

除草剂草甘膦在几种土壤和矿物上的吸附研究*

王玉军^{1,2} 周东美^{1†} 孙瑞娟^{1,2} 陈怀满¹ 郝秀珍^{1,2} 仓 龙¹

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所),南京 210008)

(2 中国科学院研究生院,北京 100039)

摘 要 通过批平衡实验考察了草甘膦在几种性质不同土壤和矿物上的吸附行为。研究发现土壤对草甘膦有较强的吸附能力,草甘膦在土壤上吸附量的大小与土壤理化性质密切相关。草甘膦在土壤和矿物上的吸附符合 Freundlich 吸附方程,其在土壤上的吸附常数 K 与土壤粘粒含量呈正相关,并随土壤氧化铁和氧化铝含量增加而增加,而与土壤的 pH 呈显著负相关。草甘膦在高岭石上的吸附量要比在蒙脱石上大,而草甘膦在金属离子饱和的蒙脱石和高岭石上的吸附研究结果表明,草甘膦在钠、钙、铁离子饱和的矿物上的吸附能力依次为 Fe-蒙脱石 > Ca-蒙脱石 > Na-蒙脱石和 Fe-高岭石 > Ca-高岭石 > Na-高岭石。

关键词 草甘膦;吸附;土壤;蒙脱石;高岭石

中图分类号 S153.4

文献标识码 A

近年来,由于耕地面积的减少,灭生性除草剂得到广泛应用,所以草甘膦市场需求量一直稳步增长。在全国化学农药万吨级品种中,草甘膦年产量已跃居第 3 位^[1]。据有关报道^[2]草甘膦在土壤中的半衰期变化比较大,从小于一周到一年多时间,主要与该农药与土壤的结合情况及土壤中的微生物种群和数量等有关,而且在某些情况下,植物和微生物均不能利用草甘膦。按正常的使用量 1 kg hm^{-2} 计算,土壤表层 13 cm 的土壤中草甘膦的浓度达 0.45 mg kg^{-1} ,因此在高的使用量条件下,土壤中草甘膦的浓度可能达 2 mg kg^{-1} ,这还不考虑土壤对草甘膦的吸附,而土壤表层中实际的浓度要比这个数值高得多^[2]。

草甘膦对泥鳅具有较大的毒性,对泥鳅体内的淋巴细胞和白细胞的产生有一定的影响,过量使用草甘膦可能会导致农田中泥鳅的绝迹^[3]。Arujo 等^[4]研究了草甘膦对两种土壤微生物活性的影响,发现喷施草甘膦农药增加了土壤 CO_2 释放量 10%~15%,使 FDA(荧光素二乙酸酯)水解酶活性增加了 9%~19%;草甘膦增加了土壤中放线菌和真菌的含量,而降低了土壤中细菌的含量。草甘膦显著影响着土壤微环境,所以草甘膦对环境的影响一直是科学家研究的热点。

农药喷施后,约有 80%~90% 将最终进入到土

壤^[5],其中吸附是农药在土壤中的主要环境行为和归属。土壤对农药的吸附一直是农药安全性评价的重要内容之一,所以研究农药在土壤中的吸附就显得很重要。本研究运用批平衡法研究了草甘膦在几种典型土壤和矿物上的吸附行为,得到了草甘膦在土壤上的吸附参数,该结果对评价草甘膦在土壤中的环境化学行为提供了科学依据。

1 材料与方 法

1.1 供试材料

乌栅土(Paddy soil, WS) 采自中国科学院常熟农业生态站,为耕层下层土壤(20~60 cm);砖红壤(Latosol soil LS)采自广东徐闻,为荒地土壤,深度 20~60 cm;红壤(Red soil, RS)采自江西进贤,为荒地土壤,深度 20~80 cm;黄棕壤(Yellow-brown soil, YBS)采自江苏江宁,为荒地土壤,深度 20~80 cm;青黑土(Indicotic-black soil, IBS)采自安徽宿县,为耕层下层土壤(20~60 cm);黑土(Black soil, BS)采自中国科学院海伦农业生态站,为耕层下层土壤(20~60 cm)。所有样品经风干后捣碎,过 1 mm 筛,均匀混合,备用。土壤基本性状测定参考文献[6]。供试土壤基本性状见表 1。

* 国家重点基础研究发展规划项目(2002CB410808)资助

† 通讯作者

作者简介:王玉军(1977~),男,助理研究员,主要从事土壤环境化学和污染控制的研究

收稿日期:2005-06-09;收到修改稿日期:2005-11-15

草甘膦购自 Sigma 公司,纯度为 96%,其他试剂 均为分析纯,配制溶液的水为重蒸水。

表 1 供试土壤的基本性状

Table 1 Some physico-chemical characteristics of the soils tested in this study

土壤 Soil	pH	CEC (mmol kg ⁻¹)	O.M. (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	黏粒含量 Clay content (%)
乌栅土 Paddy soil	7.20	236.3	4.57	15.40	5.55	34.30
红壤 Red soil	4.95	140.6	0.76	17.37	6.57	56.23
砖红壤 Latosol soil	4.58	113.8	1.42	29.85	17.48	75.60
黑土 Black soil	6.85	295.7	5.04	24.00	4.19	29.02
青黑土 Indictic-black soil	7.45	347.7	1.06	13.64	4.62	38.51
黄棕壤 Yellow-brown soil	6.50	217.6	0.72	12.83	4.99	46.36

1.2 不同金属离子饱和矿物的制备

分别称取 3 份 100 g 蒙脱石和 100 g 高岭石,将它们分别置于 0.5 mol L⁻¹ NaCl、0.5 mol L⁻¹ CaCl₂和 0.5 mol L⁻¹ FeCl₃溶液中饱和一段时间,然后将样品离心,用去离子水洗涤,直至没有氯离子为止(用 AgNO₃检测)。将样品在室温下风干,磨碎,过 60 目筛备用。

1.3 草甘膦在土壤和矿物上的吸附等温线

称取 0.200 g 土壤于 50 ml 离心管中,先加入 15 ml 0.01 mmol L⁻¹ NaNO₃ 溶液作为支持电解质,再加 5 ml 不同浓度的草甘膦储备液,配成草甘膦的浓度系列,草甘膦离子的最终浓度分别为 0、0.125、0.25、0.375、0.50、0.625、0.75 和 1.00 mmol L⁻¹。于 25 °C 下连续振荡 20 h,然后在 4000 min⁻¹ 转速下离心 10 min,过滤,用 HPLC 测定平衡液中草甘膦浓度,草甘膦在土壤上的吸附量用振荡前后的浓度差计算。

称取 0.100 g 矿物于 50 ml 离心管中,先加入 15 ml 0.01 mmol L⁻¹ NaNO₃ 溶液作为支持电解质,再加 5 ml 不同浓度的草甘膦储备液,配成草甘膦的浓度系列,草甘膦离子的最终浓度分别为 0、0.125、0.25、0.375、0.50、0.625、0.75 和 1.00 mmol L⁻¹。于 25 °C 下连续振荡 20 h,然后在 4000 min⁻¹ 转速下离心 10 min,过滤,用 HPLC 测定平衡液中草甘膦浓度,草甘膦在矿物上的吸附量用振荡前后的浓度差计算,所有的草甘膦溶液均用 0.01 mmol L⁻¹ NaNO₃ 配制。

1.4 溶液中草甘膦的测定方法

草甘膦衍生化:吸取 1 ml 草甘膦平衡液于 5 ml 容量瓶中,加入 0.5 ml 磷酸缓冲盐溶液(pH = 11),再加入 0.5 ml 10 mg ml⁻¹ 甲苯-4-磺酰氯,摇匀,于

50 °C 的水浴锅中衍生化 10 min,用水定容到 5 ml。

草甘膦的液相色谱分析条件:液相色谱仪为 Agilent HPLC 1100,色谱柱为 Zorbax SB-C18,4.6 mm × 150 mm,5 μm。流动相为 50 mmol L⁻¹ 磷酸缓冲液(pH 2.30)和乙腈^[7,8](V/V 15/85)。进样量为 20 μl。

2 结果与讨论

2.1 草甘膦在土壤上的吸附等温线

图 1 描述了草甘膦在几种不同性质土壤上的吸附等温线。研究发现,草甘膦在土壤上的吸附量随着平衡液中草甘膦浓度的增加而逐渐增加,草甘膦在土壤上的最大吸附量顺序依次为砖红壤 > 红壤 > 黄棕壤 > 黑土 > 乌栅土 > 青黑土。草甘膦在土壤上的吸附符合 Freundlich 方程($r = 0.83 \sim 0.99$),见表 2,从系数 K 的变化看,草甘膦在土壤上的吸附与土壤性质密切相关。

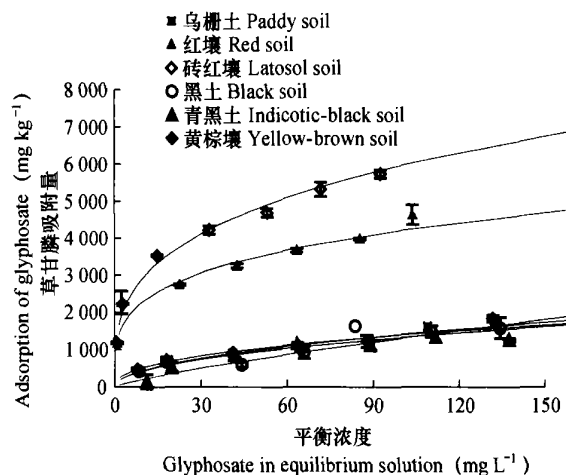


图 1 草甘膦在土壤上的吸附等温线

Fig. 1 Glyphosate adsorption isotherms in soils

表 2 草甘膦在几种土壤上的吸附等温线方程

Table 2 Freundlich adsorption equations of glyphosate in soils

土壤 Soil	Freundlich 方程 ¹⁾ Freundlich equation	相关系数 Correlation coefficient
乌栅土 Paddy soil	$Y = 138.2 X^{0.5023}$	0.9640
红壤 Red soil	$Y = 1244.2 X^{0.2645}$	0.9911
砖红壤 Latosol soil	$Y = 1443.8 X^{0.3078}$	0.9867
黑土 Black soil	$Y = 141.7 X^{0.4841}$	0.8314
青黑土 Indictic-black soil	$Y = 32.9 X^{0.7982}$	0.8467
黄棕壤 Yellow-brown soil	$Y = 196.4 X^{0.4240}$	0.9542

1) $Y = KX^b$ Y : 吸附量 Adsorption of glyphosate on soils (mg kg^{-1}); X : 平衡液浓度 Glyphosate in equilibrium solution (mg L^{-1})

2.2 土壤性质对草甘膦在土壤上吸附的影响

从图 1 中草甘膦吸附等温线的变化可以看出, 土壤性质能显著影响农药在土壤上的吸附, 那么土壤性质是怎样影响草甘膦在土壤上的吸附呢? 本文从土壤有机质、土壤 pH、土壤阳离子代换量、黏粒含量、土壤中氧化铝和氧化铁的含量等对草甘膦在土壤上的吸附的影响进行了分析。

土壤有机质是影响农药在土壤上吸附量大小的一个非常重要的因素, 草甘膦分子中存在羧基、氨基和磷酸基, 这些基团均有产生氢键和配位键的能力,

草甘膦能通过氢键等与有机质结合。图 2A 描述了草甘膦在土壤上的吸附量与土壤有机质之间的关系, 可以看出草甘膦在土壤中的吸附与土壤有机质含量没有很好的线性关系, 与 Morillo 等人的研究结果不一致, 他们发现土壤中的有机质含量与草甘膦在土壤上的吸附有关^[9]。Sheal 等^[10]应用傅立叶红外光谱和 X 射线光电光谱研究草甘膦分子特点, 发现在低 pH 条件下, NH_2^+ 与羧基和磷酸基形成分子内的氢键结合, 而随着 pH 的增加, NH_2^+ 的去质子化, 分子内的氢键逐渐转变为氨基与磷酸基。

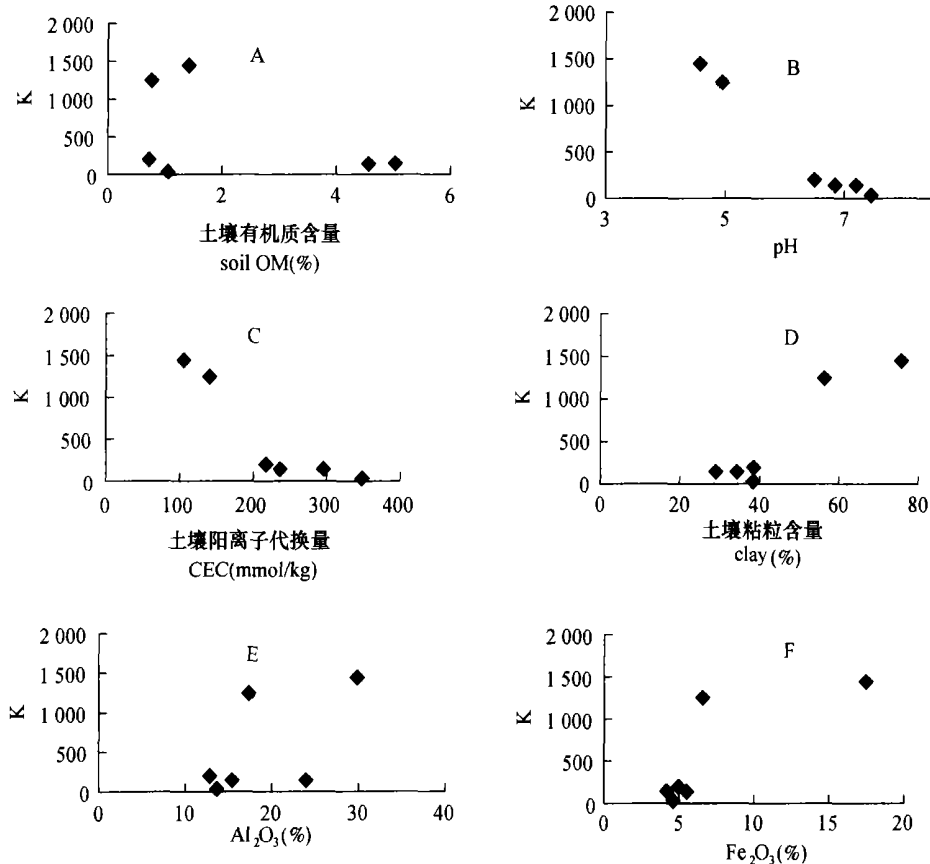


图 2 土壤性质(有机质;pH;CEC;粘粒含量;Al₂O₃和 Fe₂O₃)对草甘膦在土壤上吸附量的影响

Fig. 2 Effect of soil characteristics (OM; pH; CEC; clay content; Al₂O₃; Fe₂O₃) on adsorption of glyphosate in soils different in type

土壤 pH 随土壤类型、组成的不同而有较大变化,是影响农药在土壤上吸附的一个重要因素。图 2B 描述了草甘膦在土壤上的吸附量与土壤 pH 之间的关系,草甘膦的吸附量与土壤 pH 呈显著负相关,土壤越酸,草甘膦的吸附量越大。众所周知农药在土壤环境中的吸附通常与该农药 pK 值和土壤 pH 有关,它们决定了农药解离的程度,而分子态和阴阳离子形态的农药在土壤上的吸附量有很大差异。对于离子型及有机酸农药的吸附,pH 值影响更大。当 pH 值趋近农药的 pKa 时,吸附最强。草甘膦是有机酸农药,其结构含有羧基、氨基和磷酸基,Köbylečka 等^[11]通过电位滴定的方法测定了草甘膦的解离常数, $pK_1 = 2.53$, $pK_2 = 5.68$, $pK_3 = 10.25$,所以在酸性条件下,草甘膦基本是以分子态农药存在,而在碱性条件下,基本是以阴离子形态存在。而土壤本身通常是带负电的,所以在酸性条件下草甘膦在土壤中的吸附量较大;在碱性土壤中施加大量的草甘膦可能会造成草甘膦向地下水迁移的风险。

将土壤 CEC 和草甘膦的吸附量进行拟合,见图 2C。可以看出,草甘膦的吸附量与土壤 CEC 呈显著的负相关。当农药分子质子化后,农药以离子态形式存在于土壤中,可以与土壤中的阳离子进行离子交换吸附^[12]。Gass^[13]推测草甘膦在土壤上的吸附与土壤的 CEC 有关。草甘膦在酸性条件下容易质子化,形成带正电荷的离子态农药,与土壤中的阳离子进行离子交换反应,从而增加草甘膦在土壤表面的吸附。

将土壤粘粒含量和草甘膦的吸附量进行拟合,如图 2D。土壤对草甘膦的吸附量随土壤粘粒含量的增加而增加,草甘膦的吸附量与土壤粘粒含量呈正相关。土壤粘粒是土壤中最活跃的组成部分,土壤粘粒含量增加,土壤比表面增大,与农药接触的面积也随之增加,土壤对农药的吸附量增加。此外土壤矿物中的粘土矿物本身就具有很强的吸附农药的能力,粘土吸附农药的主要方式是通过离子交换或电荷转移等。Gass^[13]推测草甘膦在土壤上的吸附与土壤的粘粒含量有关,这也与我们的结果相符。

土壤中氧化铁是土壤在成土过程中的风化产物再沉淀而形成的,它们具有很高的化学活性,并广泛存在于各种类型的土壤中,特别是红壤和砖红壤中。将土壤氧化铁和氧化铝含量对草甘膦的吸附量进行比较,从图 2E 和 2F 可以发现草甘膦的吸附量随着土壤氧化铁和氧化铝含量增加而增加。Sheal 等^[10]应用傅立叶红外光谱和 X 射线光电光谱研究草甘

膦在针铁矿表面的分子特点,发现草甘膦通过磷酸基与针铁矿表面形成的内层配合物而吸附在针铁矿表面。在低 pH 条件下, NH_2^+ 与羰基和磷酸基形成分子内的氢键结合,而随着 pH 的增加, NH_2^+ 的去质子化,分子内的氢键逐渐转变为氨基与磷酸基。草甘膦在针铁矿表面的吸附主要是通过磷酸基,而羰基处理自由状态,可以与其他重金属进行配合反应。土壤中的氧化铁和氧化铝是以水合物的形式存在于土壤中,具有很大的表面积。草甘膦在这些氧化物上的吸附量比较高。Morillo 等^[9]研究了草甘膦在几种土壤上的吸附,发现土壤中的无定形铁铝的含量和有机质含量与草甘膦在土壤上的吸附有关。

2.3 草甘膦在不同金属离子饱和和粘土矿物表面的吸附

粘土矿物对有机污染物的吸附-脱附会影响有机物在环境中的迁移、滞留、生物化学作用及光降解等。在粘土矿物的各种成分中,蒙脱石在土壤中含较高,且具有双层晶体结构和阳离子交换容量大等特点,所以对有机物或无机离子有很大的吸附能力。图 3、图 4 描述了草甘膦在 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 和 Na^+ 饱和的粘土矿物上的吸附。草甘膦在粘土矿物上的吸附与粘土矿物类型有关,在 Na^+ 和 Ca^{2+} 饱和的蒙脱石和高岭石表面,草甘膦在矿物表面的吸附量是高岭石 > 蒙脱石,而在 Fe^{3+} 饱和的蒙脱石和高岭石表面,则是蒙脱石远大于高岭石,这主要是由蒙脱石和高岭石的性质决定的。在进行铁饱和时大量的铁进入蒙脱石的层间,吸附在蒙脱石表面的铁水解出很多的可吸附农药的点,此外,铁具有很强的与草甘膦的络合能力^[10],可作为桥梁增加了草甘膦在蒙脱石表面的吸附。

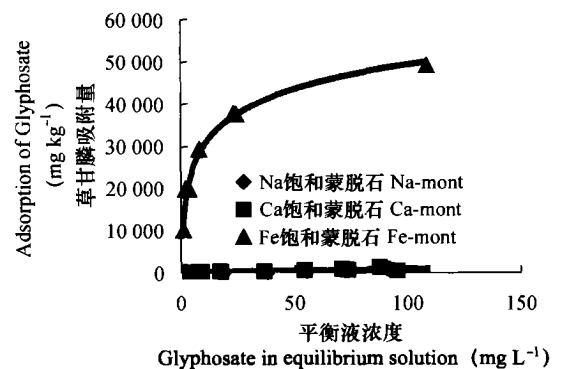


图 3 草甘膦在蒙脱石上的吸附

Fig. 3 Adsorption of glyphosate in the montmorillonite saturated with Fe^{3+} , Ca^{2+} and Na^+

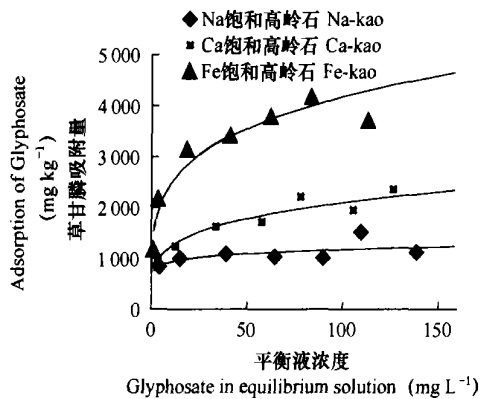


图4 草甘膦在高岭石上的吸附

Fig.4 Adsorption of glyphosate in the kaolinite saturated by Fe^{3+} , Ca^{2+} and Na^+

Glass^[12]综述了一些科学家对草甘膦在金属饱和和矿物上吸附顺序的研究, Sprinkle 等^[14]研究了草甘膦在斑脱土上的吸附,发现金属的加入增加了草甘膦在其表面的吸附,吸附大小顺序: $\text{Ca}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Al}^{3+}$,认为金属离子的存在使矿物表面增加了吸附点位。McConnell 和 Hossner^[15]研究了草甘膦在 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 和 Na^+ 饱和蒙脱石上的吸附,发现在这三种矿物上的吸附量分别是 1155、112.8、100.7 mg kg^{-1} 。Glass^[13]研究了草甘膦在 Na^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 饱和的伊利石上的吸附,其吸附顺序是 $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$,认为其吸附可能是平衡液中的 H^+ 与矿物表面的金属离子发生离子交互反应,而溶液的金属离子与草甘膦则发生络合反应,该络合物较草甘膦在矿物表面的吸附量更大,从而增加了草甘膦在矿物表面的吸附。

农药在土壤或矿物上的吸附可以通过氢键作用而吸附在土壤或矿物表面,氢键的配位强度与阳离子的极化能成正比^[16]。由于 Fe^{3+} 比 Ca^{2+} 具有更多的极化能,形成的氢键也较强,因此, Fe^{3+} 饱和的矿物其吸附草甘膦农药量要大于 Ca^{2+} 饱和的矿物。对于二价的 Ca^{2+} 与一价的 Na^+ ,水化离子半径和极化能相差不大 (Na^+ , 3.58 Å, 极化能 240.3 kJ mol^{-1} ; Ca^{2+} , 4.12 Å, 极化能 542.8 kJ mol^{-1}),所以草甘膦在 Ca^{2+} 和 Na^+ 饱和的蒙脱石上的吸附量相差不大,而在 Ca^{2+} 饱和的高岭石 > Na^+ 饱和的高岭石,主要原因可能是 Ca^{2+} 与草甘膦络合的能力比 Na^+ 强。

3 结论

土壤对草甘膦有较强的吸附能力,草甘膦在土壤上的吸附量大小与土壤理化性质密切相关。草甘膦在土壤和矿物上的吸附符合 Freundlich 吸附模型,草甘膦在土壤中的吸附量 K 与土壤粘粒含量呈正相关性,并随土壤氧化铁和氧化铝含量增加而增加的趋势,而与土壤的 pH 呈显著负相关;

草甘膦在 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 和 Na^+ 饱和的矿物上的吸附能力依次为 Fe^{3+} -蒙脱石 > Ca^{2+} -蒙脱石 > Na^+ -蒙脱石和 Fe^{3+} -高岭石 > Ca^{2+} -高岭石 > Na^+ -高岭石。

参考文献

- [1] 欧阳嘉. 草甘膦生产现状及市场前景. 江苏化工, 2000, 28(1): 34~35. Ouyang J., The manufacture and market of glyphosate (In Chinese). Jiangsu Chemotechnology, 2000, 28(1): 34~35
- [2] Carlisle S M, Trevor J T. Glyphosate in the environment. Water, Air and Soil Pollution, 1998, 39: 409~420
- [3] 南旭阳, 张艳丹, 黄小莲. 除草剂“草甘膦”对泥鳅白细胞的影响. 温州师范学院学报(自然科学版), 2003, 24(2): 72~74. Nan X Y, Zhang Y D, Huang X L. Effect of mix gurnus anguillicaudatus induced by glyphosate (In Chinese). Journal of Wenzhou Normal College (Nat. Sci. Ed.), 2003, 24(2): 72~74
- [4] Arujo A S F, Monteiro R T R, Abarkeli R B. Effect of glyphosate on the microbial activity of two Brazilian soils. Chemosphere, 2003, 52: 799~804
- [5] 陈怀满, 郑春荣, 周东美, 等. 土壤重化学物质的行为与环境质量. 北京: 科学出版社, 2002. Chen H M, Zheng C R, Zhou D M, et al. Behavior of chemicals in soils and its relation to environmental quality (In Chinese). Beijing: Science Press, 2002
- [6] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科学技术出版社, 1999. Lu R K. Analysis Method of the Soil Agriculture Chemistry (In Chinese). Beijing: Chinese Agricultural Science and Technology Press, 1999
- [7] Forlani G, Mangiagalli A, Nielsen E. Degradation of the phosphate herbicide glyphosate in soil: Evidence for a possible involvement of unculturable microorganisms. Soil Bio. and Biochem., 1999, 31: 991~997
- [8] Zhou D M, Wang Y J, Cang L. Adsorption and cosorption of cadmium and glyphosate on two soils with different characteristics. Chemosphere, 2004, 57: 1237~1244
- [9] Morillo E, Undabeytia T, Maqueda C. Glyphosate adsorption on soils of different characteristics. Influence of copper addition. Chemosphere, 2000, 40: 103~107
- [10] Sheals J, Sjöberg S, Persson P. Adsorption of glyphosate in goethite: Molecular characterization of surface complexes. Environ. Sci. Technol., 2002, 36: 3090~3095
- [11] Kobylecka J, Ptaszyński B, Zwolińska A. Synthesis and properties of

- complexes of lead(II), cadmium(II), and zinc(II) with N-phosphonomethylglycine. *Monatshefte für Chemie Chemical Monthly*, 2000, 131: 1~11
- [12] Wang Y J, Zhou D M, Luo X S, *et al.* Cadmium adsorption in montmorillonite as affected by glyphosate. *Journal of Environmental Sciences*, 2004, 16(6): 881~884
- [13] Gass R L. Adsorption of glyphosate by soils and clay minerals. *J. Agric. Food Chem.*, 1987, 35: 497~500
- [14] Sprankle P, Meggitt W F, Penner D. Adsorption, mobility and microbial degradation of glyphosate in the soil. *Weed Sci.* 1975, 23: 229~234
- [15] McConnell J S, Hossner L R. pH-dependent adsorption isotherms of glyphosate. *J. Agric. Food Chem.*, 1985, 33: 1075~1078
- [16] Pusino A, Liu W, Gessa C. Dimepiperate adsorption and hydrolysis on Al³⁺, Fe³⁺, Ca²⁺ and Na⁺-montmorillonite. *Clay and Clay Mineral*, 1993, 41(3): 335~340

ADSORPTION OF GLYPHOSATE ON SOILS AND MINERALS

Wang Yujun^{1,2} Zhou Dongmei^{1†} Sun Ruijuan^{1,2} Chen Huaiman¹ Hao Xiuzhen^{1,2} Cang Long¹

(1 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

(2 Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract Behavior of pesticide adsorbed on soil and mineral surface is important for determining its environmental fate and risk. The adsorption of glyphosate [N-(phosphonomethyl)-glycine] (GPS; GLY) on six types of soils different in physico-chemical characteristics, and on minerals saturated with metal ions was investigated. The results indicate that the adsorption isotherms were well fitted with the Freundlich equation. Quantity of glyphosate adsorbed on the soils was related to soil characteristics. It increased with the contents of soil clay and Fe₂O₃, but decreased with the increasing soil pH. More glyphosate was adsorbed by kaolinite than by montmorillonite. When the minerals were modified with different metal ions, quantity of adsorbed glyphosate decreased on the minerals, which were in a decreasing order of Fe²⁺-montmorillonite > Ca²⁺-montmorillonite > Na⁺-montmorillonite and Fe²⁺-kaolinite > Ca²⁺-kaolinite > Na⁺ kaolinite.

Key words Glyphosate; Adsorption; Soil; Montmorillonite; Kaolinite