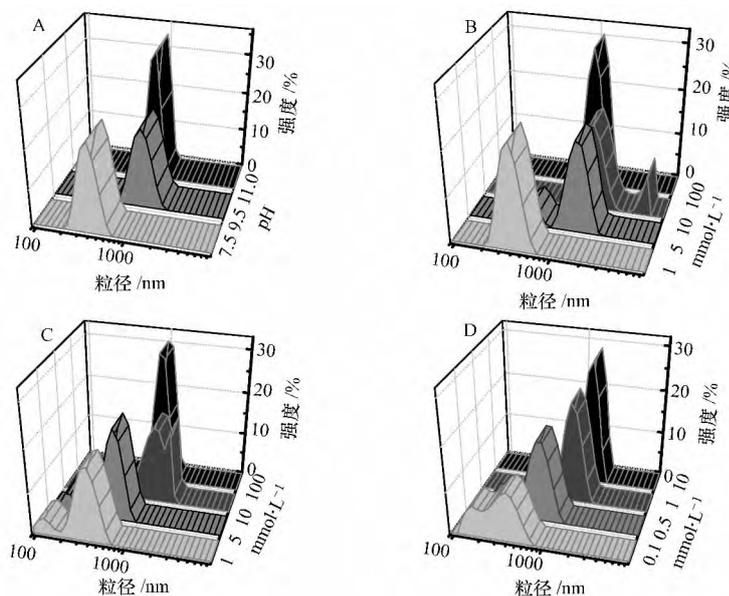


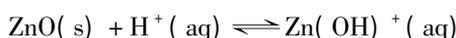
图3 不同 pH 值、离子强度及电解质种类条件下 ZnO NPs 的粒径分布

A. pH; B. NaCl; C. CaCl₂; D. Na₂SO₄

Fig. 3 Particles size distribution of ZnO NPs under the conditions of different pH, ionic strength and electrolyte type

2.3 pH、离子强度及电解质种类对 ZnO NPs 溶解的影响

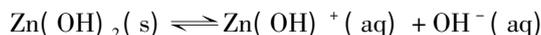
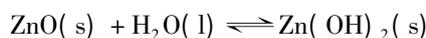
有学者对氧化锌溶解的系列研究发现, pH 起到决定性作用^[26]. 酸性或碱性条件下, ZnO NPs 发生的主要反应如下^[11]:



从以上反应可以看出, 强酸性条件更易于促进 ZnO NPs 的溶解. 在强酸性条件下, ZnO NPs 的溶解主要来源于质子与 ZnO 表面的直接反应. pH 值低于 6 时, 离子的主要存在形式为 Zn²⁺ 和 Zn(OH)⁺^[27]. pH 值高于 9 时, ZnO NPs 的溶解与微溶的氢氧化物及其羟基络合物有关, 如 Zn(OH)₂(aq)、Zn(OH)₃⁻(aq) 和 Zn(OH)₄²⁻(aq)^[27].

实验发现, ZnO NPs 的溶解随 pH 的升高而急剧减小(图 4A). pH 2 时, ZnO NPs 几乎完全溶解; pH < 6, 超过 60% 的 Zn²⁺ 释放到溶液中; 中性条件下, Zn²⁺ 释放率小于 5%; 碱性条件下, 溶解量更少. Bian 等发现 100 mg·L⁻¹ ZnO NPs 在 pH 9 和 pH 11 时的 Zn²⁺ 释放率分别为 2% 和 7%^[11]. 究其原因, 可能是其所用 ZnO 粒径为 4 nm, 比表面积更大, 易于 Zn²⁺ 释放^[15]. 由此可见, 高 pH 值可抑制 Zn²⁺ 溶出, 有益于 ZnO NPs 的稳定.

ZnO 在很宽的 pH 范围内都可发生溶解^[11]. 在中性条件下, ZnO 的溶解量很小, 不会发生因大量溶解而导致 pH 改变的现象, 因此选择 pH 7.5 条件研究离子对 ZnO NPs 溶解性的影响. ZnO NPs 在中性条件下, 主要如下反应^[14]:



由图 4B 可见, 溶液中锌离子量在 2.6—16.9 mg·L⁻¹ 之间, 与文献报道相符^[11]. ZnO NPs 溶解的

Zn²⁺ 释放量随着离子强度的增加而升高, 相同离子强度下, NaCl 和 Na₂SO₄ 对 ZnO NPs 溶解的影响差别不大, 相较而言, CaCl₂ 更能促进 ZnO NPs 的溶解. Miao 等发现, Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 等阴离子可以作为 Zn²⁺ 的配体, 促进 ZnO 的溶解^[26]. 本研究结果与之存在较大差异, 相比于阴离子, 阳离子对 ZnO NPs 的溶解影响更大(图 4B), 这可能是 Na⁺ 和 Ca²⁺ 与颗粒表面产生离子交换, 促进溶解所致. 可见, 高价阳离子可促进 Zn²⁺ 释放, 影响 ZnO NPs 的稳定性.

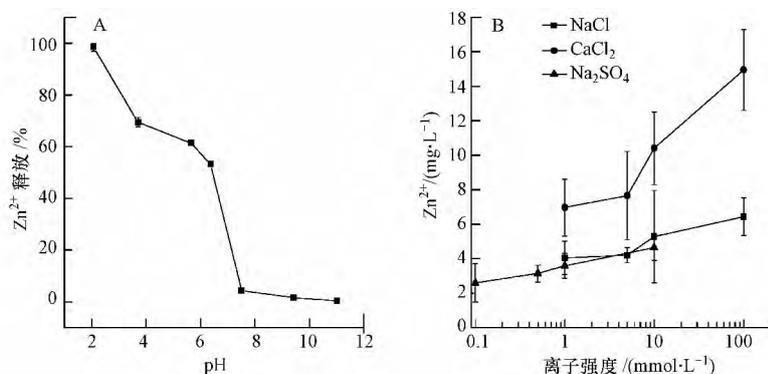


图 4 pH (A) 与离子强度(B) 对 ZnO NPs 溶解的影响

Fig. 4 The effect of pH (A) and ionic strength and electrolyte type (B) on the dissolution of ZnO NPs

我国热带和亚热带地区大面积的可变电荷土壤, 包括砖红壤、赤红壤、红壤、黄壤和黄棕壤等主要土壤类型的 pH 值 < 5.5. 某些强酸性土壤 pH 值可低至 3.6—3.8^[28]. 根据本研究结果, 进入这些类型土壤中的 ZnO NPs 超过 60% 会发生溶解反应. 而海岸带滨海盐土中含盐量高达 20—50 g·kg⁻¹^[28], 高浓度的盐也会促进 ZnO NPs 的溶解. 溶解释放 Zn²⁺ 是 ZnO NPs 的一种致毒机理, 高浓度的 Zn²⁺ 会对土壤生物和作物造成毒害.

3 结论

(1) pH 越靠近零电荷点, ZnO NPs 聚集体尺寸越大, 沉降速度越快, 稳定性越低. 中性 pH 条件下, 随着离子强度的增加, ZnO NPs ζ 电位绝对值减小, 聚集体尺寸相应变大, 沉降速度加快, 稳定性降低; 由于中性 pH 时 ZnO NPs ζ 电位为正值, 相比于阳离子阴离子更易使 ZnO NPs 聚集沉降, 且 SO₄²⁻ 的影响远大于 Cl⁻.

(2) pH 2—11 条件下, Zn²⁺ 都会释放到溶液中. pH > 7.5, ZnO NPs 溶解量 < 5%; pH < 6, 超过 60% 的 Zn²⁺ 释放到溶液中. 中性条件下, 离子强度越高, ZnO NPs 越易溶解, 且 Ca²⁺ 对纳米氧化锌溶解的促进作用强于 Na⁺.

参 考 文 献

- [1] 张长波, 骆永明, 吴龙华. 土壤污染源解析方法及其应用研究进展[J]. 土壤, 2007, 39(2): 190-195
- [2] Wang Z L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties, and applications[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2004, 16: R829-R858
- [3] Ma H B, Williams P L, Diamond S A. Ecotoxicity of manufactured ZnO nanoparticles—A review[J]. Environmental Pollution, 2013, 172: 76-85
- [4] 魏绍东. 纳米氧化锌的现状与发展[J]. 化工中间体, 2006, 11: 6-14
- [5] Gottschalk F, Sonderer T, Scholz RW, et al. Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO₂, ZnO, Ag, CNT, Fullerenes) for different regions[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(24): 9216-9222
- [6] Badawy A M E, Luxton T P, Silva R G, et al. Impact of Environmental Conditions (pH, Ionic Strength, and Electrolyte Type) on the Surface Charge and Aggregation of Silver Nanoparticles Suspensions[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44: 1260-1266
- [7] Chen K L, Elimelech M. Influence of humic acid on the aggregation kinetics of fullerene (C₆₀) nanoparticles in monovalent and divalent electrolyte solution[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 309: 126-134
- [8] Ballousha M, Manciuola A, Cumberland S, et al. Aggregation and surface properties of iron oxide nanoparticles: Influence of pH and

- natural organic matter[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008, 27(9): 1875-1882
- [9] Chen K L, Mylon S E, Elimelech M. Aggregation kinetics of alginate-coated hematite nanoparticles in monovalent and divalent electrolytes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40: 1516-1523
- [10] French R A, Jacobson A R, Kim B, et al. Influence of ionic strength, pH, and cation valence on aggregation kinetics of titanium dioxide nanoparticles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43: 1354-1359
- [11] Bian S W, Mudunkotuwa I A, Rupasinghe T, et al. Aggregation and Dissolution of 4 nm ZnO Nanoparticles in Aqueous Environments Influence of pH, Ionic Strength, Size, and Adsorption of Humic Acid [J]. *Langmuir*, 2011, 27: 6059-6068
- [12] Adams L K, Lyon D Y, Alvarez P J J. Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO₂, SiO₂, and ZnO water suspensions [J]. *Water Research*, 2006, 40(19): 3527-3532
- [13] Aruoja V, Dubourguier H C, Kasemets K, et al. Toxicity of nanoparticles of CuO, ZnO and TiO₂ to microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata* [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(4): 1461-1468
- [14] Mudunkotuwa I A, Rupasinghe T, Wu C M, et al. Dissolution of ZnO nanoparticles at circumneutral pH: A study of size effects in the presence and absence of citric acid [J]. *Langmuir*, 2012, 28(1): 396-403
- [15] Reed R B, Ladner D A, Higgins C P, et al. Solubility of nano-zinc oxide in environmentally and biologically important matrices [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2012, 31(1): 93-99
- [16] Meulenkamp E A. Size dependence of the dissolution of ZnO nanoparticles [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(40): 7764-7769
- [17] Molina R, Al-Salama Y, Jurkschat K, et al. Potential environmental influence of amino acids on the behavior of ZnO nanoparticles [J]. *Chemosphere*, 2011, 83: 545-551
- [18] Zhang Y, Chen Y S, Westerhoff P, et al. Stability of commercial metal oxide nanoparticles in water [J]. *Water Research*, 2008, 42(8/9): 2204-2212
- [19] Zhang Y, Chen Y S, Westerhoff P, et al. Impact of natural organic matter and divalent cations on the stability of aqueous nanoparticles [J]. *Water Research*, 2009, 43(17): 4249-4257
- [20] Zhou D X, Keller A A. Role of morphology in the aggregation kinetics of ZnO nanoparticles [J]. *Water Research*, 2010, 44(9): 2948-2956
- [21] Chinnapongse S L, MacCuspie R I, Hackley V A. Persistence of singly dispersed silver nanoparticles in natural freshwaters, synthetic seawater, and simulated estuarine waters [J]. *Science of Total Environment*, 2001, 409: 2443-2450
- [22] Shin Y H, Liu W S, Su Y F. Aggregation of stabilized TiO₂ nanoparticles suspensions in the presence of inorganic ions [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2012, 31(8): 1693-1698
- [23] Piccapietra F, Sigg L, Behra R. Colloidal stability of carbonate-coated silver nanoparticles in synthetic and natural freshwater [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46: 818-825
- [24] Fang J, Shan X Q, Wen B, et al. Stability of titania nanoparticles in soil suspensions and transport in saturated homogeneous soil columns [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157: 1101-1109
- [25] Gao B, Cao X D, Yan D, et al. Colloid deposition and release in soils and their association with heavy metals [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2010, 41(4): 336-372
- [26] Miao A J, Zhang X Y, Luo Z, et al. Zinc oxide-engineered nanoparticles: Dissolution and toxicity to marine phytoplankton [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2010, 29(12): 2814-2822
- [27] Yamabi S, Imai H. Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, 12(12): 3773-3778
- [28] 黄昌勇, 徐建明. 土壤学 [M]. 第三版. 北京: 中国农业出版社, 2010: 354-363