

庄晓艳, 石宝友, 芦家娟, 等. 2009. 碳纳米管对阿特拉津的吸附/解吸特性 [J]. 环境科学学报, 29(6): 1245-1251

Zhuang X Y, Shi B Y, Lu J J *et al*. 2009. Adsorption and desorption behavior of atrazine on Carbon Nanotubes [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 29(6): 1245-1251

碳纳米管对阿特拉津的吸附/解吸特性

庄晓艳^{1,2}, 石宝友^{2*}, 芦家娟², 晏晓敏², 高羽飞¹

1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055

2. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085

收稿日期: 2008-09-08 修回日期: 2008-12-19 录用日期: 2009-04-23

摘要: 采用批量实验研究了不同溶液条件下阿特拉津(AT)在单壁碳纳米管(SWNT)和多壁碳纳米管(MWNT)上的吸附/解吸行为。实验结果显示, 离子强度对 AT 在 SWNT 和 MWNT 上的吸附没有显著影响, 但随着 pH 值的增大, AT 在 2 种碳纳米材料上的吸附量显著增加; 这表明, AT 在溶液中的存在状态是吸附的主要影响因素。在本实验的研究条件下, AT 从 SWNT 和 MWNT 上的解吸行为不存在明显的滞后效应。碳纳米管对 AT 较高的吸附容量和吸附的可逆性表明, 碳纳米管的大规模应用将可能带来一定的环境和健康风险。

关键词: 单壁碳纳米管; 多壁碳纳米管; 阿特拉津; 吸附; 解吸

文章编号: 0253-2468(2009)06-1245-07 中图分类号: X131 文献标识码: A

Adsorption and desorption behavior of atrazine on Carbon Nanotubes

ZHUANG Xiaoyan^{1,2}, SHI Baoyou^{2*}, LU Jiajuan², YAN Xiaomin², GAO Yufei¹

1. School of Environment & Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055

2. State Key Lab of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085

Received 8 September 2008; received in revised form 19 December 2008; accepted 23 April 2009

Abstract In this paper the adsorption and desorption of atrazine (AT) on single-walled carbon nanotubes (SWNT) and multi-walled carbon nanotubes (MWNT) in aqueous solution were studied in batch reactors. The results showed that the ionic strength had no significant influence on the adsorption of AT onto SWNT and MWNT. With the increase of pH, the adsorption of AT onto the two nanomaterials increased greatly, which indicated that the speciation of atrazine was the dominant factor controlling the adsorption capacity. The adsorption-desorption curves revealed that no significant desorption hysteresis existed under the conditions of this study. High adsorption capacity and adsorption reversibility of atrazine on carbon nanotubes (CNTs) imply that CNTs could result in health and environmental risks when applied on a large scale.

Keywords SWNT; MWNT; atrazine; adsorption; desorption

1 引言 (Introduction)

碳纳米管 (CNTs) 是一种新型的碳质材料, 包括单壁碳纳米管 (SWNT) 和多壁碳纳米管 (MWNT)。自从它们第一次被发现 (Kroto, 1985; Iijima, 1991) 以来, 由于其独特的化学和物理性质使它们在催化、光学设备、量子计算机、生物和医学等众多领域的应用备受瞩目 (Colvin, 2003)。伴随着碳纳米材料的大量生产和应用, 它们进入到环境中可能引起的健康和环境风险也引起人们的重视 (Colvin, 2003)。碳纳米材料的环境风险一方面来源于其自身的毒性。研究表明, 碳纳米管可以穿过细胞膜进入细胞

(Kam, 2004), 对植物、动物和人造成伤害 (Warheit, 2004; Cui, 2005)。另一方面还由于碳纳米材料具有较强的吸附特性, 吸附在其上的有毒物质也可能是碳纳米材料显示毒性的一个重要来源 (Colvin, 2003)。

碳纳米材料对有机污染物、重金属、氟化物和放射性物质的吸附去除已经有一些初步研究 (Kim, 2002; Wang, 2005; Li, 2002, 2001; Peng, 2003; Lu, 2005)。Peng 等 (2003) 研究了碳纳米管对 1, 2-二氯代苯的吸附, 发现它们可用作吸附剂以去除水中的氯苯; 也有研究表明, 碳纳米管可以用来去除饮用水中的消毒副产物三氯甲烷。Yan 等 (2008) 曾报道

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 20777081, 20537020)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20777081, 20537020)

作者简介: 庄晓艳 (1984-), 女, E-mail: zhuangxiaoyan126@126.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: bysh@reces.ac.cn

Biography ZHUANG Xiaoyan (1984-), female, E-mail: zhuangxiaoyan126@126.com; * **Corresponding author** E-mail: bysh@reces.ac.cn

了多壁碳纳米管对阿特拉津的吸附模式并探讨了可能的吸附机理,但并没有研究不同溶液条件对碳纳米管吸附阿特拉津的影响.总的来说,目前关于水相中有机物和碳纳米材料界面作用的研究还不够深入,对于碳纳米材料的吸附机理还缺乏足够的认识.

阿特拉津(2-氯-4-乙胺基-6-异丙胺基-1,3,5-三氮苯,英文名称 Atrazine,简称 AT)又名莠去津,是一种选择性内吸传导型苗前苗后除草剂.近年来,在曾经使用过阿特拉津的国家的地下水、河流和湖泊中普遍检测到阿特拉津残留(Biradar, 1995).残留在土壤中的阿特拉津可通过地表径流和淋溶渗漏等途径进入地表水和地下水,从而对水生生态环境构成威胁(Shpithak, 2003).美国制定的一级饮用水规程中将阿特拉津列为有害公众健康的污染物,并限定一级饮用水中阿特拉津最大浓度为 $3.0 \mu\text{g L}^{-1}$.加拿大饮用水中规定阿特拉津及其代谢产物的最大接受浓度为 $5.0 \mu\text{g L}^{-1}$.欧盟国家也将阿特拉津作为饮用水检测指标之一,并规定其在饮用水中的浓度不超过 $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ (Nogueira, 2004).

我国卫生部于1996年颁布的阿特拉津最大残留量标准(GB 163232-1996)中规定其在玉米、甘蔗中的含量 $\leq 0.05 \text{mg kg}^{-1}$;另外,还规定阿特拉津在地表水 I、II、III类水体中的特定项目标准值为 $3.0 \mu\text{g L}^{-1}$ (GH ZB1-1999).

本文选取2种不同类型的碳纳米管(SWNT和MWNT)分别研究其对AT的吸附特性,考察离子强度和pH值对吸附的影响,并且探讨吸附平衡后AT从SWNT和MWNT表面的解吸特性.本研究旨在为碳纳米管的环境风险评估提供依据,并为研究有机污染物在碳纳米材料存在条件下的迁移转化及归宿提供基础.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 实验材料

阿特拉津标准品,纯度100%(美国Accustandard公司);阿特拉津工业级产品,纯度97.7%(无锡瑞泽农药有限公司);甲醇为色谱纯.SWNT、MWNT均购自深圳纳米港,结构参数见表1.其它试剂为分析纯.

表1 碳纳米管的理化参数

Table 1 Physical and chemical parameters of carbon nanotubes

类型	管外径 ^a /nm	管长 ^a /μm	纯度 ^a	TC ^b	EC ^b	H ^b	N ^b	O ^b	比表面积 ^c / ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	孔容 ^c /($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	
										微孔	中孔+大孔
SWNT	< 2	5~15	90%	92.32%	76.36%	0.76%	0.36%	6.56%	405.95	0.16	1.11
MWNT	20~40	5~15	95%	99.98%	97.53%	0.92%	0.34%	0	51.69	0.017	0.16

注: TC代表总碳, EC代表元素碳, ^a厂商提供; ^bYANACO CHN CORDER MT-5元素分析仪分析测定; ^cQuadraSorb SI比表面测定仪分析测定.

2.2 比表面积、孔径分布及孔容的测定

样品冷冻干燥12h后采用 N_2 吸附法测定比表面积(QuadraSorb SI USA).微孔孔径分布和孔容用HK法由 N_2 脱附曲线得到,中孔孔径分布和孔容用BJH法由 N_2 脱附曲线得到.

2.3 吸附/解吸实验

称取0.01g多壁碳纳米管或0.002g单壁碳纳米管于玻璃离心管中,准确移取20mL含一定量 NaNO_3 的不同浓度AT溶液(含 $100 \text{mg L}^{-1} \text{NaNO}_3$),快速用有特富龙衬垫的盖子将离心管密封,置于HZQ-C型恒温振荡器中振荡24h,吸附达到平衡后取出;静止沉淀12h后,用高效液相色谱(HPLC, Waters 1525)对上清液中AT含量进行定量测定.分析条件为: C₁₈色谱柱(Waters C₁₈),流动相甲醇/水=85/15(V/V),流速为 $1 \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,柱温 35°C ,检测

波长为223nm.此条件下AT的保留时间为4.3min.实验过程中做“吸附质”空白(空白不加入碳纳米管,其余步骤与样品处理相同)以确定吸附实验过程中样品挥发的影响.为减小误差,所有样品和空白均做2个平行样.吸附平衡时间通过吸附动力学实验确定,吸附剂对AT吸附量的计算按照下式进行:

$$C_s = (C_0 - C_e) V / W \quad (1)$$

式中, C_s 为AT在吸附剂上的吸附量(mg g^{-1}); C_0 为空白样中AT的浓度(mg L^{-1}); C_e 为液相平衡浓度(mg L^{-1}); V 为溶液总体积(mL); W 为吸附剂的质量(g).采用 NaNO_3 调节离子强度到 0.001mol L^{-1} 、 0.01mol L^{-1} 、 0.1mol L^{-1} 以探究离子强度对CNTs吸附AT的影响;用 HNO_3 和 NaOH 调节pH以探究不同pH下CNTs对AT的吸附行为.

解吸实验: 在吸附静置结束后, 取出 10mL 上清液用于 AT 浓度分析, 同时加入等体积背景溶液, 混合均匀后, 进行解吸。

2.4 吸附模式

Langmuir 和 Freundlich 等温式是 2 种普遍采用的描述吸附过程的模式。Langmuir 吸附等温式主要应用于光滑均质表面的单层吸附, 而 Freundlich 吸附等温式广泛应用于表面能量非均一分布的吸附剂。Langmuir 吸附等温式为:

$$Q_e = q_{\max} K_1 C_e / (1 + K_1 C_e) \quad (2)$$

式中, q_{\max} 为饱和吸附时的吸附容量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), K_1 为 Langmuir 吸附系数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$), Q_e 为固相平衡吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C_e 为液相平衡浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。

Freundlich 吸附等温式为:

$$Q_e = K_f C_e^n \quad (3)$$

式中, K_f 为吸附容量因子 ($(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-n}$), n 为吸附指数 (无量纲), Q_e 为固相平衡吸附浓度 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C_e 为液相平衡浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。

Polanyi-Menes 模式是另一种吸附模式, 成功用于活性炭、土壤和碳纳米管材料。Polanyi 引入和随后 Dubinin 修正的吸附势理论首先被用于描述气体和蒸汽在活性炭的吸附, 随后 Menes 等成功将 Polanyi 的吸附势理论应用于水相和非水相中有机

物的吸附。

Polanyi-Menes 模型为:

$$\lg(q_v) = \lg(Q_0) + a(\varepsilon_{sw} / V_s)^b \quad (4)$$

式中, 吸附势 $\varepsilon_{sw} = RT \ln(C_{sw} / C_e)$, 定义为将 1 摩尔的吸附质从无限远处吸附到吸附剂表面某处所需做的功, R 是气体常数, T 为开尔文温度 (K), C_{sw} 是吸附质的饱和溶解度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), V_s 是吸附质的摩尔体积 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), q_v 是在单位吸附剂上吸附质所占的体积 ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)。 Q_0 代表饱和吸附容量 ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), a 和 b 为拟合常数。

3 结果 (Results)

3.1 SWNT、MWNT 孔径分布

碳纳米管的孔径分布是影响其吸附性能的主要因素, 采用氮气吸附法测定了 2 种碳纳米材料的微孔、中孔孔径分布, 如图 1 所示。SWNT 的平均微孔和中孔孔径分别为 0.60nm、3.41nm (图 1a、1b), MWNT 的平均微孔和中孔孔径分别为 1.03nm、3.84nm (图 1c、1d)。SWNT 的平均孔径值均比 MWNT 的平均孔径值要小, 2 种碳纳米管的平均微孔孔径值相差较大, 大约相差 1 倍左右, 较小的微孔尺寸可以为 SWNT 提供更多的吸附表面位。

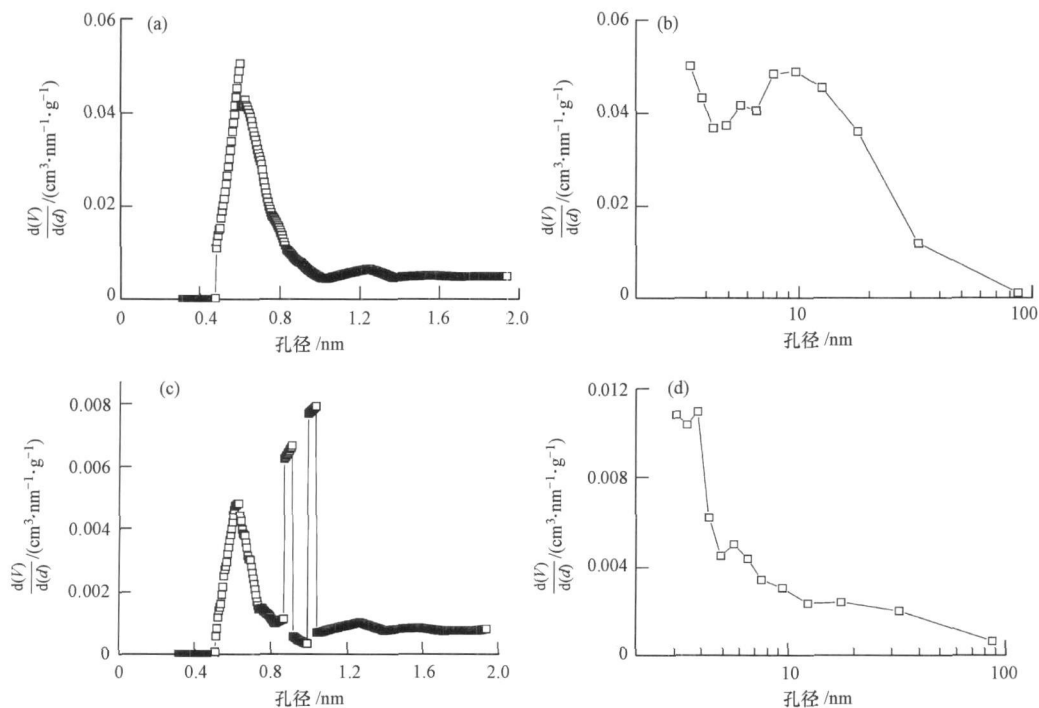


图 1 SWNT、MWNT 孔径分布图 (a SWNT 微孔, b SWNT 中孔、大孔, c MWNT 微孔, d MWNT 中孔、大孔)

Fig 1 Pore Size Distributions of SWNT and MWNT (a micropore of SWNT, b mesopore and macropore of SWNT, c micropore of MWNT, d mesopore and macropore of MWNT)

3.2 SWNT、MWNT对 AT的吸附动力学

称取一定量碳纳米管于玻璃离心管中,加入初始浓度为 29mg L^{-1} 的阿特拉津溶液 20mL,置于恒温振荡器中振荡不同的时间后吸取上清液用 HPLC 测定残留的阿特拉津浓度,不同时间的样品做相应

的空白.图 2a、2b 分别为 SWNT、MWNT 对 AT 的吸附速率曲线,从图中可以看出,SWNT、MWNT 对 AT 的吸附速率非常快,在 10h 就已达平衡且没有明显脱附现象.

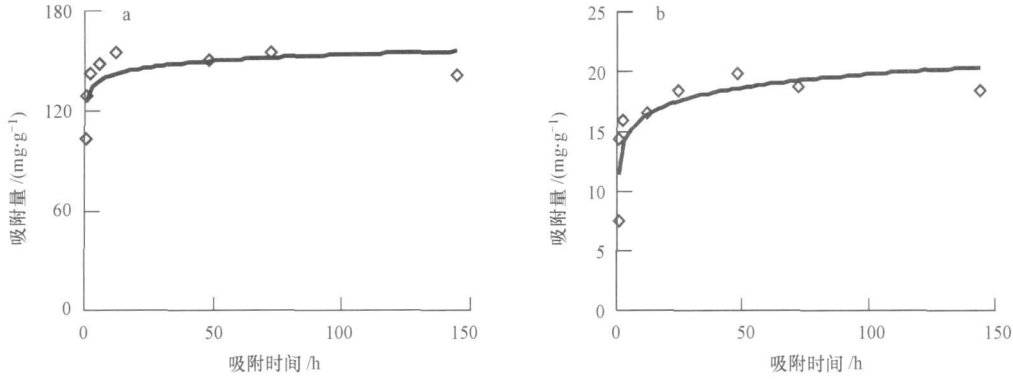


图 2 AT在碳纳米管上的吸附动力学曲线 (a SWNT, b MWNT, pH = 6.0)
Fig. 2 Kinetic curves of AT adsorption on CNTs (a SWNT, b MWNT, pH = 6.0)

3.3 SWNT、MWNT对 AT的吸附等温线

在离子强度为 0.01mol L^{-1} 、pH 为 6.0 的条件下研究了 SWNT 和 MWNT 2 种不同类型的碳纳米

管对 AT 的吸附特征,图 3 是 2 种碳纳米管对 AT 吸附的 Freundlich 拟合结果.由图可知,2 种碳纳米管对 AT 的平衡吸附容量有很大的差别,SWNT 对 AT 的吸附量是 MWNT 对 AT 吸附量的 5 倍多,SWNT 对 AT 的平衡吸附量可达到 130mg g^{-1} 左右,而 MWNT 对 AT 的平衡吸附量仅为 24mg g^{-1} 左右,这种差别主要是由于两种碳纳米材料的比表面不同所致.

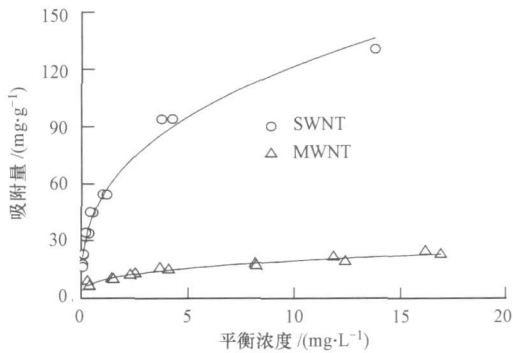


图 3 AT 在 SWNT、MWNT 上的吸附等温线 (pH = 6.0 Freundlich 模式拟合)

Fig. 3 The adsorption isotherms of AT onto SWNT, MWNT (pH = 6.0 Freundlich model fit)

AT 在 SWNT 和 MWNT 上的吸附实验数据分别用 Langmuir、Freundlich 和 Polanyi-Menes 模型进行了拟合(图 3 中仅列出 Freundlich 拟合的结果),各模型的拟合参数 q_{max} 、 K_L 、 K_F 、 n 、 Q_0 、 a 、 b 及对应的拟合系数 (R^2) 列于表 2.从表 2 中可以看出,3 种模式都能较好的拟合实验数据,尤其是 Polanyi-Menes 模式具有较高的拟合系数.

表 2 Langmuir、Freundlich、Polanyi-Menes 模式拟合 AT 在 SWNT、MWNT 上的吸附结果

Table 2 Results of Langmuir, Freundlich and Polanyi-Menes isotherm model fits to the adsorption data of atrazine on SWNT and MWNT

吸附剂	Langmuir model			Freundlich model			Polanyi-Menes model			
	q_{max}	K_L	R^2	K_F	n	R^2	$\lg Q_0$	a	b	R^2
SWNT	120.80	1.08	0.94	53.19	0.31	0.95	-0.98	-0.0006	1.64	0.98
MWNT	23.55	0.56	0.86	9.42	0.32	0.94	-1.59	-0.021	0.83	0.96

3.4 离子强度对 SWNT、MWNT 吸附 AT 的影响

离子强度是影响吸附过程的一个重要因素,尤其是以纳米材料为吸附剂的吸附体系,因为离子强

度有可能改变纳米颗粒物的存在状态.以 NaNO_3 调节溶液的离子强度分别到 0.001、0.01、 0.1mol L^{-1} 探究了离子强度对 SWNT、MWNT 吸附 AT 的影响.

由图 4a 4b可以看出, 在不同离子强度下 SWNT 和 MWNT 对 AT 的平衡吸附容量变化不大, 离子强度

不是影响 SWNT、MWNT 吸附 AT 的主要因素。

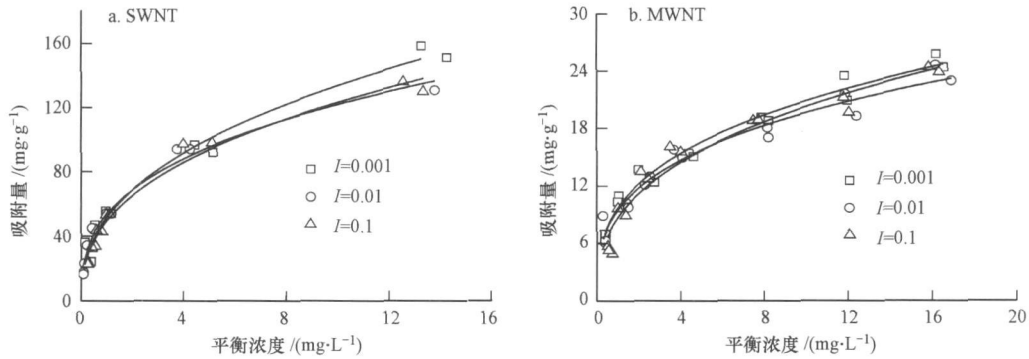


图 4 离子强度对 AT 在 SWNT、MWNT 上吸附的影响 (pH = 6.0)

Fig. 4 Effect of ionic strength on the adsorption of atrazine onto SWNT and MWNT (pH = 6.0)

3.5 pH 对 SWNT、MWNT 吸附 AT 的影响

在自然条件下, 颗粒物往往处于不同的 pH 条件下. 有研究表明, 纳米颗粒物对有机物的吸附量受溶液 pH 值的影响. 在 pH 为 4.2、6.0、10.0 时研

究了不同 pH 条件下 SWNT、MWNT 对 AT 的吸附特性, 实验结果表明 (图 5), 2 种碳纳米材料对 AT 的吸附均随溶液碱性的增强而增大。

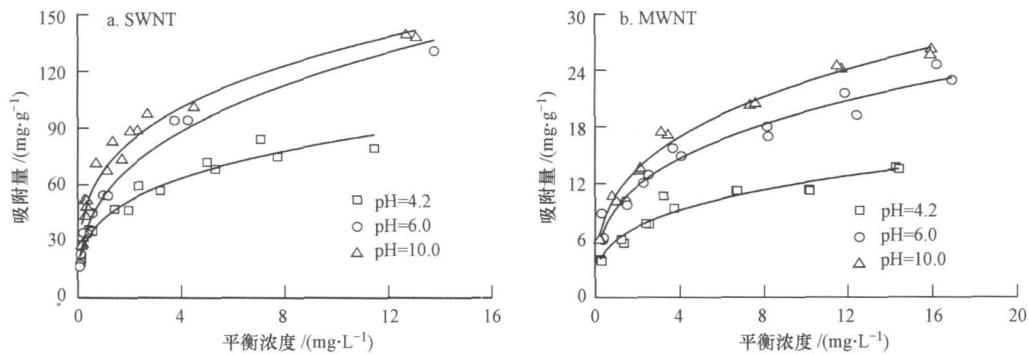


图 5 pH 对 AT 在 SWNT、MWNT 上吸附的影响

Fig. 5 Effect of pH on the adsorption of atrazine on SWNT and MWNT

3.6 AT 在 SWNT、MWNT 上的吸附-解吸

从图 6 中可以看出, 阿特拉津在碳纳米管上的

解吸不存在明显的解吸滞后现象, 但是解吸曲线相对于吸附曲线略微偏低。

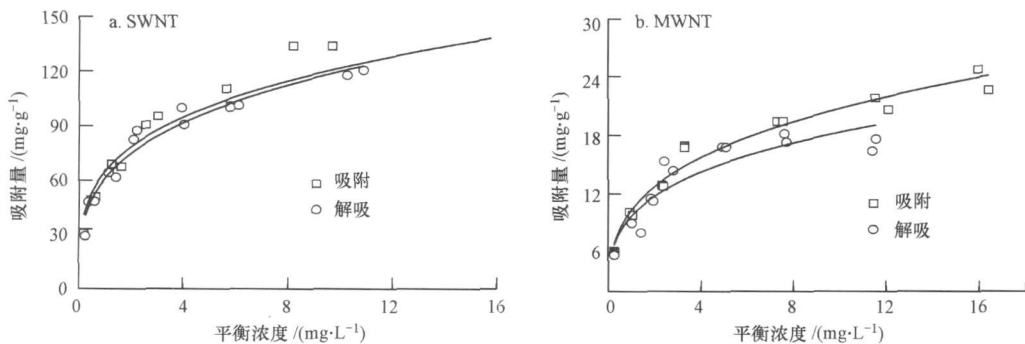


图 6 AT 在 SWNT、MWNT 上的吸附/解吸 (pH = 6.0)

Fig. 6 Adsorption/desorption of AT on SWNT and MWNT (pH = 6.0)

4 讨论 (Discussion)

由表 1 可以看出, SWNT 的比表面积为 $405.95 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 微孔孔容为 $0.16 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 中孔和大孔孔容为 $1.11 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, MWNT 的比表面积为 $51.69 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 微孔孔容为 $0.017 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 中孔和大孔孔容为 $0.16 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. SWNT 比 MWNT 的比表面积大一个数量级, 且其微孔和中孔、大孔孔容也比 MWNT 大一个数量级, 这为 AT 在 SWNT 上的吸附提供更多的吸附位和吸附空间, 所以 SWNT 对 AT 的吸附容量远远大于 MWNT. Pan (2008) 等的研究也表明, 比表面积是决定碳纳米材料吸附容量的一个至关重要的因素. 对本研究中的实验数据进行模型拟合发现, Polanyi-Manes 模式具有较高的拟合相关系数; Yang 等研究 PAH 在碳纳米管上的吸附时也发现, 吸附势理论对实验数据的拟合效果最好. Polanyi 模式拟合更好的一个原因是其不需要事先假设吸附能是均质的, 事实上, 大多数碳纳米管表面能都是异质的.

对吸附过程来说, 离子强度是一个重要的影响因素, 从图 4a、4b 可以看出离子强度的变化没有明显的影响. SWNT、MWNT 对 AT 的吸附; Hyun 等 (2008) 研究多壁碳纳米管对多环芳烃类物质萘的吸附时也发现, 离子强度不是主要的影响因素. 随着离子强度的增大, 碳纳米管更趋向于团聚状态 (Hyun, 2008), 这说明碳纳米管对 AT 的吸附行为与碳纳米管的团聚状态关系不大. 在自然条件下, 颗粒物往往处于不同的 pH 条件下, pH 也是影响吸附过程的一个重要因素. 一方面, pH 值影响纳米颗粒物的团聚状态, 另一方面 pH 会影响有机物的存在形态. Dunphy 等 (2006) 对纳米颗粒物团聚态进行了研究, 结果表明, pH 能明显影响纳米颗粒物的团聚程度. 不同 pH 条件下 SWNT、MWNT 对 AT 的吸附实验结果表明 (图 5), 2 种碳纳米材料对 AT 的吸附均随溶液碱性的增强而增强, 这可能主要与 AT 在不同 pH 条件下的存在形态有关. 阿特拉津是一种弱碱性化合物, 在水中的溶解度随着 pH 值增大而减小. 当溶液 pH 值接近其 $\text{pK}_a (1.68)$ 时, AT 一半是以阳离子形态存在, 另一半则以分子形态存在于溶液中; 随着 pH 值增加, 分子形态增加, 这将有利于 AT 在非极性的碳纳米管表面上的吸附.

从图 6 中可以看出, 阿特拉津在碳纳米管上的解吸不存在明显的解吸滞后现象, Yang 等 (2007) 也

发现 PAH 在 CNTs 上的解吸不存在解吸滞后现象. 但是解吸曲线相对于吸附曲线略微偏低, Yan 等 (2008) 的研究也发现阿特拉津在两种多壁碳纳米管上的解吸曲线略低于吸附曲线. 这可能是因为被吸附的 AT 有些是处于填充孔隙内, 结合作用较弱, 经过长时间振荡, 可能会有微弱的解吸现象发生. 解吸滞后广泛存在于疏水性有机物在土壤沉积物上的吸附 (Yang, 2007), 而土壤沉积物中普遍含有黑炭、煤、油母岩等碳质材料. 碳纳米管和普通碳质材料显著的解吸差异可能是由于其几何结构不同. 普通碳质材料含有高度的孔隙结构和大量的内孔表面, 而碳纳米管是一维的中空纳米管, 两端口通常是封闭的, 因而吸附质分子难以进入管内. 碳纳米管之间也由于强的范德华吸引力而容易相互聚集形成大的管束. 因此, 碳纳米管的吸附位是相对整个管束而言而不是单一分散的纳米管. 碳纳米管管束的可能吸附位点包括管与管之间的孔隙, 外凹表面和单根管的外表面. 孔隙间吸附位只适用于大管径纳米管, 而外凹表面和单根管的外表面是碳纳米管非常重要的吸附位. 氮气吸附法所测得的微孔其实也主要是由碳纳米管束之间的孔隙形成的. 可以推断, 在本实验研究条件下阿特拉津只能吸附在碳纳米管束的外表面, 这是其吸附-解吸不存在滞后现象的主要原因.

5 结论 (Conclusions)

1) 由于 SWNT 的比表面积远远大于 MWNT, 所以 SWNT 对 AT 的吸附容量远远大于 MWNT 对 AT 的吸附容量; 这说明, 比表面积是影响碳纳米材料吸附能力的决定因素.

2) 离子强度的变化不会显著影响 SWNT、MWNT 对 AT 的吸附能力.

3) 随着 pH 值的增大, SWNT、MWNT 对 AT 的吸附量均有明显增加.

4) AT 在 SWNT、MWNT 上的解吸均不存在滞后效应.

责任作者简介: 石宝友 (1971—), 男, 博士, 副研究员. 目前主要从事水化学、微界面水质过程研究. E-mail: bysh@ices.ac.cn

参考文献 (References):

- Biradar D P, Rayburn A L. 1995 Chromosomal damage induced by herbicide contamination at concentrations observed in public water

- supplies [J]. *Environment Quality*, 24: 1222—1225
- Cheng X K, Kan A T, Tomson M B. 2004. Naphthalene Adsorption and Desorption from Aqueous C60 Fullerene [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49: 675—683
- Cheng X K, Kan A T, Tomson M B. 2005. Uptake and sequestration of naphthalene and 1, 2-dichlorobenzene by G-60 [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 7: 555—567
- Colvin V L. 2003. The potential environmental impact of engineered nanomaterials [J]. *Nature Biotechnology*, 21: 1160—1170
- Cui D X, Tian F R, Ozkan C S, *et al*. 2005. Effect of single wall carbon nanotubes on human HEK293 cells [J]. *Toxicology Letters*, 155 (1): 73—85
- Dunphy G K A, Finnegan M P, Banfield J F. 2006. Influence of surface potential on aggregation and transport of titania nanoparticles [J]. *Environmental Science & Technology*, 40: 7688—7693
- Hyun H C, Bilya S, Joshua D W, *et al*. 2008. Influence of Surface Oxides on the Adsorption of Naphthalene onto Multiwalled Carbon Nanotubes [J]. *Environmental Science & Technology*, 42: 2899—2905
- Iijima S. 1991. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. *Nature*, 354: 56—58
- Kan N W S, Jessop T C, Wender P A, *et al*. 2004. Nanotube molecular transporters: Internalization of carbon nanotube-protein conjugates into mammalian cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 126 (22): 6850—6851
- Kin C, Chio Y S, Lee S M, *et al*. 2002. The effect of gas adsorption on the field emission mechanism of carbon nanotubes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 124: 9906—9911
- Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, *et al*. 1985. C60 Buckminster fullerene [J]. *Nature*, 318: 162—163
- Li Y H, Wang S, Cao A, *et al*. 2001. Adsorption of fluoride from water by amorphous alumina supported on carbon nanotubes [J]. *Chemical Physics Letters*, 350: 412—416
- Li Y H, Wang S, Wei J, *et al*. 2002. Lead adsorption on carbon nanotubes [J]. *Chemical Physics Letters*, 357: 263—266
- Lu C, Chung Y L, Chang K F. 2005. Adsorption of trihalomethanes from water with carbon nanotubes [J]. *Water Research*, 39: 1183—1189
- Nogueira J M F, Sandra T, Sandra P M. 2004. Multiresidue screening of neutral pesticides in water samples by high performance liquid chromatography-electrospray mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 505: 209—215
- Pan B, Lin D H, Han J M, *et al*. 2008. Adsorption and Hysteresis of Bisphenol A and 17 β -Ethinyl Estradiol on Carbon Nanomaterials [J]. *Environmental Science & Technology*, 42: 5480—5485
- Peng X, Li Y, Luan Z, *et al*. 2003. Adsorption of 1, 2-dichlorobenzene from water to carbon nanotubes [J]. *Chemical Physics Letters*, 376: 154—158
- Shipitalo M J, Owens L B. 2003. Atrazine, deethylazine and deisopropylazine in surface run off from conservation tilled watersheds [J]. *Environmental Science & Technology*, 37 (5): 944—950
- 陶庆会, 汤鸿霄. 2004. 阿特拉津在天然沉积物上吸附的水质条件影响及计算模式研究 [D]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心, 19—20
- Tao Q H, Tang H X. 2004. Effects of chemical conditions in the solution on atrazine adsorption by natural sediments and studies on the calculating model [D]. Beijing: Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, 19—20 (in Chinese)
- Wang X, Chen G, Hu W, *et al*. 2005. Sorption of ²⁴³Am (III) to Multiwall Carbon Nanotubes [J]. *Environmental Science & Technology*, 39: 2856—2860
- Warheit D B, Laurence B R, Reed K L, *et al*. 2004. Comparative pulmonary toxicity assessment of single-wall carbon nanotubes in rats [J]. *Toxicological Sciences*, 77: 117—125
- Yan X M, Shi B Y, Lu J J, *et al*. 2008. Adsorption and desorption of atrazine on carbon nanotubes [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 32: 30—38
- Yang K, Xing B. 2007. Desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from carbon nanomaterials in water [J]. *Environmental Pollution*, 145 (2): 529—537