

菲与吡啶在沉积物及粘土矿物上的吸附行为^{*}

王劲文 刘 文 巩 莹 张国华 王 曼 汪 磊 孙红文^{**}

(南开大学环境污染过程与基准教育部重点实验室, 天津, 300071)

摘 要 研究了菲和吡啶在天然沉积物及粘土矿物(高岭土、蒙脱土)上的吸附行为. 结果表明, 含有天然有机质的沉积物对菲的吸附最为显著, 而高岭土和蒙脱土对菲也能发生一定程度的吸附. 菲在 3 种吸附剂上的吸附行为比较符合线性模型, K_d 分别为 $594.7\text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ (沉积物), $405.0\text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ (高岭土)和 $286.7\text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ (蒙脱土). 吡啶在 3 种吸附剂上吸附的 K_d 明显低于菲, 在沉积物、高岭土和蒙脱土颗粒上分别为 1.18 、 9.03 和 $0.94\text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$. CEC 较大的沉积物和蒙脱土上吡啶的吸附量更低, 这可能是背景溶液中 Na^+ 向此两种吸附剂表面大量聚集所致. 总体上溶液 pH 值对于菲在 3 种吸附剂上的吸附影响较小, 而对于吡啶而言, 酸性和碱性条件均较中性条件更有利于其在粘土矿物上的吸附, 其在沉积物上的吸附则随溶液 pH 值的增大而降低.

关键词 菲, 吡啶, 吸附, 沉积物, 粘土矿物.

土壤及沉积物对有机污染物的吸附是决定有机污染物在环境中固/液界面间归趋(如迁移、分布)的重要因素^[1]. 一般认为, 土壤或沉积物的有机质成分是有有机污染物特别是弱极性有机污染物吸附的决定因素^[2], 近年来, 众多研究表明, 矿物成分通过直接吸附污染物或影响天然有机质的结构与构象, 也会对各类有机污染物的吸附行为产生重要影响, 但吸附机理及溶液 pH 值和离子强度等因素对吸附的影响尚未形成统一认识.

本文选取非极性有机污染物菲和极性有机污染物吡啶作为目标污染物, 研究两种不同类型的有机污染物在天然沉积物及粘土矿物(高岭土、蒙脱土)上的吸附行为, 并考察了 pH 值和 Ca^{2+} 离子浓度等因素对目标污染物吸附行为的影响.

1 材料和方法

1.1 实验材料

沉积物样品采自天津市于桥水库, 去除碎石、败叶等杂物, 室温下风干, 研磨过 60 目孔径筛, 存放于试剂瓶中备用. 沉积物的机械组成为: 粘粒 34%, 粉粒 20.6%, 沙粒 45.4%, 沉积物的矿物类型主要为粘土型. 采用索氏提取-HPLC 检测, 发现沉积物中菲的本底浓度低于检出限 ($0.50\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). 高岭土购自天津市大茂化学试剂厂, 蒙脱土购自宁城天泰膨润土有限公司. 沉积物与粘土矿物颗粒的理化性质见表 1.

菲和吡啶标准品购自美国 New Jersey ACROS 公司, 分别配制浓度约为 $1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的菲/甲醇使用液和浓度为 $0.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的吡啶/水使用液.

表 1 吸附剂的物理化学性质
Table 1 Basic property of sorbents

	有机质含量 /%	pH 值	CEC/ $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	BET- N_2 / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	孔体积 ($\times 10^{-2}$)/ $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$
沉积物	2.64	6.94	118.15	23.67	3.01
高岭土	0.050	4.38	2.35	8.048	4.50
蒙脱土	0.39	5.71	95.00	56.70	9.79

注: 有机质含量采用重铬酸钾外加热法测得, CEC 采用氯化钡-硫酸法测得.

1.2 吸附等温线

在一系列 20 ml 玻璃样品瓶 (US EPA) 中, 分别加入 1.0000 g 吸附剂 (沉积物、蒙脱土或高岭土) 和 NaN_3 溶液 ($200 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$), 再加入不同体积的菲使用液, 使总体积达到 20 ml. 将密封的样品瓶置于振荡器上避光振荡 24 h (28°C , $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$), 预实验表明, 菲在 24 h 内在 3 种吸附剂上均可达到吸附平衡. 达到平衡时间后, 取样离心 ($4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 20 min), 用 HPLC 直接进样测定上清液中菲的浓度. 空白实验表明, 各固-液体系中均未检测到菲的溶出. 对照实验表明, 由于器壁吸附和挥发造成的菲的损失 $< 1\%$, 本实验体系加入的微量甲醇对菲的吸附也无影响.

在一系列 20 ml 样品瓶中, 分别加入 2.00 g 沉积物, 然后加入不同量的吡啶贮备液及 10 ml 背景溶液 (含 NaN_3 $200 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$). 其余步骤同上. 空白实验表明, 各固-液体系中均未检测到吡啶的溶出.

1.3 pH 值对菲和吡啶吸附的影响

分别用 NaOH 和 HCl 调节溶液 pH 值, 使之达到 4、5、7、8、9, 然后加入相同量的菲或吡啶储备液, 得到目标污染物浓度为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的实验溶液.

称取一系列 1.00 g 颗粒物置于 20 ml 样品瓶中, 加入 19 ml 菲实验溶液, 密封后在 30°C 下避光恒温振荡 24 h, 以 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 20 min, 测定上清液中菲的浓度, 并用差量法计算吸附态的菲浓度, 求出相应的表观分配系数 (K_d^{app}). 称取一系列 2.00 g 颗粒物置于 20 ml 样品瓶中, 加入 10 ml 吡啶实验溶液, 密封后在 30°C 下避光恒温振荡 24 h, 以 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 20 min, 测定上清液中吡啶的浓度, 并用差量法计算吸附态的菲浓度, 求出相应的表观分配系数.

1.4 Ca^{2+} 对菲和吡啶吸附的影响

选择 5 种不同浓度的 Ca^{2+} 溶液 (含 CaCl_2 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$, $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$, $10.0 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$, $50.0 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ 和 $100.0 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$), 分别加入等量的菲使用液, 使溶液中菲的初始浓度达到 $800 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, 再加入 2.0000 g 吸附剂 (沉积物、蒙脱土或高岭土), 调节体系 $\text{pH} = 6.5$, 振荡平衡 24 h, 离心, 取上清液进行分析.

用相同的方法研究 Ca^{2+} 对吡啶吸附的影响, 体系中吡啶的初始浓度为 $800 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$.

吸附实验均采用 3 组平行, 计算平均值作为实验结果.

1.5 分析方法

水样中菲和吡啶的分析均使用 HPLC 直接进行, Waters 1525 Binary HPLC Pump, Waters 2475 Multi λ Fluorescence Detector, Waters Symmetry C_{18} (Ireland) 反相色谱柱, 测定菲的色谱条件为: 乙腈流速 $1.00 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$; 激发波长 254 nm; 发射波长 390 nm; 进样量 $10 \mu\text{l}$. 测定吡啶的色谱条件为: 甲醇: 水 (50: 50); 流速 $0.80 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$; 激发波长 254 nm; 发射波长 390 nm; 进样量 $20 \mu\text{l}$.

根据质量平衡原理, 采用差减法得到菲和吡啶的吸附态浓度.

2 结果与讨论

2.1 菲的吸附实验

从菲在沉积物、蒙脱土和高岭土上的吸附等温线 (图 1) 可以看出, 沉积物对菲的吸附能力比粘土矿物颗粒 (高岭土、蒙脱土) 更高, 这主要是由于它的有机质含量远大于粘土颗粒 (表 1). 根据菲的 $\lg K_{oc}$ 值 (4.46)^[3] 以及沉积物的有机质含量, 估算出菲在沉积物上的理论 K_d 值约为 $479.7 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$, 略小于实验数据拟合得到的 K_d 值 ($594.7 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$). 这表明除了分配作用外, 沉积物中的有机质也可能通过提供表面吸附点位实现菲在沉积物上的吸附.

Hwang^[4] 和 Onken^[5] 等都验证了土壤粘粒成分对有机污染物的吸附作用. Hwang 等^[4] 发现粘土矿物和土壤有机质对芘的吸附和解析同样具有重要的

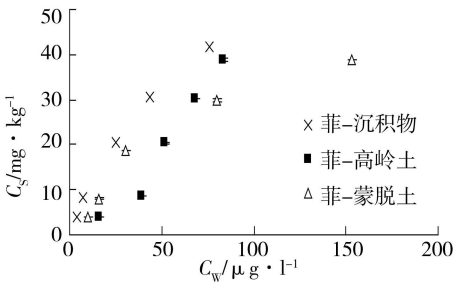


图 1 菲在沉积物、蒙脱土和高岭土上的吸附等温线
Fig. 1 Sorption isotherms of phenanthrene on sediment, kaolin and montmorillonite

影响。Onken等^[5]在研究 PAHs 吸附到腐殖酸-矿物复合颗粒物的实验中也得到相似的结果。在本研究中, 粘土矿物特别是高岭土颗粒物也被发现对菲具有较强的吸附能力。

目前, 对疏水性化合物在矿物表面的吸附机制的认识还不是很清楚, Su等认为, 非极性有机物向矿物界面所形成的“水膜”中的分配, 导致了此类污染物在矿物表面吸附的发生^[3]。

分别使用 Linear 和 Freundlich 模型对菲在沉积物、蒙脱土和高岭土上的吸附等温线进行拟合 (表 2), 结果表明 Freundlich 模型可较好地描述菲的吸附行为。而在采用 Freundlich 模型的拟合中, 菲在沉积物和蒙脱土上吸附对应的 n 值小于 1, 表明随着菲浓度的增大, 吸附态菲浓度的增加幅度减低。而对于高岭土颗粒而言, 菲在其表面上吸附的 n 值为 1.44。这意味着随着吸附态菲分子的增多, 高岭土对菲的吸附能力增强, 这可能是由于高岭土颗粒的比表面积远远小于其它两种颗粒物, 因此吸附态的菲在颗粒表面的覆盖程度较大, 这些吸附态菲分子进一步改善了高岭土表面的疏水性, 或者通过 π - π 共轭等作用促进了溶液中菲分子的吸附。从等温线中亦可看出, 在平衡浓度较低的区间 ($< 50 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$), 高岭土对菲的吸附能力低于沉积物及蒙脱土颗粒, 然而当菲的吸附态浓度达到较高水平后, 菲在高岭土上吸附浓度的增长幅度明显提高, 超过了蒙脱土对菲的吸附能力。

表 2 Linear 和 Freundlich 方程对沉积物、蒙脱土和高岭土吸附菲的拟合结果

	Linear 方程		Freundlich 方程		
	$K_d / \text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$	R^2	K_f	n	R^2
沉积物	594.7	0.90	1540.30	0.78	0.98
高岭土	405.0	0.91	68.45	1.44	0.95
蒙脱土	286.7	0.89	824.52	0.82	0.93

2.2 吡啶的吸附实验

吡啶属于极性化合物, 氮杂原子有较强的电负性, 因此除分配作用外, 吡啶的吸附还可能通过静电吸附、离子交换和氢键作用等途径发生。与菲的吸附行为不同, 3种颗粒物中, 高岭土对吡啶的吸附能力最强。天然沉积物对吡啶的吸附能力略强于蒙脱土颗粒物 (图 2)。用 Linear 和 Freundlich 模型对吡啶在沉积物、蒙脱土和高岭土上的吸附等温线进行拟合发现, Freundlich 模型能更好地描述吡啶的吸附行为 (表 3)。作为吸附过程的非线性因子, 吡啶在沉积物上吸附的 n 值很小, 说明该等温吸附行为具有很强的非线性, 这应是由于沉积物上同时存在的亲水以及疏水位点使界面的不均一性增强所致。而对于蒙脱土颗粒而言, 尽管吡啶吸附的 K_f 值较低, 但随着吡啶吸附浓度的增大, 颗粒物对吡啶表现出更强的吸附能力 ($n > 1$), 这可能是由于吡啶的吸附使高 CEC 含量的蒙脱土表面聚集的钠离子被替代, 从而使得颗粒表面的疏水性增强, 从而促进了溶液中吡啶的吸附。值得注意的是, 尽管具有更高的有机碳含量和更大的比表面积, 但沉积物对吡啶吸附的 K_d 值 ($\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$) 远小于高岭土上吡啶吸附的 K_d 值 ($\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

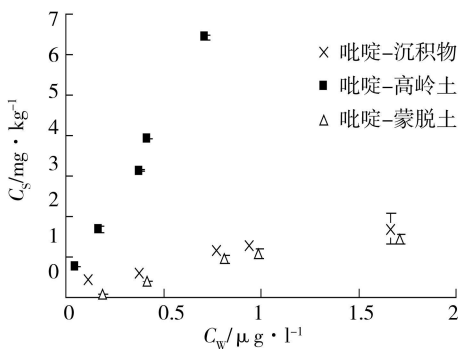


图 2 吡啶在沉积物、蒙脱土和高岭土上的吸附等温线
Fig 2 Sorption isotherms of pyridine on sediment, kaolinite and montmorillonite

由于分子尺度较大,吡啶阳离子通过离子交换进入吸附剂晶格内部的几率较小,这也解释了实验中吡啶的吸附能力与 3 种吸附剂 CEC 值的高低并无正相关性. 水溶液中的有机碱是通过表面酸碱反应作用达到在粘土矿物表面的吸附,相比于水分子,吡啶是更强的氢键受体,因此,可与水分子竞争吸附剂表面的氢键点位. 在本研究中,CEC 更高的沉积物和蒙脱土颗粒物对吡啶的吸附能力更低,这是由于本实验所用背景溶液中含有较高浓度的 Na^+ (NaN_3 200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$). 由于颗粒带有负电性, Na^+ 会聚集覆盖在颗粒物表面,对于 CEC 较大的颗粒物,这种影响尤为明显. 而同时已有研究表明,由于钠离子的水合能力较强,大量水合的钠离子会在颗粒物表面形成位阻,从而阻碍化合物达到颗粒表面的有效吸附点位. 此外,Al 是除 H^+ 以外表面酸性最重要的来源,而 1:1 型的高岭土与 2:1 型的蒙脱土相比,具有更多的 Al 点位,这也是吡啶在高岭土上的吸附远高于蒙脱土的重要原因.

表 3 Linear 和 Freundlich 方程对沉积物、蒙脱土和高岭土吸附吡啶的拟合结果

Table 3 Sorption isotherms parameters for pyridine sorption by sorbents

	Linear 方程		Freundlich 方程		
	$K_d / \text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$	R^2	K_f	n	R^2
沉积物	1.18	0.91	31.30	0.54	0.96
高岭土	9.03	0.99	31.72	0.79	0.99
蒙脱土	0.94	0.92	0.09	1.34	0.94

2.3 pH 值对菲和吡啶吸附的影响

pH 值往往能通过影响吸附剂表面状态及溶质分子在溶液中的形态,对污染物在水环境中的吸附行为造成影响. 在本实验中,总体上 pH 值的改变对于菲吸附的影响并不显著(表 4). 当 $\text{pH} = 7.0$ 时沉积物和高岭土对菲的吸附均达到最大. Zhu 等研究 pH 值对几种土壤与菲、萘等的吸附行为的影响指出,多数土壤在 pH 为 2.5—7 的范围内吸附能力随 pH 的降低而增强;并认为这种行为很可能与土壤有机质(SOM)中的 π - π 供体与受体组的相互作用有关,即在中性的条件下逐渐降低, pH 值有助于提高其 π - π 供体的活性,此活性与其极化能力呈正相关,而酸性和碱性条件下均有利于极化作用,另外,还会与土壤表面和粘土矿物形成质子化的酸,从而提高其对菲的吸附能力^[6]. 而菲在高岭土上的吸附量在 $\text{pH} = 7.0$ 时出现最大值,这应与高岭土的表面电性有关,有研究表明,高岭石晶体端面上的等电点(ZPC)约为 7.3^[7]. 而对于蒙脱土而言,菲在酸性条件下的吸附远大于碱性条件,这可能是由于酸化使得蒙脱土层间 SD_2 的片层结构变得疏松,疏通了孔道,从而有机物质更容易进入其片层结构中,使吸附效果得到一定强化^[8].

表 4 pH 值对菲、吡啶在 3 种吸附剂上表观分配系数的影响 (单位: $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 4 The influence on appeal partition coefficient of pH for phenanthrene/pyridine sorption by sorbents

pH	菲			吡啶		
	沉积物	高岭土	蒙脱土	沉积物	高岭土	蒙脱土
4.0	401.2	340.3	499.6	1.92	11.56	2.00
5.0	473.8	490.8	382.4	1.44	8.87	2.05
7.0	499.3	547.8	230.8	0.91	7.78	1.94
8.0	450.7	315.3	220.7	0.99	15.56	1.51
9.0	348.5	255.8	232.7	0.88	19.89	2.39

从表 4 还可以看出,在酸性水溶液中,吡啶在三种颗粒物上的表观分配系数均强于其在中性条件下的表观分配系数,其原因是由于在酸性条件下,更多的吡啶以阳离子形态存在于溶液中,这有利于其通过静电作用聚集到通常带负电荷的吸附剂颗粒界面周围. 而对于粘土矿物表面(高岭土、蒙脱土),碱性条件也有利于吡啶的吸附,这可能是由于在碱性环境中,铝氧化物表面会离解出质子^[9],通过表面酸碱反应结合溶液中的吡啶,从而使其吸附量增加.

2.4 阳离子对菲和吡啶吸附的影响

不同 Ca^{2+} 浓度对菲在不同吸附剂上吸附的影响也不相同. Ca^{2+} 浓度的增加对菲在沉积物和蒙脱土上的吸附具有较明显的促进作用 (表 5), 随着 Ca^{2+} 浓度的增大, 沉积物上菲吸附的 K_d^{app} 从 23.80 $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 逐渐提高到 81.13 $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$, 这是因为沉积物所含有的有机质成分在 Ca^{2+} 浓度增加后发生盐析作用, 使得有机质结构改变憎水性增加, 更有利于对菲的吸附^[10]. 而在蒙脱土表面, Ca^{2+} 的加入促进了菲的吸附, 在 $[\text{Ca}^{2+}] = 100.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中, 吡啶的吸附提高至 865.0 $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$, 这应是 Ca^{2+} 的浓度增加导致水中菲的溶解度降低, 从而使菲向颗粒相迁移的趋势增大所致.

表 5 Ca^{2+} 浓度对菲、吡啶在 3 种吸附剂上表观分配系数的影响 (单位: $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$)
Table 5 The influence on appeal partition coefficient of Ca^{2+} for phenanthrene/pyridine sorption by sorbents

[Ca^{2+}] / $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	菲			吡啶		
	沉积物	高岭土	蒙脱土	沉积物	高岭土	蒙脱土
0.5	23.80	122.9	42.32	4.289	13.12	5.022
1.0	29.08	132.4	137.9	4.475	13.58	5.456
5.0	52.68	134.6	312.4	6.841	10.65	6.182
50.0	65.05	125.1	382.4	4.352	6.746	5.431
100.0	81.13	124.9	865.0	4.507	6.102	4.669

Ca^{2+} 浓度在 0.5—5.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, Ca^{2+} 对于吡啶在粘土矿物上的吸附无显著影响, 但在 $[\text{Ca}^{2+}] = 100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Ca^{2+} 的存在则明显抑制了吡啶在粘土矿物颗粒特别是高岭土上的吸附 (表 5). 这是因为 Ca^{2+} 的加入使其与溶液中的吡啶分子产生竞争, 从而降低了吡啶通过静电吸附作用向颗粒相表面的聚集; 同时, 吸附在颗粒表面的 Ca^{2+} 水合能力较强, 水合钙离子的位阻作用也阻碍了吡啶分子到达矿物表面的有效吸附点位. Ca^{2+} 对吡啶在沉积物上的吸附影响则较为复杂, 在加入浓度较低时, 离子强度对沉积物中天然有机质结构的影响使沉积物有机质的憎水性增强, 从而促进了吡啶的吸附行为, 而在较高浓度水平下, Ca^{2+} 的竞争吸附和位阻作用等的发生又使吡啶在沉积物上的吸附降低.

3 结论

- (1) 天然沉积物, 以及高岭土、蒙脱土等粘土矿物对水中的非极性污染物菲和极性污染物吡啶均具有一定的吸附能力. 在离子强度较大的溶液中, 高岭土对于吡啶的吸附能力更强.
- (2) 溶液 pH 值对菲在三种吸附剂上吸附的 K_d^{app} 影响较小; 同时, pH 值的增大明显抑制了吡啶在沉积物上的吸附, 而酸性与碱性条件均较中性条件更有利于吡啶在高岭土和蒙脱土上的吸附.
- (3) 溶液中 Ca^{2+} 的加入可通过改变有机质结构和溶质溶解度来影响菲在沉积物和粘土矿物颗粒上的吸附, 对于水溶解度较大的吡啶而言, 高浓度的 Ca^{2+} 通过竞争吸附与位阻作用抑制吡啶向颗粒相的吸附.

参 考 文 献

[1]

Feng X, Simpson A J, Simpson M J. Investigating the Role of Mineral-Bound Humic Acid in Phenanthrene Sorption. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, **40**: 3260—3266

[2]

Bonin J L, Simpson M J. Variation in Phenanthrene Sorption Coefficients with Soil Organic Matter Fractionation: The Result of Structure or Conformation? *Environ. Sci. Technol.*, 2007, **41**: 153—159

[3]

Su Y H, Zhu Y G, Sheng G et al. Linear Adsorption of Nonionic Organic Compounds from Water onto Hydrophilic Minerals: Silica and Alumina. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, **40**: 6949—6954

[4]

Hwang S, Cutright T J. The Impact of Contact Time on Pyrene Sorptive Behavior by a Sandy loam Soil. *Environ. Pollut.*, 2002, **117**: 371—378

[5]

Onken B M, Traina S J. The Sorption of Pyrene and Anthracene to Humic Acid-mineral Complexes: Effect of Fractional Organic Carbon Content. *J. Environ. Qual.*, 1997, **26**: 126—132

[6]

Zhu D, Hyun S, Pignatello J J et al. Evidence for π - π Electron Donor-Acceptor Interactions between π -Donor Aromatic Compounds and

π -Acceptor Sites in Soil Organic Matter through pH Effects on Sorption. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38** 4361—4368

[7] 邱冠周, 黄圣生, 胡岳华等, 高岭土的化学成分与表面电性研究. 矿物学报, 2001, **21** 443—447

[8] 刘云, 董元华, 马毅杰, 坡缕石粘土的酸化机理及其影响因素. 岩石矿物学杂志, 2007, **26** (4): 351—358

[9] 刘永红, 叶发兵, 岳霞丽等, pH 及 Zn^{2+} 对土壤和铁、铝氧化物吸附苜蓿磺隆的影响. 环境污染与防治, 2006 **28** 649—651

[10] Pan B, Ghosh S, Xing B S. Dissolved Organic Matter Conformation and Its Interaction with Pyrene Affected by Water Chemistry and Concentration. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, **42** 1594—1599

SORPTION OF PHENANTHRENE AND PYRIDINE ON SEDIMENT AND CLAY MINERALS

WANG Jin-wen LIU Wen GONG Ying ZHANG Guo-hua WANG Man
WANG Lei SUN Hong-wen

(Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria, Ministry of Education, Nankai University, Tianjin 300071)

ABSTRACT

Sorption of phenanthrene and pyridine on natural sediment and clay minerals (kaolinite and montmorillonite) was studied. On sediment with natural organic matter, phenanthrene sorption was greater than that on the clay minerals. The isotherms on the three sorbents fit well with the linear model, and the K_d values are $594.7\text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ (sediment), $405.0\text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ (kaolinite), and $286.7\text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ (montmorillonite), respectively. Comparing with phenanthrene, the K_d values of pyridine on sediment, kaolinite and montmorillonite are much smaller, which are 1.18 , 9.03 and $0.94\text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively. On the sorbents of sediment and montmorillonite with higher CEC, pyridine sorption was lower, which might be due to the congregating of Na^+ on the sorbent surface from the background solution. Little effect of pH on the sorption of phenanthrene was observed in this study. Acid or basic condition is more propitious to the sorption of pyridine on the clay minerals. However, on the natural sediment, pyridine sorption decreased with the increasing pH value.

Keywords phenanthrene; pyridine; sorption; sediment; clay mineral