

三种农药对 Cu^{2+} 在蒙脱石和 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上吸附的影响

王 果

(福建农业大学土地与环境学系, 福州 350002)

Bourgeois, S. and Bermond, A.

(Institut National Agronomique Paris-Grignon, France)

摘 要

本文比较研究了 Cu^{2+} 在草甘磷、毒莠定和杀虫脒等三种农药条件下在 Ca-蒙脱石和 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的吸附。草甘磷降低了 Cu^{2+} 在 Ca-蒙脱石上的吸附。当草甘磷/ Cu^{2+} 摩尔比越高时, Cu^{2+} 吸附的降低量则越大。草甘磷是通过络合机制而降低 Cu^{2+} 在 Ca-蒙脱石上的吸附, 同时增加了 Cu^{2+} 在 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的吸附。当草甘磷/ Cu^{2+} 摩尔比越高时, Cu^{2+} 吸附的增加量也就越大。草甘磷作为桥而连接 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Cu^{2+} 。毒莠定亦通过络合作用略微降低了 Cu^{2+} 在 Ca-蒙脱石上的吸附, 但它对 Cu^{2+} 在 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的吸附无明显影响。杀虫脒通过对阳离子吸附点位的竞争而降低了 Cu^{2+} 在 Ca-蒙脱石上的吸附, 但不影响 Cu^{2+} 在 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的吸附。

关键词 农药, 铜, 蒙脱石, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 吸附

重金属是一类重要的土壤污染物质, 吸附作用是重金属在土壤中发生的一个重要过程。影响重金属在土壤中吸附的因素是多方面的, 其中吸附体表面性质和有机物质的影响是两个重要的因素。土壤中能影响重金属吸附的有机物质种类很多, 如腐植质、有机酸、有机农药以及其它土壤有机污染物等。不同有机物对重金属吸附的影响机制及影响效果也不相同。比较重要的影响机制有因络合(整合)作用而引起的电性效应和桥键合效应、以及对吸附点位的竞争作用等。在影响效果方面, 有的增加了重金属的吸附, 有的则减少了重金属的吸附。已报道的有机物质对重金属吸附的影响的研究主要涉及腐植质、植物残体及污泥水提取物以及一些合成的有机化合物等^[1-6,9-10]。有关有机农药对重金属在土壤中吸附影响的研究比较罕见^[12]。有机农药也是土壤中的一类比较重要的污染物质, 它们不可避免地要与土壤中的重金属发生相互作用而影响其吸附。本文对几种不同类型的有机农药对 Cu^{2+} 在两种不同性质吸附体上吸附的影响进行了研究。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 两种吸附体 选择了蒙脱石和 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为吸附体, 它们代表了土壤中两种典型的胶体表面。

$<0.001\text{mm}$ 的 Ca-蒙脱石系由美国 Wyoming 蒙脱土经搅拌分散、离心分离、Ca 离子饱和、渗析净化和冷冻干燥等步骤制备而成。 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 直接采用市售商品(Degussa Corp., Newyork)。Ca-蒙脱石的 CEC 为 90cmol/kg , 比表面积为 $820\text{m}^2/\text{g}$ ^[1], $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的比表面积为 $100\text{m}^2/\text{g}$ (制造商提供), 等电点为 9.2 ^[7]。

1.1.2 三种农药 有机农药种类繁多, 从它们的电性出发可将其分为阴离子型、阳离子型和分子型三类。本试验采用两种阴离子型农药: 草甘磷和毒莠定, 二者均为除草剂; 一种阳离子型农药: 杀虫脒。两种阴离子型农药都能与金属离子产生络合作用, 草甘磷的络合作用比毒莠定强。

1.2 试验方法

1.2.1 Ca-蒙脱石吸附试验 称取 0.1000g Ca-蒙脱石于 50ml 塑料离心管中, 依次加入适量的去离子水, 0.1000mol/L 的 NaOH 或 0.1000mol/L 的 HCl(调 pH 值), 0.100mol/L 的 CaCl_2 , 0.0125mol/L 的 CuCl_2 以及 0.00025mol/L 的农药溶液(三种农药之一, 无农药处理者不加), 此时离心管中的悬液总体积为 25ml , Ca^{2+} 浓度为 0.01mol/L , 农药浓度为 0.0001mol/L , Cu^{2+} 浓度为 0.0002mol/L 或 0.0001mol/L 或 0.00005mol/L 。加塞后置于旋转震荡器上在 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 条件下震荡 24 小时, 然后离心分离(转速 12000 转/分, 10 分钟), 用 $0.45\mu\text{m}$ 滤纸(Millipore GVWP)过滤, 滤液中的 Cu^{2+} 浓度用 PE-1100B 型原子吸收分光光度计测定, 滤液酸度用 Metrohm682 型酸度计测定。 Cu^{2+} 的吸附量为初始加入量和平衡残留量之差。

1.2.2 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附试验 与蒙脱石吸附试验基本相同, 不同之处是: $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的用量是 0.2000g / 管, 离心分离的转速是 18000 转/分(因 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 较难沉降)。

2 结果与讨论

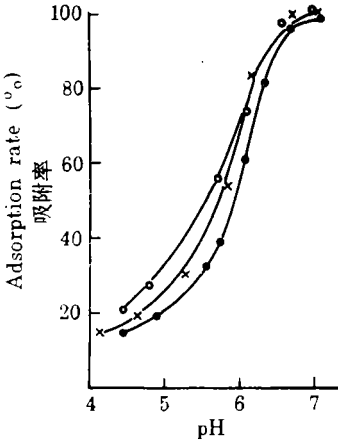
2.1 Cu^{2+} 在 Ca-蒙脱石和 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的吸附

从图 1 可见, Cu^{2+} 在 Ca-蒙脱石上的吸附率随 pH 的升高而升高, pH4.5 时, 吸附率约为 $14\%—21\%$; pH7 时, 吸附率约为 100% 。不同 Cu^{2+} 初始浓度(C_i)的吸附率不同: 当 $C_i=0.00005\text{mol/L}$ 时, 吸附率较高; 当 $C_i=0.0002\text{mol/L}$ 时, 吸附率较低; $C_i=0.0001\text{mol/L}$ 时, 吸附率居中。 Cu^{2+} 在 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的吸附率亦随 pH 的升高而升高(图 6), 但与蒙脱石不同, Cu^{2+} 在 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上开始吸附的 pH 值比蒙脱石为高, 吸附率上升的也较快, 达到完全吸附的 pH 值比蒙脱石低。因此, Cu^{2+} 在 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的吸附曲线比在蒙脱石上更陡。不同初始浓度对 Cu^{2+} 在 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的吸附的影响不是太明显。

蒙脱石表面为硅氧烷型表面, 但矿物边缘破裂处含有少量水合氧化物型表面。蒙脱石对 Cu^{2+} 的吸附主要是静电吸附, 仅边缘可能产生少量专性吸附。 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 属水化氧化物型表面, 它主要通过表面络合作用、配位体交换作用等专性吸附机制而吸附重金属离子。以静电作用而被吸附的重金属离子(如被吸附在层状硅酸盐矿物板面的重金属离子)结合能较低, 而以专性吸附作用被吸附的重金属离子(如大部分被吸附在氧化物、有机质以及层状硅酸盐矿物边面上的重金属离子)的结合能较高。在初始浓度较低条件下,

1) Calvet. R. 1989. Adsorption du cadmium et cuivre sur une montmorillonite et une kaolinite. Laboratoire des Sols, Centre de Grignon. INRA, France.

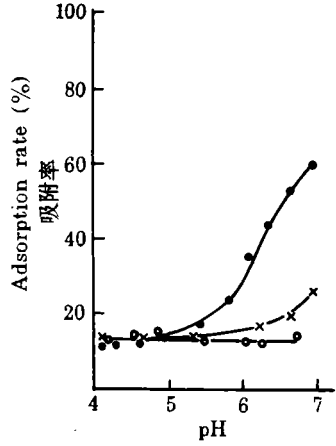
Cu²⁺首先被吸附于蒙脱石表面结合能较高的点位上,这时的吸附率较高;当初始浓度增高,Cu²⁺便开始被吸附于低结合能的点位上,同时由于吸附密度的增高,Cu²⁺离子之间的斥力也增加,因此吸附率下降。 δ -Al₂O₃ 表面的高结合能点位较多,所以在三种试验初始浓度条件下,吸附率的差异并不十分明显。



● 2 × 10⁻⁴ mol / L × 10⁻⁴ mol / L
○ 5 × 10⁻⁵ mol / L

图1 Cu²⁺在蒙脱石上的吸附

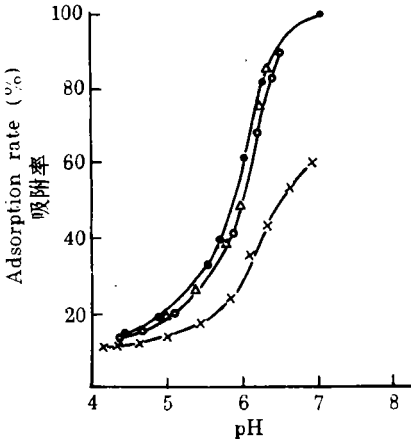
Fig.1 Cu²⁺ adsorption on montmorillonite



● 2 × 10⁻⁴ mol / L × 10⁻⁴ mol / L
○ 5 × 10⁻⁵ mol / L

图2 草甘磷对不同浓度Cu²⁺在蒙脱石上吸附的影响

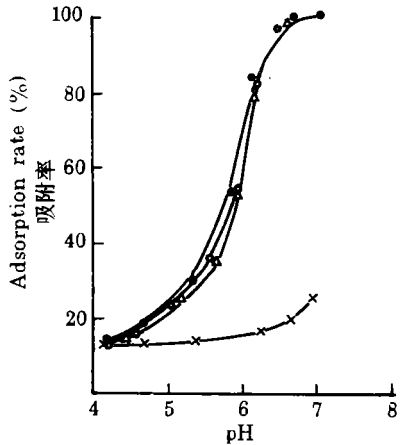
Fig.2 Effect of glyphosate on Cu²⁺ adsorption on montmorillonite



● Cu △ Cu+毒莠定
○ Cu+杀虫脒 × Cu+草甘磷

图3 农药对Cu²⁺(Ci = 2 × 10⁻⁴ mol / L)在蒙脱石上吸附的影响

Fig.3 Effect of three pesticides on Cu²⁺ (Ci = 2 × 10⁻⁴ mol / L) adsorption on montmorillonite



● Cu △ Cu+毒莠定
○ Cu+杀虫脒 × Cu+草甘磷

图4 农药对Cu²⁺(Ci = 10⁻⁴ mol / L)在蒙脱石上吸附的影响

Fig.4 Effect of three pesticides on Cu²⁺ (Ci = 10⁻⁴ mol / L) adsorption on montmorillonite

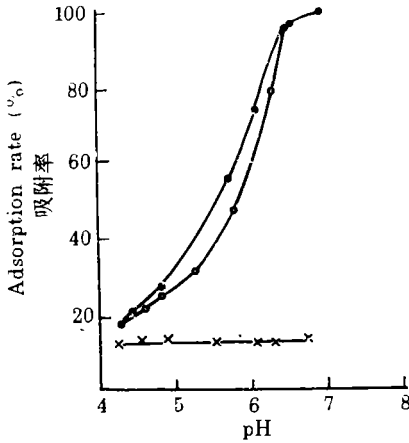
2.2 草甘磷对 Cu^{2+} 在 Ca-蒙脱石和 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的吸附的影响

草甘磷的存在降低了 Cu^{2+} 在蒙脱石上的吸附(图 2, 3, 4, 5), 草甘磷与 Cu^{2+} 的摩尔比 (G/Cu^{2+}) 越高, Cu^{2+} 吸附率降低的越多。当 $G/\text{Cu}^{2+} = 0.5$ 时, Cu^{2+} 吸附率降低了约 3% ($\text{pH} \approx 4.5$)—40% ($\text{pH} \approx 7.0$); 当 $G/\text{Cu}^{2+} = 1$ 时, Cu^{2+} 吸附率降低了约 4% ($\text{pH} \approx 4.5$)—74% ($\text{pH} \approx 7.0$); 而当 $G/\text{Cu}^{2+} = 2$ 时, Cu^{2+} 吸附率则降低了 10% ($\text{pH} \approx 4.5$)—88% ($\text{pH} \approx 7.0$)。导致 Cu^{2+} 在蒙脱石上吸附率降低的主要原因是草甘磷对 Cu^{2+} 的络合作用。草甘磷是一种很强的络合剂^[13], 它的分子上有三个可以与重金属离子产生络合作用的基团, 即氨基、羧基和磷基, 能与重金属形成比例不同、电荷不同的络合物。在本试验 pH 值范围内, 草甘磷与 Cu^{2+} 形成的络合物以带一价负电的 1:1 型络合物为主 (CuG^-)。蒙脱石对这种带负一价的 1:1 型络合物 CuG^- 不产生静电吸附, 因其它作用而产生的吸附也较弱。当 $G/\text{Cu}^{2+} = 0.5$ 时, 溶液中仍有大量游离的 Cu^{2+} , 这些 Cu^{2+} 仍能被蒙脱石所吸附, 因此 Cu^{2+} 吸附率降低的较少, 而且 Cu^{2+} 吸附率仍随 pH 值的升高而急剧上升(图 3)。当 $G/\text{Cu}^{2+} = 2$ 时, 草甘磷过量, Cu^{2+} 均被络合, 蒙脱石吸附的仅是少量的络合物。由于 CuG^- 的吸附机制与 Cu^{2+} 不同, 因而此时 Cu^{2+} 的吸附率基本不随 pH 而变(图 5)。当 $G/\text{Cu}^{2+} = 1$ 时, 大部分 Cu^{2+} 被络合, 但仍有少量 Cu^{2+} 呈游离态, 此时除了 CuG^- 外还有小部分 Cu^{2+} 被吸附, 因此吸附率介于前两种情况之间(图 4)。

与蒙脱石相反, 草甘磷的存在增加了 Cu^{2+} 在 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的吸附(图 7, 8, 9, 10), G/Cu^{2+} 比越高, Cu^{2+} 吸附率增加的也越多。当 $G/\text{Cu}^{2+} = 0.5$ 时, Cu^{2+} 吸附率最多增加了约 25% ($\text{pH} \approx 4.5$), Cu^{2+} 吸附率的增加随 pH 的升高而减少, 最后趋于零(图 10)。当 $G/\text{Cu}^{2+} = 1$ 时, Cu^{2+} 最多增加了约 33% ($\text{pH} \approx 4.6$, 图 9)。而当 $G/\text{Cu}^{2+} = 2$ 时, Cu^{2+} 吸附率则最多增加了约 37% ($\text{pH} \approx 4.6$, 图 8)。一些研究表明, 草甘磷上的磷基与磷酸盐有相似的化学活性: 与 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等阳离子的亲合力很强; 磷酸盐能显著地减少草甘磷在土壤中的吸附等^[8,14]。草甘磷的氨基与 Cu^{2+} 有较强的亲合力, 因此, 草甘磷增加了 Cu^{2+} 在 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的吸附的可能机理是: 草甘磷上的磷基与 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的 Al 络合, 而它的氨基再与 Cu^{2+} 结合, 这样草甘磷便成为 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 Cu^{2+} 之间的“桥”, 为 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 增添了一些新的吸附点位, 因而 Cu^{2+} 吸附率增高。试验中 G/Cu^{2+} 不同, 但草甘磷浓度在各处理中都是一样的, 在其它条件相同的情况下, 一定量的草甘磷所能增加的吸附点位也是一定的, 因此, Cu^{2+} 吸附率的增加量随初始 Cu^{2+} 浓度的增高而下降(图 7)。草甘磷在 $\text{Cu}^{2+}/$ 蒙脱石、 $\text{Cu}^{2+}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 两种体系中截然不同的表现的主要原因在于蒙脱石和 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面与草甘磷结合能力的不同。草甘磷主要通过表面阳离子的络合作用而与表面结合。Ca-蒙脱石表面主要为 Ca^{2+} , 仅边缘破键处可能有 Al 的出露, 而 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面则大量存在 Al。Ca-草甘磷、Cu-草甘磷、Al-草甘磷三种络合物的稳定性依次增强^[13]。在蒙脱石/草甘磷/ Cu^{2+} 体系中, 草甘磷首先与 Cu^{2+} 形成络合物, 该络合物比 Cu^{2+} 更不利于在蒙脱石上的吸附, 因而它减少了 Cu^{2+} 在 Ca-蒙脱石上的吸附。而在草甘磷/ $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ / Cu^{2+} 体系中, 草甘磷不是先与 Cu^{2+} 络合, 而是首先与 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 形成更稳定的络合物, 其剩余基团再与 Cu^{2+} 络合, 故增加了 Cu^{2+} 的吸附量。

2.3 毒莠定对 Cu^{2+} 在 Ca-蒙脱石和 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的吸附的影响

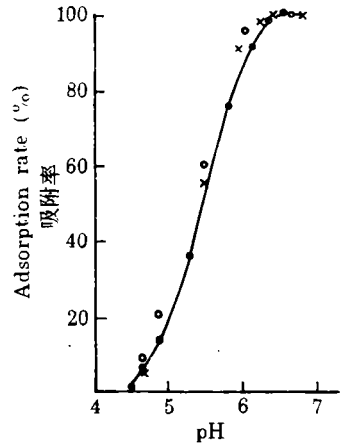
在试验 pH 范围内, 阴离子态的毒莠定本身并不被 Ca-蒙脱石所吸附, 毒莠定能通过



● Cu ○ Cu+杀虫脒 × Cu+草甘磷
图5 农药对 Cu²⁺(Ci=5×10⁻⁵mol/L) 在蒙脱石上吸附的影响

Fig.5 Effect of two pesticides on Cu²⁺

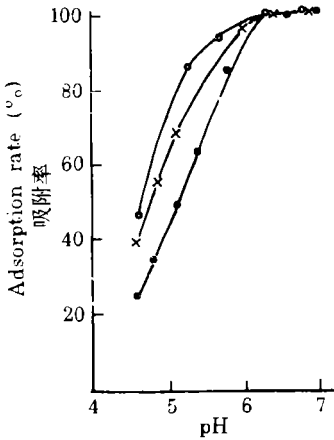
(Ci=5×10⁻⁵mol/L) adsorption on montmorillonite



● 2×10⁻⁴mol/L × 10⁻⁴mol/L
○ 5×10⁻⁵mol/L

图6 不同浓度 Cu²⁺在 δ-Al₂O₃ 上的吸附

Fig.6 Cu²⁺ adsorption on δ-Al₂O₃

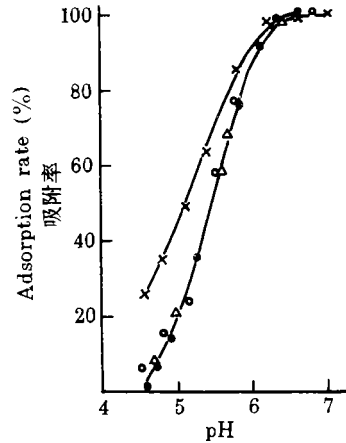


● 2×10⁻⁴mol/L × 10⁻⁴mol/L
○ 5×10⁻⁵mol/L

图7 草甘磷对不同浓度 Cu²⁺在 δ-Al₂O₃ 上吸附的影响

Fig.7 Effect of glyphosate on

Cu²⁺adsorption on δ-Al₂O₃



● Cu △ Cu+毒莠定 ○
Cu+杀虫脒 × Cu+草甘磷

图8 农药对 Cu²⁺(Ci=2×10⁻⁴mol/L)在 δ-Al₂O₃ 上吸附的影响

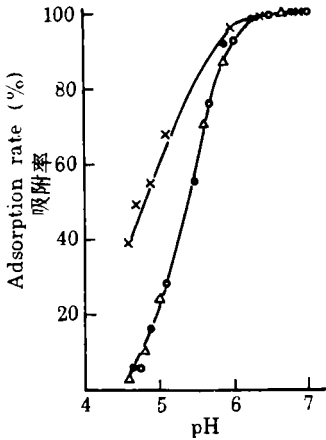
Fig.8 Effect of three pesticides on Cu²⁺

(Ci=2×10⁻⁴mol/L) adsorption on δ-Al₂O₃

吡啶环上的氮原子和羧基上的氧原子与金属离子形成络合物^[11]。配位体对重金属离子吸附的影响取决于所形成的络合物的电性。毒莠定的存在降低了 Cu²⁺在 Ca-蒙脱石上的吸附(图 3, 4), 但降低量很小, 很可能是一个 Cu²⁺同时与两个毒莠定结合, 形成一个中性的 Cu-毒莠定络合物。从毒莠定对 Cu²⁺吸附的影响程度来看, Cu²⁺-毒莠定之间的络合强度仅略高于 Cu²⁺与蒙脱石表面的结合强度。毒莠定与 Cu²⁺的摩尔比越高, 因络合

作用而留在溶液中的 Cu^{2+} 也越多, Cu^{2+} 吸附率降低的也越大。

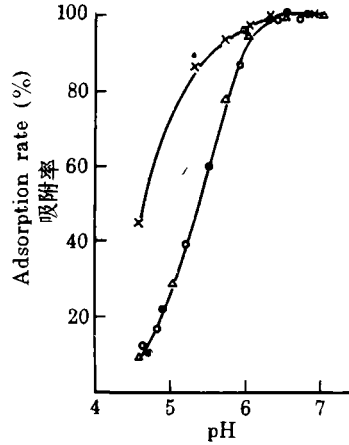
毒莠定在 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上可被吸附, 吸附机制以静电为主, 毒莠定的存在对 Cu^{2+} 在 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的吸附没有明显影响(图 8, 9, 10)。 Cu^{2+} 在 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的吸附以专性吸附为主, 结合强度较高。从毒莠定对 Cu^{2+} 在蒙脱石上的吸附的影响来看, 毒莠定与 Cu^{2+} 的络合强度并不是太高, 因而在毒莠定 / Cu^{2+} / $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系中, Cu^{2+} 首先被吸附于 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上, 毒莠定不足以与 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 竞争 Cu^{2+} 。所以它对 Cu^{2+} 吸附无明显影响。



● Cu × Cu+草甘磷 △ Cu+毒莠定
○ Cu+杀虫脒

图 9 农药对 Cu^{2+} ($\text{Ci} = 10^{-4} \text{mol/L}$) 在 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上吸附的影响

Fig.9 Effect of three pesticides on Cu^{2+} ($\text{Ci} = 10^{-4} \text{mol/L}$) adsorption on $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$



● Cu △ Cu+毒莠定 × Cu+草甘磷
○ Cu+杀虫脒

图 10 农药对 Cu^{2+} ($\text{Ci} = 5 \times 10^{-5} \text{mol/L}$) 在 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上吸附的影响

Fig.10 Effect of three pesticides on Cu^{2+} ($\text{Ci} = 5 \times 10^{-5} \text{mol/L}$) adsorption on $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$

2.4 杀虫脒对 Cu^{2+} 在 Ca-蒙脱石和 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上吸附的影响

杀虫脒的存在降低了 Cu^{2+} 在 Ca-蒙脱石上的吸附率(图 3, 4, 5), 降低程度虽远不如草甘磷, 但却高于毒莠定, 杀虫脒不能与金属离子形成络合物, 因此它对 Cu^{2+} 在蒙脱石上的吸附的影响完全是通过对阳离子吸附点位的竞争而实现的。杀虫脒在蒙脱石上的吸附机制除了静电吸附外, 还有其它机制(如分子引力, 氢键等)。它与蒙脱石表面的结合强度高于 Cu^{2+} , 从试验结果来看, 杀虫脒与 Cu^{2+} 的摩尔比越大, Cu^{2+} 在蒙脱石上吸附率降低的也越多。

杀虫脒在 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上略有吸附, 吸附机制可能是氢键及分子间引力。杀虫脒的存在对 Cu^{2+} 在 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的吸附无明显影响, 因为此时杀虫脒既不与 Cu^{2+} 竞争吸附点位, 又不与 Cu^{2+} 产生明显的相互作用。

参 考 文 献

1. Bourg, A. C. M. *et al.*, 1979: Ternal Surface complexes. 2. complex formation in the system silica-Cu (II)-2,2' Bipyridyl. *Chimia*. 33: 19-20.
2. Bower, A. R. and Huang, C. P., 1986: Adsorption characteristics of metal-EDTA complex on to hydrous oxides. *J. Colloid Interface Sci.* 110: 575-590.
3. Chubin, R. G. and Street, J. J., 1981: Adsorption of cadmium on soil constituents in the presence of complexing

- ligands. *J. Environmental Qual.* 10: 225—228.
4. Dalang, F. *et al.*, 1984: Study of the influence of fulvic substances on the adsorption of copper (II) ions on the kaolinite surface. *Environ. Sci. Technol.* 18: 135—141.
 5. Davis, J. A. and Leckie, J. O., 1978: Effect of adsorbed complexing ligands on trace metals uptake by hydrous oxides. *Environ. Sci. Technol.* 12: 1309—1315.
 6. Elloitt, H. A. and Huang, C. P., 1979: The adsorption characteristics of Cu (II) in the presence of chelating agents. *J. Colloid Interface Sci.* 70: 29—44.
 7. Grivin, D. C. *et al.*, 1993: Adsorption of aqueous cobalt ethylene diamine tetraacetate by δ -Al₂O₃. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57: 47—57.
 8. Hance, R. J., 1976: Adsorption of glyphosate by soils. *Pesticide Sci.* 7: 363—366.
 9. Inskip, W. P. and Baham J., 1983: Competitive complexation of Cd (II) and Cu (II) by water-soluble organic ligands and Na-montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47: 1109—1115.
 10. McBride, M. B., 1985: Influence of glycine on Cu²⁺ adsorption by microcrystalline gibbsite and boehmite. *Clays Clay Miner.* 33: 397—402.
 11. Michaud, H. H. and Hoggard, P. E., 1988: Metal complexes of picloram. *J. Agric. Food Chem.* 36: 208—209.
 12. Morille, E. and Maqueda, C., 1992: Simultaneous adsorption of chlordimeform and zinc on montmorillonite. *Sci. Total Environ.* 123 / 124: 133—143.
 13. Motekaitis, R. J. and Martell, A., 1985: Metal chelate formation by N-phosphonomethylglycine and related ligands. *J. Coord. Chem.* 14: 139—149.
 14. Sprankle, P. *et al.*, 1975: Adsorption, mobility and microbial degradation of glyphosate in the soil. *Weed Sci.* 23: 229—234.

EFFECT OF THREE PESTICIDES ON Cu²⁺ ADSORPTION ON Ca-MONTMORILLONITE AND δ -Al₂O₃

Wang Guo

(Dept. of Land & Environmental Science, Fujian Agricultural University, Fuzhou 350002)

Bourgeois, S. and Bermond, A.

(Institut National Agronomique Paris-Grignon, France)

Summary

The Cu²⁺ adsorption on Ca-montmorillonite and δ -Al₂O₃ in the presence and absence of three pesticides, glyphosate, picloram and chlordimeform, was studied. Glyphosate markedly reduced the adsorption of Cu²⁺ on Ca-montmorillonite by complexing with Cu²⁺ ions. The higher the mole ratio of glyphosate to Cu²⁺, the more the decrease of the Cu²⁺ adsorbed. Glyphosate increased the Cu²⁺ adsorption on δ -Al₂O₃ through "bridge" bonding with δ -Al₂O₃ and Cu²⁺. The higher the mole ratio of glyphosate to Cu²⁺, the more the increase of Cu²⁺ adsorbed on δ -Al₂O₃. Picloram also decreased slightly the adsorption of Cu²⁺ on Ca-montmorillonite by means of complexing with Cu²⁺. However, it did not influence obviously the adsorption of Cu²⁺ on δ -Al₂O₃. Chlordimeform decreased the Cu²⁺ adsorption on Ca-montmorillonite through competing for the adsorption sites with Cu²⁺ ions while it showed no effect on Cu²⁺ adsorption on δ -Al₂O₃.

Key words Pesticide, Copper, Montmorillonite, δ -Al₂O₃, Adsorption