

张建斌, 周群芳, 刘伟, 等. 2009 多壁碳纳米管对三丁基锡的吸附行为及其细胞毒性效应研究 [J]. 环境科学学报, 29(5): 1056–1062

Zhang J B, Zhou Q F, Liu W, *et al*. 2009 The adsorption behavior of multiple-wall carbon nanotubes on tributyltin and their combined cytotoxicity [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 29(5): 1056–1062

多壁碳纳米管对三丁基锡的吸附行为及其细胞毒性效应研究

张建斌, 周群芳, 刘伟, 江桂斌*

中国科学院生态环境研究中心 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085

收稿日期: 2008-08-22 录用日期: 2009-03-20

摘要: 研究了多壁碳纳米管对三丁基锡 (TBT) 吸附行为, 主要考察了溶液 pH 和盐度的影响作用. 同时比较了无机锡、四丁基锡 (TeBT) 与三丁基锡在多壁碳纳米管上吸附行为的差异, 并探讨了在多壁碳纳米管存在下三丁基锡的细胞毒性作用. 研究表明多壁碳纳米管对三丁基锡具有较强的吸附能力, 吸附平衡时间短, 能很快达到吸附平衡. 溶液 pH 能影响这种吸附作用. 三丁基锡在多壁碳纳米管上的吸附符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温式, 主要为疏水作用. 在与多壁碳纳米管的共存体系中三丁基锡的细胞毒性效应有所削弱, 这可能与多壁碳纳米管对三丁基锡的吸附作用有关.

关键词: 多壁碳纳米管; 三丁基锡; 吸附; 细胞毒性

文章编号: 0253-2468(2009)05-1056-07 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

The adsorption behavior of multiple-wall carbon nanotubes on tributyltin and their combined cytotoxicity

ZHANG Jianbin, ZHOU Qunfang, LU Wei, JIANG Guibin*

State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085

Received 22 August 2008; accepted 20 March 2009

Abstract The adsorption behavior of multiple-wall carbon nanotubes (MWNTs) to tributyltin (TBT) was investigated. Several factors including pH and salinity were studied. Based on comparison of the adsorption behaviors of inorganic tin and tetrabutyltin (TeBT) with that of TBT, the adsorption mechanism of MWNTs to organotin compounds is discussed. The results showed strong adsorption ability of MWNTs to TBT. The adsorption equilibrium was rapidly reached. The adsorption behavior of MWNTs to TBT was consistent with both Langmuir and Freundlich adsorption isotherms, and was clearly affected by the pH value. The hydrophobic adsorption of MWNTs to TBT might weaken the cytotoxicity of TBT.

Keywords MWNTs; TBT; adsorption; cytotoxicity

1 引言 (Introduction)

多壁碳纳米管 (MWNTs) 由于其独特的理化性质受到了广泛关注. 作为良好的药物传导、光学器件、储氢材料、催化材料等其应用领域得到不断拓宽. 由于它具有较大的比表面积和较高的反应活性 (Dresselhaus and Thomas, 2001; Schlapbach and Zittel, 2001; Jonge *et al.*, 2002; Collins *et al.*,

2000), 在环境领域中它常可以作为吸附剂去除水中或空气中的有机或重金属离子污染物 (Liu *et al.*, 2002; Long and Yang, 2001; Yang *et al.*, 2006a; Yang *et al.*, 2006b; Wang *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2002; Liet al., 2003), 然而有关其对有机金属吸附的行为尚未有报道. 三丁基锡作为海洋防污涂料中的防嗅剂应用广泛, 由此造成了海洋环境的普遍污染. 目前很多国家都已立法限制或禁止了它的使

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 20537020, 40503014); 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (No. 2006AA06Z424)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20537020, 40503014) and the High-Tech Research and Development Program of China (No. 2006AA06Z424)

作者简介: 张建斌 (1982-), 男; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: gbjian@rcees.ac.cn

Biography: ZHANG Jianbin (1982-), male; * Corresponding author. E-mail: gbjian@rcees.ac.cn

用.但由于底泥中三丁基锡含量相对较高,可造成长时间的水体污染(Ko *et al.*, 1995; Diez *et al.*, 2002).考虑到三丁基锡对非靶水生物的高毒性效应,研究开发去除水体丁基锡的新型材料或方法对于环境保护具有重要意义.对污染物的吸附行为研究通常是水污染处理的重要基础.根据现有研究显示,底泥对三丁基锡的吸附是三丁基锡环境行为研究的一个重要方面(Clark *et al.*, 1988).其它一些吸附材料如高岭石、 Al_2O_3 等在三丁基锡污染处理过程中也得到了考察并有所应用(Hoch *et al.*, 2002; Weidenhaupt *et al.*, 1997; Hoch, 2004).作为一种新型的污染物吸附材料,碳纳米管能否用于水体三丁基锡的吸附去除,这个问题值得探索.另外,碳纳米材料的引入本身是否可产生一定的环境影响,或者其对污染物的吸附能否影响污染物的毒性效应等问题也是正确评价应用纳米技术可能引起的环境效应的关键所在.

表 1 商品多壁碳纳米管的基本性质

Table 1 Physical characteristics of commercial multiple-wall carbon nanotubes

多壁碳纳米管	外径 / nm	内径 / nm	长度 / μm	纯度 (质量分数)	表面积 / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	-COOH 含量
MWNT	8~15	3~5	~50	95%以上	233	
MWNT-COOH	10~20	5~10	~30	95%以上	>200	~2%

2.2 实验方法

实验用水为过 $0.45\mu\text{m}$ 膜的水,以充分排除水中微粒对吸附研究的干扰.所有实验在室温下开展,以模拟接近自然的处理条件.定量称取 0.02g 纳米材料,加入至 10mL 三丁基锡溶液中(浓度范围为 $0.5 \sim 3.0\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),振荡混匀,取其中 1mL 于 $10000\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心后,取上清液,用过膜水稀释 10 倍后,由 ICP-MS (Agilent 7500ce) 分析测定.

ICP-MS (Agilent 7500ce USA; RF 功率: 1550 W; 载气流速: $0.85\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$; 辅气流速: $0.42\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$; 测定同位素: ^{118}Sn 进行锡的测定.

2.3 细胞毒性试验 (MTT)

实验采用肺上皮癌细胞株 (A549). 用含 10% 胎小牛血清的培养液配成单个细胞悬液,以每孔 1000~10000 个细胞接种到 96 孔板,每孔体积 $200\mu\text{L}$,培养 3~5d,在每孔中加入 MWNTs 及 MWNTs 与三丁基锡的混合液,孵育 2h 后,每孔加入 $20\mu\text{L}$ MTT 溶液 ($5\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 用 PBS 配制),继续孵育 4h 终止培养,小心吸弃孔内上清液,对于悬浮细胞需要离心后再吸弃孔内培养上清液,每孔加 $150\mu\text{L}$ DMSO 振荡 10min 使结晶物充分溶解,选择 490nm

本文主要开展了多壁碳纳米管对三丁基锡的吸附行为研究,考察了吸附等温式,研究了盐度、pH 值的影响,同时采用 Sn^{4+} 和四丁基锡作为参照,研究了多壁碳纳米管和三丁基锡间的作用力模式.另外,基于细胞模型开展了多壁碳纳米管存在下三丁基锡的细胞毒性效应研究.

2 材料与方 法 (Materials and methods)

2.1 实验材料

实验用碳纳米材料 (C_{60} , 未修饰的多壁碳纳米管、羧基化碳纳米管) 购自中国科学院成都有机化学有限公司,表 1 列出了实验用多壁碳纳米管的性质.

三丁基锡氯化物 (90%)、四丁基锡 (96%) 标准购自美国 Acros Organics 公司 (New Jersey, USA). 四氯化锡 ($1\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 购自国家标准物质研究中心.

波长,在酶标仪 (Thermo USA) 上测定吸光度值.

实验过程中同时进行了详细的形态学观察,观察用显微镜为荧光倒置显微镜 (Axiovert 200, Zeiss Germany).

3 结果 (Results)

3.1 三种碳纳米材料吸附性能筛选

为了寻找对三丁基锡具有较好吸附性能的纳米材料,研究选择了多种常见碳纳米管如 C_{60} 、多壁碳纳米管和羧基化多壁碳纳米管进行比较.试验通过采用不同起始浓度的三丁基锡溶液,加入定量碳纳米材料,振荡平衡后,离心取上清液分析水体中锡含量,由此评价纳米材料对三丁基锡的吸附效率.实验结果表明, C_{60} 则仅在 100ppb 下对三丁基锡具有约 50% 的吸附效率 (如图 1 所示),而两种多壁碳纳米管对三丁基锡具有比较相似的吸附行为 (如图 2 图 3 所示),它们均具有较强的吸附能力,当三丁基锡浓度为 $3\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,两种碳纳米管的吸附能力都超过了 90%. 因此在后续研究中有针对性地探讨了两种碳纳米管对三丁基锡的吸附行为.

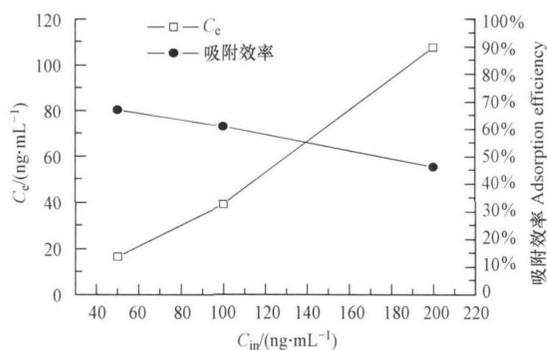


图1 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ C_{60} 对TBT的吸附(C_{in} 表示起始水溶液的三丁基锡浓度, C_e 表示平衡后水相中的三丁基锡浓度)

Fig. 1 Adsorption of TBT by $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ of C_{60} (C_{in} represents the initial aqueous TBT concentration, C_e represents the aqueous TBT concentration at equilibrium)

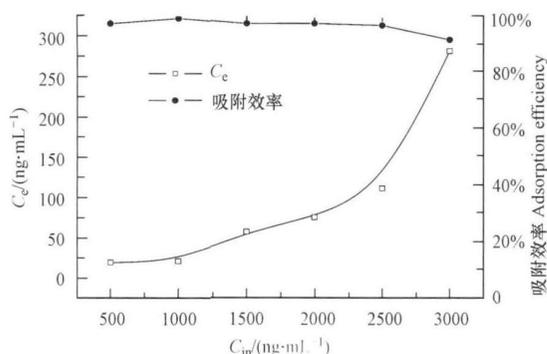


图2 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ MWNT-COOH对TBT的吸附(C_{in} 表示起始水溶液的三丁基锡浓度, C_e 表示平衡后水相中的三丁基锡浓度)

Fig. 2 Adsorption of TBT by $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ of MWNT-COOH (C_{in} represents the initial aqueous TBT concentration, C_e represents the aqueous TBT concentration at equilibrium)

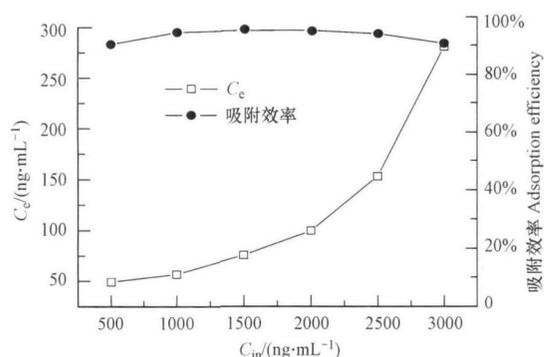


图3 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ MWNT对TBT的吸附(C_{in} 表示起始水溶液的三丁基锡浓度, C_e 表示平衡后水相中的三丁基锡浓度)

Fig. 3 Adsorption of TBT by $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ of MWNT (C_{in} represents the initial aqueous TBT concentration, C_e represents the aqueous TBT concentration at equilibrium)

3.2 三 基锡的吸附动力学研究

为了探讨多壁碳纳米管对三丁基锡的吸附速率,研究测定了固定浓度三丁基锡溶液经碳纳米管吸附不同时间后水体中的锡含量,结果如图4所示。由图4可见,两种多壁碳纳米管均能很快达到对三丁基锡的吸附平衡。在试验室温(25°C)与1个大气压下,10min内三丁基锡在碳纳米管上的吸附就能达到平衡,并且吸附效率很高,超过了95%。根据上述结果,在后续试验中采用振荡10min作为碳纳米管吸附三丁基锡的平衡时间。

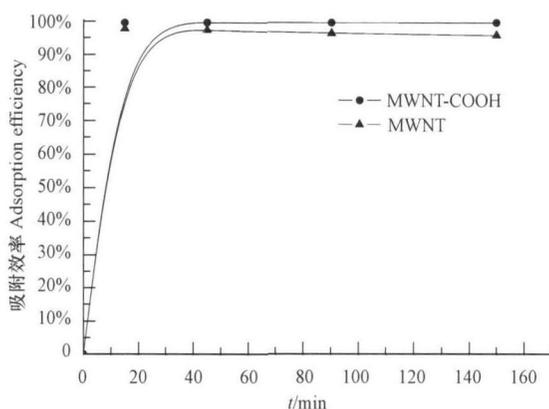


图4 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ MWNT与MWNT-COOH对 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 三丁基锡的吸附动力学

Fig. 4 The adsorption kinetics of TBT by $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ of MWNT or MWNT-COOH

3.3 三 基锡吸附评价模型

针对溶液中污染物在吸附剂上的吸附平衡,常用的评价模型有 Freundlich $\lg q = \lg K + n^{-1} \times \lg C_e$ 和 Langmuir $q = q_m K_1 C \times (1 + K_1 C)^{-1}$ 两种等温式。在 Freundlich 等温式中, K 是经验常数,可用来衡量吸附能力的相对大小, n^{-1} 相当于吸附速度常数与脱附速度常数之比, n^{-1} 越大,说明表面越容易吸附而越难脱附。在 Langmuir 等温式中, q_m 为极限吸附量或平衡吸附量的最大值, K_1 为吸附系数,这两个特性常数与吸附剂性质、污染物性质和温度等因素有关。为了深入探讨三丁基锡在碳纳米管上的吸附行为,研究采用两种吸附等温式模型评估了两种多壁碳纳米管对三丁基锡的吸附,结果分别如图5图6和表2表3所示。

根据以上图表结果可以看出,我们可以很好地利用 Freundlich 和 Langmuir 吸附等温式来描述碳纳米管对三丁基锡的吸附。例如通过 Freundlich 吸附等温式评价,显然未修饰的碳纳米管的 K 值或 n^{-1} 值大于羧基修饰的多壁碳纳米管,表明其对三丁基

表 2 MWNTs对三丁基锡的 Freundlich吸附等温式

Table 2 Freundlich adsorption isotherm ofTBT by MWNTs

多壁碳纳米管	Freundlich吸附等温式		
	$\lg K$	n^{-1}	R^2
MWNT	3.41	0.46	0.95
MWNT-COOH	2.93	0.41	0.96

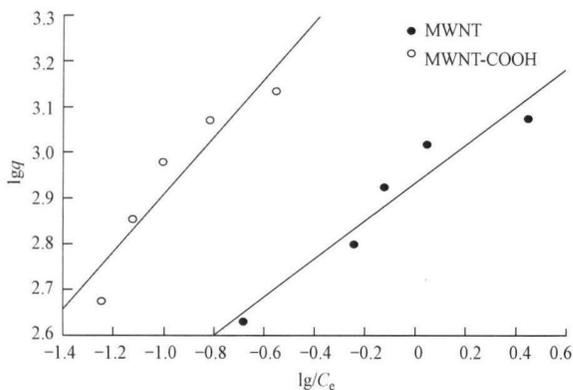


图 5 Freundlich 吸附等温式 (C_e :平衡时水相中 TBT 浓度, q :平衡时碳纳米材料上的 TBT 浓度)

Fig. 5 Freundlich adsorption isotherm (C_e represents the aqueous TBT concentration at equilibrium, q represents the TBT concentration on MWNTs at equilibrium)

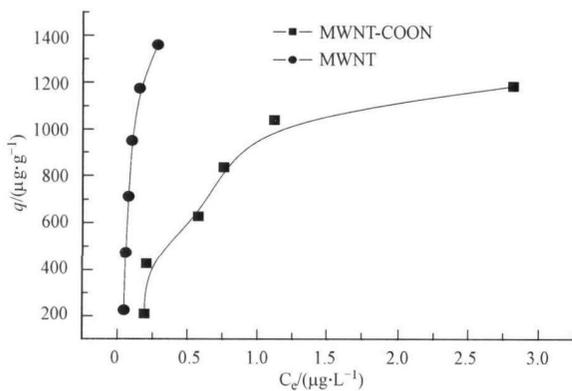


图 6 Langmuir 吸附等温式 (C_e :平衡时水相中浓度, q :平衡时碳纳米材料上的 TBT 浓度)

Fig. 6 Langmuir adsorption isotherm (C_e represents the aqueous TBT concentration at equilibrium, q represents the TBT concentration on MWNTs at equilibrium)

表 3 MWNTs对三丁基锡的 Langmuir吸附等温式

Table 3 Langmuir adsorption isotherm ofTBT by MWNTs

多壁碳纳米管	Langmuir吸附等温式		
	$q_m / (\mu g \cdot g^{-1})$	K_1	R^2
MWNT	2084.46	7.59	0.95
MWNT-COOH	1444.01	1.80	0.96

锡相对较强的吸附能力。采用 Langmuir 吸附等温式的特性参数 q_m 和 K_1 评价可得到相同结果。我们知道多壁碳纳米管的强吸附能力与其极大的比表面

积及其与污染物的相互作用力有关,因此上述两种碳纳米管对三丁基锡吸附能力的差异可能与材料表面的羧基化修饰有关,由此也可以推测碳纳米管对三丁基锡的吸附可能以疏水作用为主,修饰的碳纳米管中少量羧基的引入改变了碳纳米材料的极性,从而在一定程度上削弱了其对三丁基锡的吸附效率。另外未修饰的多壁碳纳米管的比表面积也稍大于羧基化碳纳米管,这可能对前者对三丁基锡较大的吸附能力也有贡献。在后续研究中我们选用未修饰多壁碳纳米管作为吸附材料深入开展其对三丁基锡的吸附行为研究。

3.4 盐度与 pH 的影响

针对碳纳米管吸附材料,我们同样考察了溶液盐度和 pH 对三丁基锡吸附行为的影响。通过对不同盐度下,吸附平衡后水溶液中锡含量的分析,发现当盐度在 1% ~ 5% 范围内,未修饰多壁碳纳米管对三丁基锡的吸附效率保持不变,均约为 100%,说明盐度对三丁基锡在未修饰多壁碳纳米管上的吸附没有明显影响,这可能与不同吸附剂对有机锡污染物具有不同的吸附机制有关。

考察溶液 pH 值对三丁基锡吸附的影响,发现当 pH 值在 6~7 范围内,未修饰的多壁碳纳米管对三丁基锡的吸附效率最高(如图 7 所示),这与文献报道的其它吸附剂对有机锡吸附的 pH 值依赖性结果相符。我们知道,三丁基锡的 pK_a 为 6.25,当溶液 pH 小于 pK_a 时,三丁基锡主要以离子态存在,增加了化合物极性,不利于疏水性吸附作用,当溶液 pH 在 pK_a 左右时,三丁基锡主要以羟基化中性化合物的形态存在,从而可以通过疏水作用被未修饰的多壁碳纳米管很好吸附,表现出较高的吸附效率。当溶液 pH 远大于 pK_a 时,溶液极性增加,在三丁基锡氢氧化物中性分子周围可能存在很多 OH^- ,形成负离子氛,从而阻碍了未修饰多壁碳纳米管对三丁基

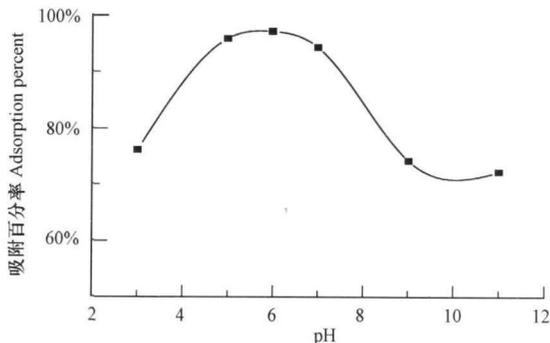


图 7 溶液 pH 对未修饰多壁碳纳米管吸附三丁基锡的影响

Fig. 7 Effects of pH on the adsorption of TBT by MWNTs

锡吸附, 导致吸附效率显著下降.

3.5 多壁碳纳米管对无机锡、TeBT 和 TBT 吸附比较研究

为了进一步研究三丁基锡和未修饰多壁碳纳米管之间的相互作用, 我们选择了四氯化锡、四丁基锡作为对照, 在溶液 pH 6~7 的条件下比较了这 3 种化合物在多壁碳纳米管上的吸附行为. 实验结果如图 8 所示, 显然无论在污染物为低浓度还是为高浓度的条件下, 未修饰的多壁碳纳米管对无机锡均具有最高的吸附效率, 而对低浓度三丁基锡的吸附率较高, 对高浓度的则其吸附率有所下降. 对于四丁基锡的吸附研究, 我们发现多壁碳纳米管对其吸附率总体上低于上述两种物质, 且随污染物浓度

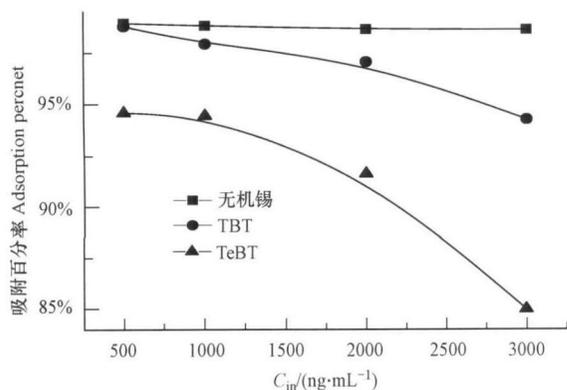


图 8 未修饰多壁碳纳米管对无机锡、TeBT 与 TBT 吸附比较 (C_{in} 起始三丁基锡水溶液浓度)

Fig. 8 Comparison of the adsorption of inorganic tin and TBT with TeBT by MWNTs (C_{in} represents the initial TBT concentration)

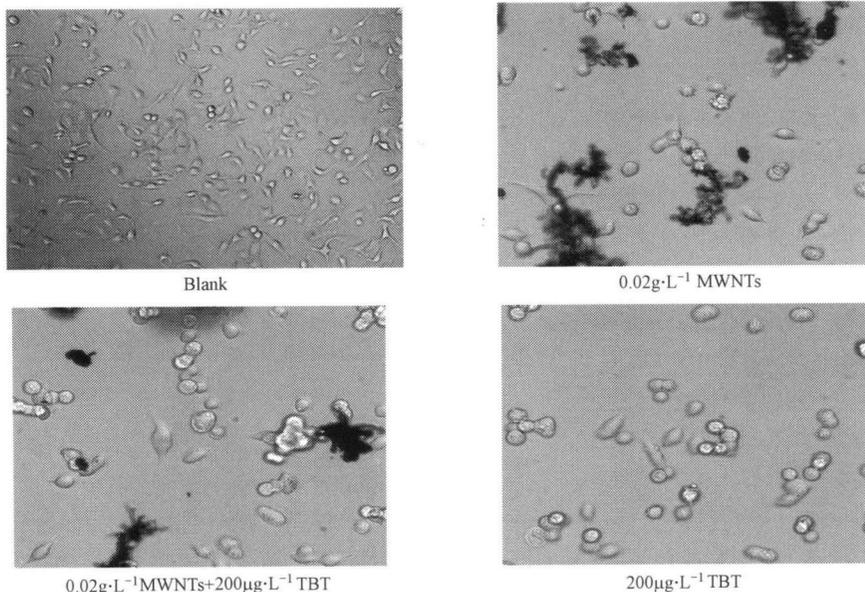


图 9 多壁碳纳米管对细胞形态的影响 (对照组 ($\times 10$), 其它三组 ($\times 20$))

Fig. 9 Effects of MWNTs on the cellular morphology Blank ($\times 10$), the other groups ($\times 20$)

增加, 吸附效率有下降趋势.

我们知道, 疏水作用常被认为是有机锡吸附的主要作用类型, 以上研究结果也表明未修饰多壁碳纳米管对三丁基锡的吸附可能为疏水作用. 当溶液 pH 在弱酸性或中性条件下, Sn^{4+} 可发生水解反应生成 $Sn(OH)_4$, 其 K_{sp} 为 10^{-56} , 而在当前测试溶液浓度下, $[Sn^{4+}][OH^-]$ 约大于 10^{-35} , 远大于其 K_{sp} 值, 因此可以认为无机 Sn^{4+} 主要以 $Sn(OH)_4$ 沉淀形式存在, 其可通过吸附于多壁碳纳米管或单独沉淀作用经测试前的离心过程被有效去除, 从而表现为水体中的极低浓度或“很高的吸附效率”. 对于四丁基锡化合物, 由于其本身不带电荷, 为中性分子, 因此其与多壁碳纳米管的吸附主要为疏水作用, 然而其吸附效率低于三丁基锡或无机锡, 这可能与较大的分子结构增加了吸附的空间位阻有关.

3.6 细胞毒性比较研究

在环境污染治理中大量纳米材料作为吸附剂的引入可能其本身会对环境产生不可估量的负面效应, 或者其与污染物共存时也可能引起新的环境影响, 因此开展纳米材料本身的毒性效应以及其与污染物共存时的安全性评价至关重要.

对此, 我们通过采用肺上皮癌细胞株 (A549), 设置了阴性对照组、未修饰多壁碳纳米管暴露组、未修饰碳纳米管-三丁基锡暴露组和三丁基锡水溶液暴露组, 观察了纳米材料或三丁基锡及其混合物对细胞形态的影响, 分析了各暴露组细胞活力的变化, 研究结果分别如图 9 和 10 所示.

根据图 9 显示,空白组正常的肺上皮癌细胞多呈梭形,能均匀地贴壁生长,分散性很好,偶有圆形呈凋亡状细胞,为细胞分裂增殖过程中的正常现象.比较其它三个暴露组,我们可以发现,总体而言细胞分布密度较小,分散性较差,细胞贴壁情况不理想,难见有正常的梭形细胞.其中未修饰多壁碳纳米管单独暴露和其与三丁基锡的混合物暴露组,纳米材料出现一定程度的团聚现象,但它们独立分散在培养液中.游离干细胞之外,没有对细胞产生

黏附或包裹.比较细胞形态可见,多壁碳纳米管单独暴露组尽管许多细胞因贴壁不好或处于凋亡期而呈圆形,但发白呈不透明状的死亡细胞较混合暴露组或三丁基锡暴露组明显要少,这说明多壁碳纳米管本身可能对细胞生长与形态产生一定的影响,这可能与其被引入后能改变培养基的物化性质或其本身可能含有的杂质离子有关.然而与三丁基锡相比,其毒性要明显减小.

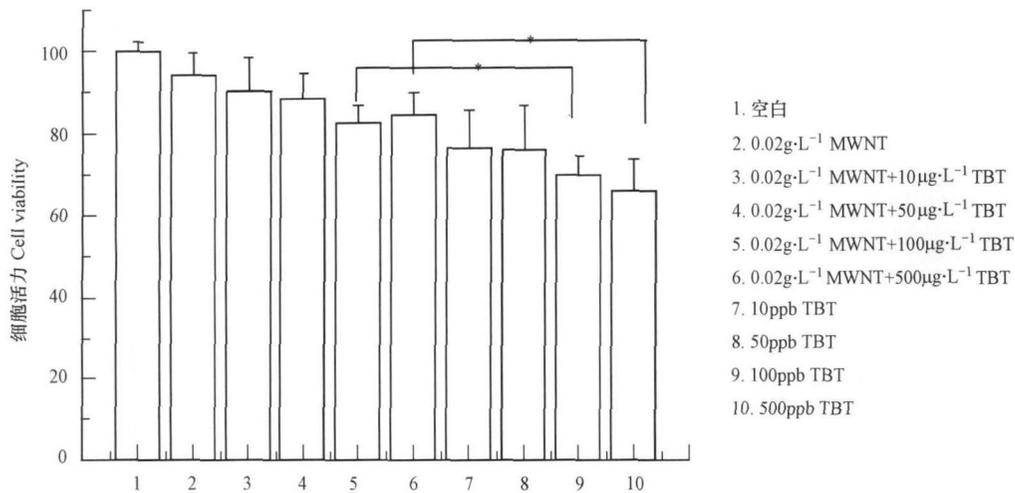


图 10 暴露 2h 后细胞活性变化 (* 表示存在显著性差异 ($p < 0.05$))

Fig 10 Changes of cell viability after exposure to tin compounds for 2 hours (* represents significant difference ($p < 0.05$))

通过细胞活力测试结果(图 10)的分析,可以发现与空白组相比,各暴露组的细胞活力均有所下降,表明外源污染物对细胞的潜在毒性影响.对各暴露结果进行比较显示,总体上各暴露组细胞活力大小顺序为:多壁碳纳米管单独暴露组 > 混合暴露组 > 三丁基锡单独暴露组,这说明三丁基锡对该细胞株具有显著的毒性效应,而多壁碳纳米管的引入可在一定程度上降低三丁基锡对细胞的毒性效应.例如在含有 $0.02\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 多壁碳纳米管的情况下 $500\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 三丁基锡对细胞的毒性作用显著弱于 $500\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 三丁基锡单独暴露组 ($p < 0.05$),但略高于 $0.02\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 多壁碳纳米管单独暴露组.这可能是由于多壁碳纳米管对三丁基锡吸附降低了其生物有效性,从而削弱其对细胞的毒性效应.

通过以上细胞毒性研究,我们可以发现多壁碳纳米管本身对细胞也具有一定的毒性效应,导致细胞形态的改变与细胞活力的略微下降.然而与毒性很强的三丁基锡相比,多壁碳纳米管的毒性效应明显较弱.另外在多壁碳纳米管和三丁基锡共存的复合暴露体系,由于吸附作用的存在,多壁碳纳米管

削弱了三丁基锡的细胞毒性,复合研究体系没有表现出毒性累加或协同等现象.综上所述,对多壁碳纳米管作为水体有机锡污染吸附剂的环境安全性评价尚需深入探索.

4 结论 (Conclusion)

1)多壁碳纳米管对三丁基锡有较强的吸附能力,吸附平衡时间短.

2)多壁碳纳米管和三丁基锡间的吸附作用符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温式.这种吸附作用为疏水作用,可受到溶液 pH 影响.

3)细胞毒性评价表明采用多壁碳纳米管同样具有一定的细胞毒性效应,但其可以有效削弱三丁基锡的毒性作用,因此,作为潜在的水体有机锡污染处理材料,其环境安全性尚需深入研究.

责任作者简介:江桂斌(1957—),研究员,博士生导师,主要研究环境中持久性有机污染物的环境样品前处理技术、分析方法学、环境污染现状与环境过程及生态毒理学效应. Tel (Fax): 01062849179, E-mail: ghjiang@rcees.ac.cn

参考文献 (References):

- Calk E A, Sterritt R M, Lester J N. 1988 The fate of tributyltin in the aquatic environment [J]. *Environ Sci Technol* 22: 600—604
- Collins P G, Bradley K, Ishigami M, *et al*. 2000. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes [J]. *Science* 287: 1801—1804
- Diez S, Ababs M, Bayona J M. 2002 Organotin contamination in sediments from the Western Mediterranean enclosed bays following 10 years of TBT regulation [J]. *Water Res* 36: 905—918
- Dresselhaus M S, Thomas I L. 2001 Alternative energy technologies [J]. *Nature* 414: 332—337
- Hoch M. 2004. Assessment of salinity variations in TBT adsorption onto kaolinite and montmorillonite at different pH levels [J]. *Water Air Soil Pollut* 152: 349—362
- Hoch M, Alonson-Azarate J, Lischik M. 2002 Adsorption behaviour of toxic tributyltin to clay-rich sediments under various environmental conditions [J]. *Environ Toxicol Chem*, 21: 1390—1397
- Jonge N, Lamy Y, Schuots K, *et al*. 2002 High brightness electron beam from a multiwalled carbon nanotube [J]. *Nature* 420: 393—395
- Ko M C, Bradley G C, Neller A H, *et al*. 1995 Tributyltin contamination of marine sediments in Hong Kong [J]. *Mar Pollut Bull* 31: 249—253
- Li Y, Wang S, Luan Z, *et al*. 2003 Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes [J]. *Carbon* 41: 1057—1062
- Li Y H, Wang S G, Wei J, *et al*. 2002 Lead adsorption on carbon nanotubes [J]. *Chemical Physics Letters* 357: 263—266
- Liu Z, Gao Y, Bando Y. 2002 Highly effective metal vapour absorbents based on carbon nanotubes [J]. *Appl Phys Lett* 81: 4844—4846
- Long R Q, Yang R T. 2001 Carbon nanotubes as superior sorbent for dioxin removal [J]. *J Am Chem Soc* 123: 2058—2059
- Schlapbach L, Zittel A. 2001 Hydrogen-storage materials for mobile applications [J]. *Nature* 414: 353—358
- Wang X K, Chen C L, Hu W P, *et al*. 2005 Sorption of 243Am (III) to Multiwall Carbon Nanotubes [J]. *Environ Sci Technol* 39: 2856—2860
- Weidenhaupt A, Amok C, Muller S R, *et al*. 1997 Sorption of organotin biocides to mineral surfaces [J]. *Environ Sci Technol* 31: 2603—2609
- Yang K, Wang X L, Zhu L Z, *et al*. 2006b Competitive sorption of pyrene, phenanthrene and naphthalene on multiwalled carbon nanotubes [J]. *Environ Sci Technol* 40: 5804—5810
- Yang K, Zhu L Z, Xing B S. 2006a Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by carbon nanomaterials [J]. *Environ Sci Technol* 40: 1855—1861