

土壤性质对其吸附莠去津和灭草松性能影响的多元统计研究

李克斌¹, 党艳¹, 陈经涛², 魏红³

(1 西北大学 化学与材料科学学院, 合成与天然功能分子化学教育部重点实验室, 陕西 西安 710069;

2 陕西教育学院 化学系, 陕西 西安 710061; 3 西安理工大学 西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 陕西 西安 710048)

【摘要】【目的】研究土壤性质与其吸附农药性能之间的关系, 揭示控制土壤吸附极性农药的关键因素。【方法】采用平衡振荡试验测定了莠去津和灭草松在 6 种不同性质土壤上的吸附等温线。用聚类分析定性研究了土壤性质与莠去津和灭草松土壤吸附等温线常数之间的关系; 通过主成分分析得到 3 个描述土壤性质的主成分, 然后用逐步回归方法建立农药土壤吸附常数与主成分之间的线性多项式模型; 进一步结合因子旋转和相关分析得到影响土壤吸附莠去津和灭草松的关键因素。【结果】莠去津和灭草松在性质相似的土壤上的吸附常数相近; 莠去津在土壤中的吸附常数 K_f 与土壤性质的第 1 主成分(土壤有机质、粉粒含量以及 pH 有关)线性相关, 而灭草松在土壤/溶液间的分配常数 K_d 与土壤性质的第 1 和第 2 主成分(阳离子交换容量、比表面积、pH 有关)线性相关; 有机质和 pH 是影响土壤吸附莠去津的关键因素, 有机质、pH 和土壤表面性质是影响土壤吸附灭草松的关键因素。【结论】聚类分析、主成分分析可以用来系统地研究土壤性质与土壤吸附农药性能之间的定性、定量关系。

【关键词】 聚类分析; 主成分分析; 土壤吸附; 土壤性质; 莠去津; 灭草松

【中图分类号】 X53; X131.3

【文献标识码】 A

【文章编号】 1671-9387(2010)12-0099-06

Investigation of effects of soil properties on atrazine and bentazone absorption using multivariate analysis

LI Ke-bin¹, DANG Yan¹, CHEN Jing-tao², WEI Hong³

(1 Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecule Chemistry of the Ministry of Education, School of Chemistry and Material Science, Northwest University, Xi'an, Shaanxi 710069, China;

2 Department of Chemistry, Shaanxi Education College, Xi'an, Shaanxi 710061, China;

3 Key Laboratory of Northwest Water Resource, Environment and Ecology of the Ministry of Education, Xi'an University of Technology, Xi'an, Shaanxi 710048, China)

Abstract: 【Objective】The study was done to gain a better understanding of the impact of soil physical and chemical properties on herbicides sorption. 【Method】The batch equilibrium method was employed to determine adsorption isotherms of atrazine and bentazone on six soils with various properties. Based on soil properties and adsorption isotherms, the Q-mode hierarchical cluster for soils was employed to qualitatively identify the relationship between soil characteristics and absorption of herbicides, bentazone and atrazine, to soils. Data of seven soil property variables in six soils were reduced by principal component analysis, and the three principal components were extracted. The extracted principal components were then correlated with herbicide absorption coefficients using stepwise multiple linear regression. In addition, the equamax rotation and correlation analysis were further carried out to find the factors which dominated the absorption

* [收稿日期] 2010-05-24

[基金项目] 陕西省教育厅科学研究计划项目(07JK349); 陕西省自然科学基金项目(2004B30)

[作者简介] 李克斌(1968—), 男, 陕西岐山人, 副教授, 博士, 主要从事典型有机污染物环境行为及其治理技术研究。

E-mail: kebinli@sohu.com

of herbicides in soils. 【Result】 Soils with the similar properties have closer absorption isotherm parameters for a given herbicide. The absorption coefficients of atrazine are linearly correlated with the first principal component, while those of bentazone are linearly correlated with the first and second principal components simultaneously. The results further revealed that the soil organic matter, pH, and the surface charge are mainly responsible for the absorption of bentazone in soils, and soil organic matter and pH are the main factors which controll the absorption of atrazine to soils. 【Conclusion】 This study shows that hierarchical cluster and principal component analysis provide the potential approaches to study the relationship between soil characteristics and its absorption capacity of herbicides.

Key words: hierarchical cluster; principal component analysis; soil sorption; soil property; atrazine; bentazone

吸附/脱附作用一直被认为是控制农药在土壤中迁移、转化和生物利用等过程的重要因素^[1]。因此,研究农药在土壤上的吸附/脱附作用对指导农药安全使用、预测农药潜在环境危害及进行农药污染土壤的修复等都有极其重要的意义。非极性或弱极性有机污染物在有机质含量相对较高的土壤/沉积物上的吸附常数一般仅与土壤/沉积物的有机质(OM)含量有关^[2],但一些极性、可离子化有机污染物在有机质含量较低的土壤/沉积物上的吸附常数还受土壤/沉积物的粘土矿物含量、pH 值、比表面积等因素的影响^[3-4]。许多农药具有极性,预测其在不同土壤上的吸附行为相对较难,因此其吸附行为一直是国内外研究的热点之一。Wang 等^[5-6]曾将灭草烟和酰胺类除草剂在土壤上的吸附等温线常数与 pH×有机质含量、有机质含量相关联;Weber 等^[7]对一些农药的土壤分配常数与土壤有机质含量、粘粒含量、pH 的关系进行了研究。可见全面、系统地分析土壤性质与农药的土壤吸附关系,应同时考虑多种土壤性质,这些土壤性质在不同层面上反映了不同土壤成分与农药的相互作用。但由于土壤部分性质之间的相关性,导致考虑较多土壤性质影响可能会产生部分信息重叠、不易确定控制土壤吸附农药的关键因素等问题。多元统计分析中的聚类、主成分分析可将样本的某些性质(通常是隐含

的)进行分类及特征选取,广泛用于分析化学^[8]、环境质量调查^[9]、污染源鉴别^[10]、污染物分类^[11]等研究中,但将其用于研究吸附剂性质,特别是土壤性质与土壤吸附有机污染物的性能方面,还鲜见报道。

莠去津和灭草松是常用的 2 种除草剂,莠去津为碱性(pKa=1.7),灭草松为酸性(pKa=3.2),其能通过多种机理被土壤吸附^[12-15]。本研究选择这 2 种农药为研究对象,用聚类、主成分分析方法研究了土壤性质与土壤吸附农药性能的关系,揭示了控制土壤吸附 2 种农药的关键因素,并建立了不同土壤上 2 种农药的吸附常数与土壤性质之间的定量关系,探索多元统计方法用于研究土壤性质与其吸附农药性能之间关系的可行性,以期为研究和预测农药土壤吸附行为寻求一种切实可行的科学方法。

1 材料与方法

1.1 供试土壤与试剂

土壤样品为采自浙江省北部地区 0~20 cm 的表层土壤,去除碎石、植物残体等杂质,经自然风干后过筛(孔径为 2.0 mm)待用。土样类别及部分理化性质见表 1。

莠去津,购自美国 Chemical Service,含量≥99%;灭草松,江苏建湖农药厂提供,经进一步分离提纯后含量≥98%;甲醇为色谱级;其他试剂均为分析纯。

表 1 供试土壤的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of soils

土样编号 No. of soil	取样地 Soil site	土壤类别 Soil type	有机质/ (g·kg ⁻¹) OM	pH	粘粒/ (g·kg ⁻¹) Clay	粉粒/ (g·kg ⁻¹) Silt	砂粒/ (g·kg ⁻¹) Sand	水分/ (g·kg ⁻¹) H ₂ O	CEC/ (cmol· kg ⁻¹)	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹) Specific surface
1	余杭 Yuhang	水稻土 Paddy soil	40.0	7.67	378	482	61	39.0	30.0	138.4
2	临安 Linan	红壤 Red soil	4.0	4.14	493	310	156	35.0	15.7	33.5
3	安吉 Anji	水稻土 Paddy soil	43.0	7.36	151	442	344	19.7	17.8	66.9
4	安吉 Anji	水稻土 Paddy soil	28.0	4.79	254	408	293	16.9	6.4	33.3
5	德清 Deqing	黄壤 Yellow soil	2.5	5.23	253	326	371	47.7	34.2	164.9
6	德清 Deqing	水稻土 Paddy soil	40.0	4.90	289	535	113	36.0	12.4	46.7

1.2 吸附试验

1.2.1 吸附等温线的测定 采用平衡振荡法进行测定。将一定体积含 0.01 mol/L CaCl_2 、200 mg/L HgCl_2 的不同质量浓度(灭草松质量浓度分别为 5, 10, 25, 30, 55, 85, 125, 130 mg/L; 莠去津质量浓度分别为 3, 5, 10, 15, 20, 25 mg/L)的农药溶液及 15 g 土壤加入到 50 mL 具塞离心管中,密封后在 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下避光振荡 24 h,使吸附达到平衡^[13,16];于 4 000 r/min 离心 15 min,上清液中残余农药质量浓度用 HPLC(Shimadzu LC-10ADvp)分析。根据农药与土壤亲和力强弱的不同,通过预试验确定吸附试验的水(mL)土(g)比,莠去津在 6 种土壤上的吸附均采用 2:1;灭草松在 1,3,4 和 6 号土壤上的吸附采用 1:1,在 2 和 5 号土壤上的吸附采用 7:10。每一试验点均设 2 个平行和 1 个空白对照试验。

1.2.2 农药质量浓度的测定 采用外标法进行测定。色谱分离条件为:色谱柱为 YWG-C18, $10\ \mu\text{m} \times 250\ \text{mm} \times 4.6\ \text{mm}$ (大连依利特公司);流动相为甲醇/高纯水(H_3PO_4 调 $\text{pH}=2.8$), $V(\text{甲醇}):V(\text{高纯水})=66:34$,流速为 0.8 mL/min;检测波长为 218 nm;进样量为 20 μL ;灭草松和莠去津的保留时间分别为 6.03 和 10.09 min,最低检测质量浓度分别为 5.9 和 3.8 $\mu\text{g/L}$ 。

1.3 数据处理

吸附量: $q=V(C_0-C_e)/m$ 。式中: q 为吸附量(mg/kg), V 为溶液体积(mL), C_0 和 C_e 分别为吸附前、后溶液中农药质量浓度(mg/L), m 为土壤质量(g)。

莠去津、灭草松的吸附等温线分别用 Freundlich 方程 $q=K_f \cdot C_e^n$ 和线型吸附等温线方程 $q=K_d \cdot C_e$ 拟合,其中 $K_f(\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n/\text{kg})$ 和 n 为 Freundlich 吸附等温线常数, K_d 为分配常数(L/kg)。

6 个土样土壤物理化学性质指标(有机质、粘粒、粉粒、砂粒、pH、CEC 和比表面积)的聚类及主成分、因子分析采用 SPSS13.0 中的相应程序完成,各分析方法的基本原理及具体算法见文献[17]。聚类分析采用类间平均连接法,样品距离测量用欧氏距离平方值;主成分分析采用因子分析中的主成分算法得到。由于土壤性质的各个变量量纲不一,变化差异较大,计算前先对其进行标准化处理。

2 结果与分析

2.1 6 个土样的聚类分析

图 1 为 6 个土样的 Q-型多层聚类分析结果。

由图 1 可知,根据 6 个土样的相互连接距离和位置,如果将他们分为 2 类,则 2,5 号土样为一类,4,6,3 和 1 号土样为一类;如果将其分成 3 类,则 2 号土样为一类,5 号土样为一类,4,6,3,1 号土样为一类。

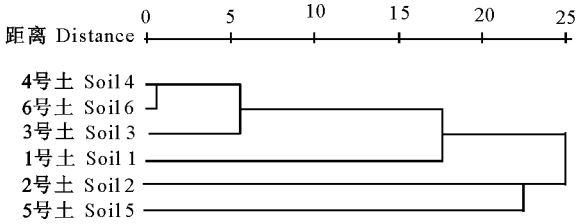


图 1 6 个土样的聚类分析结果
Fig. 1 Dendrogram of relationships among six soils obtained by HCA

2.2 6 个土样的主成分分析

各土样 7 个物理化学性质指标主成分分解结果见表 2。由表 2 可见,成分 1 对总方差的贡献率为 38.074%,成分 2 为 33.551%,成分 3 为 23.589%,其累积贡献率为 95.214%;前 3 个成分的特征值大于 1。因此,选择前 3 个成分作为主成分代替原始变量。标准化原始变量在 3 个主成分上的载荷见式(1)~(3):

$$Z_1=0.606\ 3X_1+0.430\ 6X_2-0.289\ 6X_3-0.175\ 7X_4+0.568\ 6X_5-0.090\ 1X_6-0.027\ 9X_7。 \tag{1}$$

$$Z_2=-0.079\ 7X_1+0.380\ 7X_2-0.200\ 1X_3+0.228\ 1X_4-0.109\ 2X_5+0.600\ 9X_6+0.619\ 3X_7。 \tag{2}$$

$$Z_3=-0.019\ 8X_1+0.076\ 1X_2+0.631\ 4X_3-0.692\ 7X_4+0.121\ 6X_5+0.265\ 9X_6+0.173\ 1X_7。 \tag{3}$$

式中: $X_1, X_2, \dots, X_7$ 分别为标准化处理后的有机质、pH、粘粒、砂粒、粉粒、CEC 和比表面积。

为进一步了解各个主成分的数据结构和含义,对其进行平均正交旋转,旋转后有机质、pH、粘粒、砂粒、粉粒、CEC 和比表面积在第 1 主成分上的载荷分别为:0.985, 0.700, -0.395, -0.369, 0.941, -0.129, -0.039;在第 2 主成分上的载荷分别为:-0.139, 0.574, -0.023, 0.050, -0.122, 0.984, 0.971;在第 3 主成分上的载荷分别为:0.072, 0.157, -0.905, 0.926, -0.119, -0.040, 0.091。由此可见,第 1 主成分主要与土壤有机质、粉粒含量以及 pH 有关;第 2 主成分主要与土壤阳离子交换容量、比表面积以及 pH 有关;第 3 主成分主要与粘

粒、砂粒含量有关,与前者呈负相关,与后者呈正相关。

表 2 土壤性质的主成分分析结果

Table 2 Principal component analysis for physical-chemical properties of six soils

主成分 Component	初始特征值 Initial eigenvalues		
	特征值 Eigenvalue	方差贡献率/% Variance ratio	累积方差贡献率/% Cumulative
1	2.665	38.074	38.074
2	2.349	33.551	71.625
3	1.651	23.589	95.214
4	0.315	4.496	99.710
5	0.020	0.290	100.000
6	2.21×10^{-17}	3.15×10^{-16}	100.000
7	-1.34×10^{-16}	-1.91×10^{-15}	100.000

2.3 2 种农药吸附性能的主成分回归模型

2 种农药在 6 个土样上的吸附等温线拟合结果见表 3。由表 3 中 R^2 值可见,灭草松的吸附等温线符合线性吸附等温线方程,莠去津的吸附等温线符

合 Freundlich 方程。根据吸附等温线的分类^[18]可知,灭草松的吸附等温线为 C 型($n=1$),莠去津的吸附等温线为 C($n=1$)、L($n<1$)和 S($n>1$)型。

表 3 灭草松和莠去津的吸附等温线模型参数(20 ℃)

Table 3 Parameters for absorption isotherm of bentazone and atrazine at 20 ℃

土样 Sample of soils	灭草松 Bentazone			莠去津 Atrazine		
	$K_d/(\text{L}\cdot\text{kg}^{-1})$	n	R^2	$K_f/(\text{mg}^{1-n}\cdot\text{L}^n\cdot\text{kg}^{-1})$	n	R^2
1	0.21	1	0.95	2.700	0.79	0.85
2	0.16	1	0.99	0.640	0.72	0.96
3	0.14	1	0.99	2.690	1.00	0.99
4	0.23	1	0.99	2.380	0.84	0.93
5	0.00	—	—	0.006	2.42	0.97
6	0.32	1	0.99	1.960	1.00	0.99

注:—表示无吸附。
Note:— Means no sorption.

对灭草松在土壤-水相间的分配常数 K_d 进行标准化处理,得 K_d' ,然后对 K_d' 与主成分 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 进行逐步多元线性回归,得:

$$K_d'=0.358Z_1-0.482Z_2+4.3\times 10^{-6},R^2=0.887,F=11.8,P=0.038。(4)$$

F 、 P 值及决定系数 R^2 表明, K_d' 与第 1、2 主成分呈显著线性相关。

同样,对莠去津的吸附常数 K_f 进行标准化处理,得到 K_f' ,然后对 K_f' 与主成分 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 进行逐步多元线性回归,得:

$$K_f'=0.548Z_1-1.7\times 10^{-10},R^2=0.8,F=15.88,P=0.016。(5)$$

用 $n\cdot K_f'$ 与主成分 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 进行逐步多元线性回归,得:

$$n\cdot K_f'=1.545+0.596Z_1,R^2=0.856,F=23.86,P=0.008。(6)$$

由 F 、 P 值及决定系数 R^2 可见, K_f' 和 $n\cdot K_f'$ 与第 1 主成分呈显著线性相关。

由式(4)和(5)及 K_d 、 K_f 与 K_d' 、 K_f' 的关系可

得: $K_d=0.176\ 7+0.038\ 3Z_1-0.051\ 6Z_2$; $K_f=1.73+0.624Z_1$,吸附常数(K_d 、 K_f)的预测结果与实测值比较见图 2,由图 2 可见,预测的 K_d 、 K_f 值与实测值呈线性相关($R^2\geq 0.80,P\leq 0.01$),表明建立的统计学模型能较好的预测灭草松和莠去津在土壤上的吸附常数。

3 讨 论

本研究对 6 个土样进行了聚类分析,结果显示,4、6、3 和 1 号土样性质相似,这是因为其均为水稻土;2、5 号土样性质较为接近,聚为一类,其中 2 号土为红壤,5 号土为黄壤。

本研究中,灭草松在 4、6、3、1 和 2 号土样上的 K_d 分别为 0.23、0.32、0.14、0.21、0.16 L/kg,差异较小;5 号土样对灭草松几乎无吸附,其性质与 2 号土样接近,但 2 号土样的 K_d 为 0.16 L/kg,这表明 2 和 5 号土样存在差异的某些因素影响了其对灭草松的吸附作用。

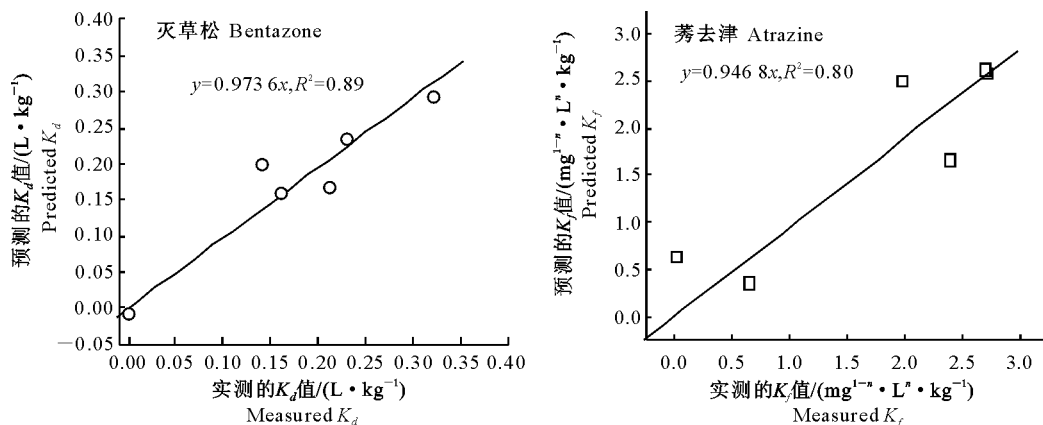


图 2 灭草松、莠去津 K_d 、 K_f 实测值与预测值的比较

Fig. 2 Evaluation of the predicted results of models by comparing the predicted absorption constants with those measured

莠去津在 1~6 号土样上的吸附等温线符合 Freundlich 方程, n 值分别为 0.79, 0.72, 1.00, 0.84, 2.42 和 1.00。由 n 值大小可知, 3 和 6 号土样上莠去津的吸附等温线为 C 型, 1, 2 和 4 号土壤上为 L 型, 5 号土样上为 S 型。3, 4 和 6 号土样的 n 值为 1 或接近 1, 表明其表面吸附活性位点的分布较为均匀; 2 和 5 号土样的 n 值偏离 1 较大, 表明其表面吸附活性位点的分布不均匀。可知, 由 n 值大小划分的土壤分类结果与土样聚类结果大体一致。由吸附常数 K_f 值可见, 4, 6, 3 和 1 号土样的 K_f 较大, 且比较接近 (1.96~2.70), 而 2 和 5 号土样的 K_f 较小, 分别为 0.640 和 0.006, 由此可知莠去津的吸附常数 K_f 与土壤性质相关。Otake 等^[19]发现, $n \cdot K_f$ 值与吸附剂-吸附质相互作用过程中的能量变化相关。经计算可知, 莠去津在 1~6 号土样上的 $n \cdot K_f$ 值分别为 2.13, 0.46, 2.69, 2.00, 0.02, 1.96。由此可见, 1, 3, 4 和 6 号土壤与莠去津的相互作用能较为接近, 而 2 和 5 号土壤与莠去津的相互作用能较为接近, 这与土壤的聚类分析结果基本一致。

聚类分析能定性给出土壤性质与土壤吸附农药性能之间的相关性, 但不能明确指出影响土壤吸附农药的主要因素。主成分分析结果表明, 95.214% 的土壤性质变异可由 3 个主成分解释。第 1 主成分中, 除有机质含量载荷较大外, 粉粒含量和 pH 的载荷也较大。有研究表明, 土壤中的有机质容易与小颗粒物相结合^[20-21]。为此, 本研究对有机质含量和粉粒含量进行相关分析, 发现两者显著相关 ($r = 0.916$), 而有机质含量和 pH 的相关性不显著 ($r = 0.648$)。由此可见, 第 1 主成分主要描述了土壤有机质含量和 pH 状况。第 2 主成分中, CEC、比表面积及 pH 载荷较大, 相关分析发现 CEC 与土壤表面

积显著相关 ($r = 0.96$), 而 CEC 与 pH 的相关性不显著 ($r = 0.442$), 因此第 2 主成分主要描述了土壤界面物理化学性质。第 3 主成分中, 粘粒、砂粒含量的载荷较大, 因此可以认为第 3 主成分主要描述了土壤的矿物质状况。

本研究中, 灭草松在土壤-水相间的分配常数 K_d' 与 3 个主成分的逐步回归分析结果表明, 第 1 和 2 主成分能解释 88.7% 的 K_d' 变异, 增加第 3 主成分不能显著提高模型对 K_d' 的预测结果; 第 1、2 主成分对 K_d' 的影响程度相当, 不过二者作用相反。由此推断, 影响土壤吸附灭草松的主要因素为土壤有机质、土壤表面性质 (CEC、比表面积) 及 pH。Weber 等^[7]研究表明, 土壤有机质和 pH 是影响土壤吸附酸性农药的重要因素。本研究中, 4, 3, 6 和 1 号土样的有机质含量较高, 所以其对灭草松的 K_d 值均较大; 5 号土样的有机质含量较低, 所以其对灭草松无吸附作用; 虽然 2 号土样的有机质含量也较低, 但其对莠去津的 K_d 较大, 这可能与 2 号土样的 CEC 和 pH 比 5 号土样小, 且为红壤有关。由于土壤 CEC 大小与其所带负电荷相关; 另外, 红壤富含赤铁矿, 低 pH 下其表面正电荷会增加, 负电荷会减少^[22], 因此 2 号土壤表面所带的负电荷可能较少, 对灭草松阴离子的静电斥力较小。

K_f 反映了单位平衡浓度时吸附剂的吸附容量, 常常被用来比较不同土壤对有机污染物吸附量的大小^[23-24]。 K_f' 与 3 个主成分逐步回归结果显示, 第 1 主成分能解释 80% 的 K_f' 变异, 增加第 2 和 3 主成分不能显著提高模型对 K_f' 的预测结果。由此可见, 有机质和 pH 是影响土壤吸附莠去津的关键因素, 这与 Barriuso^[25]、Spongberg 等^[23]的研究结果一致。有机质对土壤吸附莠去津性能的影响是由于

其能通过氢键、电荷转移、质子转移和疏水分配等多种机理与莠去津发生物理和化学吸附作用^[12-13]。pH 对土壤吸附莠去津性能的影响是由于,一方面 pH 会影响莠去津的存在形态,另一方 pH 会影响土壤表面的电性,从而影响土壤与莠去津的吸附作用。

4 结 论

1)影响土壤吸附灭草松的关键因素是有机质含量、pH 及表面性质(CEC、比表面积);土壤吸附莠去津的主要影响因素是有机质含量和 pH。

2)灭草松和莠去津在土壤上的吸附常数与主成分之间可以分别用下式表示:

$$K_d = 0.1767 + 0.0383Z_1 - 0.0516Z_2 (R^2 = 0.887);$$

$$K_f = 1.73 + 0.624Z_1 (R^2 = 0.8)。$$

[参考文献]

- [1] Müller K, Magesan G N, Bolan N S. A critical review of the influence of effluent irrigation on the fate of pesticides in soil [J]. *Agric Ecosyst Environ*, 2007, 12: 93-116.
- [2] Chiou C T, Porters P E, Schmedding D W. Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water [J]. *Environ Sci Technol*, 1983, 17: 227-231.
- [3] Broholm M M, Broholm K, Arvin E. Sorption of heterocyclic compounds on natural clayey till [J]. *J Contam Hydrol*, 1999, 39: 183-200.
- [4] Laird D A, Yen P Y, Koskinen W C, et al. Sorption of atrazine on soil clay components [J]. *Environ Sci Technol*, 1994, 28(6): 1054-1061.
- [5] Wang Q Q, Liu W P. Correlation of imazapyr adsorption and desorption with soil properties [J]. *Soil Sci*, 1999, 164(4): 411-416.
- [6] Wang Q Q, Yang W C, Liu W P. Adsorption of acetanilide herbicides on soils and its correlation with soil properties [J]. *Pestic Sci*, 1999, 55: 1103-1108.
- [7] Weber J, Wilkerson G G, Reinhardt C F. Calculating pesticide sorption coefficients using selected soil properties [J]. *Chemosphere*, 2004, 55: 157-166.
- [8] Bortolato S A, Arancibia J A, Escandar G M. Chemometrics-assisted excitation-emission fluorescence spectroscopy on nylon membranes. Simultaneous determination of benzo [a] pyrene and dibenz [a, h] anthracene at parts-per-trillion levels in the presence of the remaining EPA PAH priority pollutants As interferences [J]. *Anal Chem*, 2008, 80: 8276-8286.
- [9] Yidana S M, Ophori D, Banoeng-Yakubo B. A multivariate statistical analysis of surface water chemistry data-the Ankobra Basin, Ghana [J]. *J Environ Manag*, 2008, 86: 80-87.
- [10] Slavkovic L, Krbic B, Miljevic N, et al. Principal component analysis of trace elements in industrial soils [J]. *Environ Chem Lett*, 2004, 2: 105-108.
- [11] Suzuki T, Ide K, Ishida M, et al. Classification of environmental estrogens by physicochemical properties using principal component analysis and hierarchical cluster analysis [J]. *J Chem Inf Comput Sci*, 2001, 41: 718-726.
- [12] Martin-Neto L, Vieira E M, Sposito G. Mechanism of atrazine sorption by humic acid: a spectroscopic study [J]. *Environ Sci Technol*, 1994, 28: 1867-1873.
- [13] 杨炜春, 王琪全, 刘维屏. 除草剂莠去津在土壤-水环境中的吸附及机理 [J]. *环境科学*, 2000, 21(4): 94-98.
Yang W C, Wang Q Q, Liu W P. Adsorption of herbicide atrazine on soils [J]. *Environ Sci*, 2000, 21(4): 94-98. (in Chinese)
- [14] Clausen L, Fabricius I, Madsen L. Adsorption of pesticides onto quartz, calcite, kaolinite, and α -Alumina [J]. *J Environ Qual*, 2001, 30: 846-857.
- [15] 李克斌, 刘维屏, 许中坚, 等. 灭草松在腐殖酸上的吸附及其机理 [J]. *环境科学学报*, 2002, 22(6): 754-758.
Li K B, Liu W P, Xu Z J, et al. Adsorption and its mechanisms of herbicide bentazone in soil humic acids [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2002, 22(6): 754-758. (in Chinese)
- [16] Li K, Liu W, Xu D, et al. Influence of organic matter and pH on bentazone sorption in soils [J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 1: 5362-5366.
- [17] 许 禄, 邵学广. 化学计量学方法 [M]. 北京: 科学出版社, 2006.
Xu L, Shao X G. Methods of chemometrics [M]. Beijing: Science Press, 2006. (in Chinese)
- [18] Limousin G, Gaudet J P, Charlet L, et al. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement [J]. *Appl Geochem*, 2007, 22: 249-275.
- [19] Otake Y, Kalili N, Chang T H, et al. Relationship between Freundlich-type equation constants and molecular orbital properties [J]. *Sep Purif Technol*, 2004, 39: 67-72.
- [20] Zhao L, Sun Y, Zhang X, et al. Soil organic carbon in clay and silt sized particles in Chinese mollisols: Relationship to the predicted capacity [J]. *Geoderma*, 2006, 132: 315-323.
- [21] Hevia G G, Buschiazio D E, Hepper E N, et al. Organic matter in size fractions of soils of the semiarid Argentina: effects of climate, soil texture and management [J]. *Geoderma*, 2003, 116: 265-277.
- [22] 于天仁, 季国亮, 丁昌璞, 等. 可变电荷土壤的电化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1996.
Yu T R, Ji G L, Ding C P, et al. Electrochemistry of variable charge soils [M]. Beijing: Science Press, 1996. (in Chinese)
- [23] Sponberg A L, Ganliang L. Adsorption of atrazine and metolachlor in three soils from Blue Creek wetlands, Waterville, Ohio [J]. *Sci Soils*, 2000, 5: 1-9.
- [24] Bobe A, Coste C M, Cooper J. Factors influencing the adsorption of Fipronil on soils [J]. *J Agric Food Chem*, 1997, 45: 4861-4865.
- [25] Barriuso E, Calvet R. Soil type and herbicide adsorption [J]. *Int J Environ Anal Chem*, 1992, 46: 117-128.