

# Abschlussbericht

---

Förderkennzeichen:	W19/2018 "LWC Phosphorforschung Rostock"
Zuwendungsempfänger:	V. Brüser, P. Leinweber
Kooperationspartner:	Prof. Jürgen Kolb (Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e. V., INP)
Vorhabensbezeichnung:	Plasmainduzierte Abbaureaktionen in Glyphosat-haltigen Substraten / PIAG
Laufzeit des Vorhabens:	01.08. – 31.12.2019
Autoren:	Volker Brüser, Katja Zocher, Peter Gros, Peter Leinweber

---

# Inhaltsverzeichnis

Kapitel	Seite
1 Zusammenfassung und Schlussfolgerung	
2 Einleitung und Ziele des Projektes	
3 Material und Methoden	
4 Ergebnisse und Diskussion	
5 weitere Leistungen aus dem Projekt*	
6 Literaturverzeichnis	
Danksagung	

\* z.B. Beiträge auf Konferenzen, Publikationen (mit Status), Drittmittelanträge (mit Status)

## 1. Zusammenfassung und Schlussfolgerung

In dieser Studie wurde gezeigt, dass Oberflächen-Koronaentladungen in der Lage sind, Glyphosat (GLP) in Wasser wirksam abzubauen, ohne dass zusätzliche chemische oder biologische Zusätze erforderlich sind. Es wurde auch gezeigt, dass die GLP-Entfernung im Wasser innerhalb kurzer Zeit erreicht werden kann und somit in Kläranlagen umgesetzt werden könnte. Die etablierten analytischen Methoden zum Nachweis der Degradation erwiesen sich als geeignet und leicht durchführbar.

Zur Bewertung des postulierten Abbaupfades muss eine vertiefte Analyse der Zwischen- und Endprodukte nach dem GLP-Abbau durchgeführt werden, was ebenfalls zur Verbesserung des Systems beitragen wird. Koronaentladungen sind eine vielversprechende Technik, um den Problemen der GLP-Entfernung im Wasser zu begegnen.

## 2. Einleitung und Ziele des Projektes

Der Eintrag von GLP in Oberflächengewässer und letztendlich Trinkwasser durch dessen langjährige und verbreite Anwendung in der Landwirtschaft ist ein gravierendes Problem. Die derzeitigen Aufreinigungsschritte sind nur mäßig geeignet, um dieses stabile Molekül adäquat zu entfernen oder sogar abzubauen, ohne dabei noch schädlichere Abbauprodukte zu erzeugen.

Advanced oxidation processes (AOPs) bieten dagegen eine vielversprechende potentielle Lösung. Jönsson et al. 2013 konnte zeigen, dass sich AOPs, welche mittels Ozon, Wasserstoffperoxid und andere reaktive Spezies erzeugen, besonders gut für den GLP-Abbau eignen. Die Erzeugung dieser Wirksubstanzen und einschließlich hochreaktiver Hydroxylradikale in hoher Konzentration ohne Verbrauchsmittel und allein durch die Zufuhr elektrischer Energie ist ein herausragendes Merkmal von

physikalischen Plasmen. Entsprechend konnte Banaschik et al. 2015 den Abbau insbesondere schwer abbaubarer Arzneimittelrückstände in Wasser, bis hin zur vollständigen Mineralisierung, überzeugend bestätigen. Dabei ist die Methode in manchen Fällen sogar effektiver als andere AOPs. Bisher gibt es allerdings noch keine Untersuchungen zu GLP.

In diesem Projekt sollen daher zwei in ihrer Funktion und Erzeugung von Wirkspezies unterschiedliche Plasmaquellen in Bezug auf plasmainduzierte Abbaureaktionen von GLP untersucht werden, die in der Vergangenheit entweder bereits erfolgreich zum Abbau von Arzneimittelrückständen (Korona-Entladungen) bzw. dem Abbau von Farbstoffen oder dem Aufschluss von Algen (Funken-Entladung) verwendet wurden.

### 3. Material und Methoden

#### 3.1 Probenvorbereitung für die Plasmabehandlung

Für die ersten Vorversuche wurden wässrige Lösungen mit einer GLP-Konzentration von 100 mg/l hergestellt. Dazu wurde das GLP (PESTANAL®, analytischer Standard, Sigma Aldrich, Taufkirchen, Deutschland) in destilliertem Wasser gelöst, in 1,5-l-Plastikflaschen (1500 ml, Polyethylen niedriger Dichte, Laborhandel 24, Wertheim, Deutschland) gelagert und über Nacht zwischen 2-8 °C aufbewahrt. Der jeweilige pH-Wert wurden mit Schwefelsäure (konz. 25%, Carl Roth, Karlsruhe, Deutschland) eingestellt.

Nachfolgende Experimente mit Coronaentladungen zur Verifizierung der ersten Ergebnisse in den Vorversuchen wurden mit einer Konzentration von 5 mg/l durchgeführt. Konzentrationen in der Umwelt sind weitaus niedriger (< 0,1 mg/L). Die verwendeten Konzentrationen wurden so gewählt, dass sie in einem gut messbaren Bereich für die gewählte Methode lag. Die Probenvorbereitung erfolgte in der gleichen Weise wie bei den Vorversuchen. Darüber hinaus wurde auf eine Anpassung des pH-Wertes wegen der weniger vielversprechenden ersten Ergebnisse verzichtet.

Zusätzlich wurden Kontrollproben mit destilliertem Wasser mit einem eingestellten pH-Wert von 3,5 plasmabehandelt. Alle Experimente wurden in Dreifachbestimmung durchgeführt.

Für die Vorversuche wurden Funkenentladungen und Korona-Oberflächenentladungen mit Konzentrationen von 100 mg/L angewendet. In späteren Experimenten wurde mit 5 mg/l GLP und Korona-Oberflächenentladungen gearbeitet.

#### 3.2. Elektrischer Aufbau

##### 3.2.1. Funkenentladung (Abbildung 1)

Die Funkenentladungen wurden direkt in der 50 ml Glyphosatlösung zwischen zwei Stabelektroden wie in Zocher et al. 2020 beschrieben gezündet. Die aus Wolfram bestehenden Stabelektroden hatten einen Durchmesser von 2 mm und einen Abstand von 0,5 mm zueinander. Es wurde eine Wechselspannung von 20 kV mit einer Frequenz von 5 Hz an die Elektroden System angelegt. Bei der Wechselspannung handelte es sich um positive Hochspannungsimpulse, die durch ein Blumlein pulse forming network (BPFN) in Kombination mit einer Hochspannungs-Gleichstromversorgung (PS/EQ060R020-22, Glassman High Voltage Inc., High Bridge, NJ, USA) generiert wurden. Spannung und Strom wurden mit einer Hochspannungssonde (Tektronix P6015A, Tektronix Inc., Beaverton, OR) und einer Rogowski-Spule (Modell 5046, Pearson electronics, Palo Alto, CA) überwacht. Diese Parameter wurden mit einem Oszilloskop aufgezeichnet (Wave Surfer 64MXs-B, LeCroy, Chestnut Ridge, NY).

Die Glyphosatlösung wurde in einem Durchflussreaktor mit einer Flussrate von 50 ml/ min geführt, um eine vollständige Behandlung der gesamten Flüssigkeit zu gewährleisten (TL 150, medorex Messtechnik + Bio-Verfahrenstechnik, Deutschland). Die Gesamtbehandlungszeit pro Probe betrug 30 Minuten. Nach der Plasmabehandlung wurden alle Proben sofort bis zum Zeitpunkt der weiteren Analyse bei -80 °C gelagert.

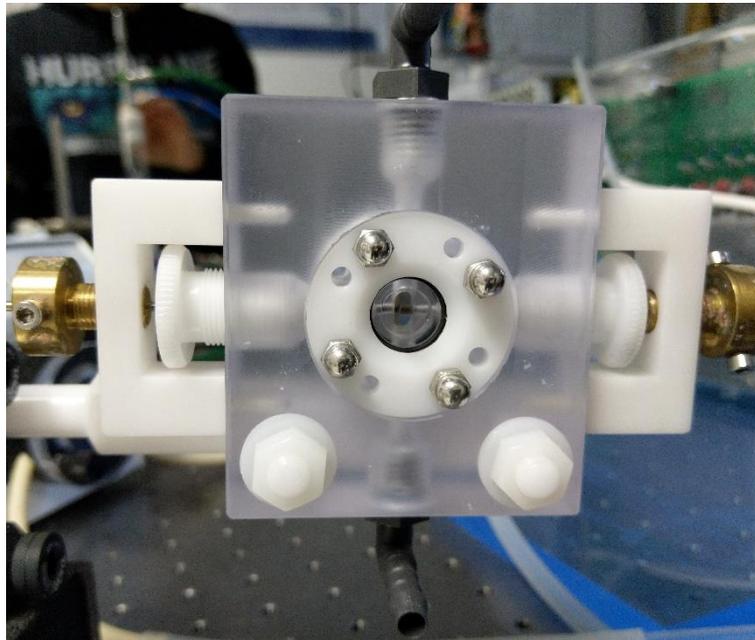


Abbildung 1: Frontalansicht des Funkenentladungsaufbaus

### 3.2.2. Oberflächen-Coronaentladung (Abbildung 2)

Die Oberflächen-Coronaentladungen wurden in einer Draht-zu-Zylinder-Konfiguration gezündet, (siehe Banaschik et al. 2015). Die Anordnung bestand aus einem Wolframdraht (Reinheit 99,95 %; Good Fellow Cambridge Limited, England) mit einem Durchmesser von 0,05 mm, der in der Mitte eines Glaszylinders (Länge 70 mm; Durchmesser 47 mm) positioniert und oben im Inneren des PMMA-Gehäuses fixiert. Bei einer Zylinderhöhe von ca. 35 mm wurde ein Edelmetallgitter horizontal im Inneren des Zylinders entlang der Wand befestigt. Das Plasma wurde zwischen der Spitze des Drahtes, die die Flüssigkeitsoberfläche berührte, und dem Netz entlang der Zylinderwand entzündet. Der Draht wurde nach jedem Experiment neu positioniert. Der Gasraum über der Flüssigkeit wurde mit Argon durchströmt. Zur Erzeugung des Plasmas wurden rechteckige Hochspannungsimpulse mit einem kommerziellen Impulsgenerator (Eagle Harbor Technologies, Inc., Seattle, USA) mit einer Impulslänge von 260 ns, einer angelegten Spannung von 20 kV und einer Wiederholungsrate von 1 kHz angelegt. Am Boden und am oberen Ende des Zylinders wurden Kunststoffschläuche als Ein- und Auslass für die Proben befestigt. Die Proben selbst wurden mit einer Peristaltikpumpe mit einer Flussrate von 50 ml/min durch das System (Meredos TL, Medorex, Deutschland) bewegt. Das Gesamtvolumen einschließlich Schläuchen und Ausgleichsgefäß betrug 200 ml.

Die Proben (Tabelle 1) wurden 30 Minuten lang behandelt und mit Wasser gekühlt, um einen Abbau durch Erhitzen zu verhindern. Durch Kühlung blieb die Gesamttemperatur der Probenflüssigkeit stets zwischen 20 und 22 °C. Nach der Plasmabehandlung wurden alle Proben sofort bis zum Zeitpunkt der weiteren Analyse bei -80 °C gelagert.



Abbildung 2: Frontalansicht des Oberflächen-Coronaaufbaus.

Tabelle 1 Probentabelle für die Vorversuche zum Glyphosatabbau mit der Funken- und der Coronaentladung; pH 3,5; Einwaage = 100 mg/l; a.d. = Aqua dest.

<b>Funkenentladung</b>		<b>Coronaentladung</b>	
Nr.	Bezeichnung	Nr.	Bezeichnung
1	Funke T0	15	Corona T0
2	Funke a	16	Corona a
3	Funke b	17	Corona b
4	Funke c	18	Corona c
5	Funke pH 3,5 T0	19	Corona pH 3,5 T0
6	Funke pH 3,5 a	20	Corona pH 3,5 a
7	Funke pH 3,5 b	21	Corona pH 3,5 b
8	Funke pH 3,5 c	22	Corona pH 3,5 c
9	Funke a.d. a	23	Corona a.d. a
10	Funke a.d. b	24	Corona a.d. b
11	Funke a.d. c	25	Corona a.d. c
12	Funke a.d. pH 3,5 a	26	Corona a.d. pH 3,5 a
13	Funke a.d. pH 3,5 b	27	Corona a.d. pH 3,5 b
14	Funke a.d. pH 3,5 c	28	Corona a.d. pH 3,5 c

### 3.3. Analytische Methoden

#### 3.3.1 Bestimmung der Glyphosat-Konzentration

Für den photometrischen Nachweis von GLP wurde das analytische Verfahren mit fünf Konzentrationen des Analyten im Bereich von 0 - 38,5 µmol/l GLP (0 - 6,5 mg/l GLP) in 5 Replikaten kalibriert. Zur Ermittlung von Bestimmungs- (LOD) und Nachweisgrenze (LOQ) wurde der Blindwert ohne GLP-Zusatz in 10 Replikaten gemessen. Die von Waiman et al. (2012) vorgeschlagene Methode wurde mit leichten Modifikationen für die GLP-Derivatisierung angewendet. Zusätzlich wurden eine 0,5 mL EDTA-Lösung (c = 20 mg/l), eine Boratpufferlösung (pH 9) und eine überschüssige Konzentration

an FMOC-Cl (0,5 ml, c = 1 g/l; gelöst in Acetonitril) zu 4 ml Probenlösung hinzugefügt. Dann wurde FMOC-Cl (0,5 ml, c = 1 g/l; gelöst in Acetonitril) im Überschuss hinzugefügt. Nach kräftigem Schütteln wurde die Derivatisierungslösung 2 h unter gelegentlichem Schütteln aufbewahrt. Anschließend wurden Nebenprodukte der Reaktion des FMOC-Cl (FMOC-OH) durch Extraktion mit 4 ml Dichlormethan entfernt. Das Gemisch wurde zentrifugiert (10 min, 1558 x g), um die beiden Phasen zu trennen. Die überstehenden wässrigen Phasen jeder Derivatisierungslösung wurden für Untersuchung mittels UV/Vis-Spektroskopie bei  $\lambda = 264 \text{ nm}$  (Specord200, Analytik Jena AG, 07745 Jena, Deutschland) verwendet. Um die Auswirkungen von Matrixbestandteilen auf die Signalintensität zu eliminieren, wurde eine Blindwertkorrektur durchgeführt.

### 3.3.2 Bestimmung der Phosphatkonzentration

Der gelöste reaktive Phosphoranteil wurde entsprechend DIN EN 1189 D11 (Ammoniummolybdat-Methode) unter Verwendung eines Cary 1E Spektrophotometers (Varian Medical Systems, Inc.) bestimmt.

### 3.3.3 Messung der Leitfähigkeit

Für die Leitfähigkeitsmessungen wurden die Proben in 50 ml Zentrifugenröhrchen temperiert (20 °C), und mit einem Leitfähigkeitsmessgerät WTW LF3000 gemessen (Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co. KG).

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Vorversuche mit einer Glyphosatkonzentration von 100 mg/l

Die Behandlungen durch Funkenentladung führten zu GLP-Konzentrationen  $> 90 \text{ mg/l}$  und Phosphatkonzentrationen mit  $< 0,1 \text{ mg/l}$  und deuten auf eine geringe Abbaurate.

Im Vergleich dazu konnten mit der Coronaentladung höhere Abbauraten erzielen. Die GLP-Konzentrationen der behandelten Proben lagen zwischen 80 und 90 mg/l (Abb. 3a). Der für die Blindprobe 23 - Corona a.d. a erhaltene Wert von etwa 31 mg/l ist auf eine Glyphosatverschleppung durch ungenügende Reaktorreinigung zurückzuführen. Die Bestimmungen der Phosphatkonzentrationen ergaben Werte zwischen 0,1 und 0,6 mg/l (Abb. 3b). Vor allem die Bestimmungen des Abbauproduktes Phosphat zeigten, dass ein GLP-Umsatz stattgefunden haben muss.

### 4.2 Untersuchungen mit einer Glyphosatkonzentration von 5 mg/l

#### 4.2.1 Glyphosat-Messungen

Die Auswertung der Blindwerte zeigte für die genutzte Methode ein LOD von  $0,95 \mu\text{mol/l}$  GLP ( $0,16 \text{ mg/l}$  GLP) und ein LOQ von  $1,83 \mu\text{mol/l}$  GLP ( $0,31 \text{ mg/l}$  GLP). Die Ergebnisse der getesteten Proben sind in Abbildung 4 dargestellt. Bei der Probe mit Aqua dest. wurden keine Verunreinigungen festgestellt, die zu falschen positiven oder Hintergrundsignalen beitragen könnten. Das Gleiche gilt für die Behandlung von pH-eingestellten Wasserproben ohne GLP-Zusatz (Proben a1 bis a3). Somit wurden bei den Plasmabehandlungen keine Artefakte erzeugt. Für die unbehandelten GLP-Proben (b1 bis b3,  $29,1 - 29,5 \mu\text{mol/l}$ ) wurde die ursprüngliche Konzentration gemessen, womit die Eignung der Messmethode gezeigt werden konnte. Durch die Plasmabehandlung sank die GLP-Konzentration auf  $2,7 - 3,4 \mu\text{mol/l}$ , was einer Abbaurate von 88,3 - 90,8 % innerhalb von 30 min entsprach.

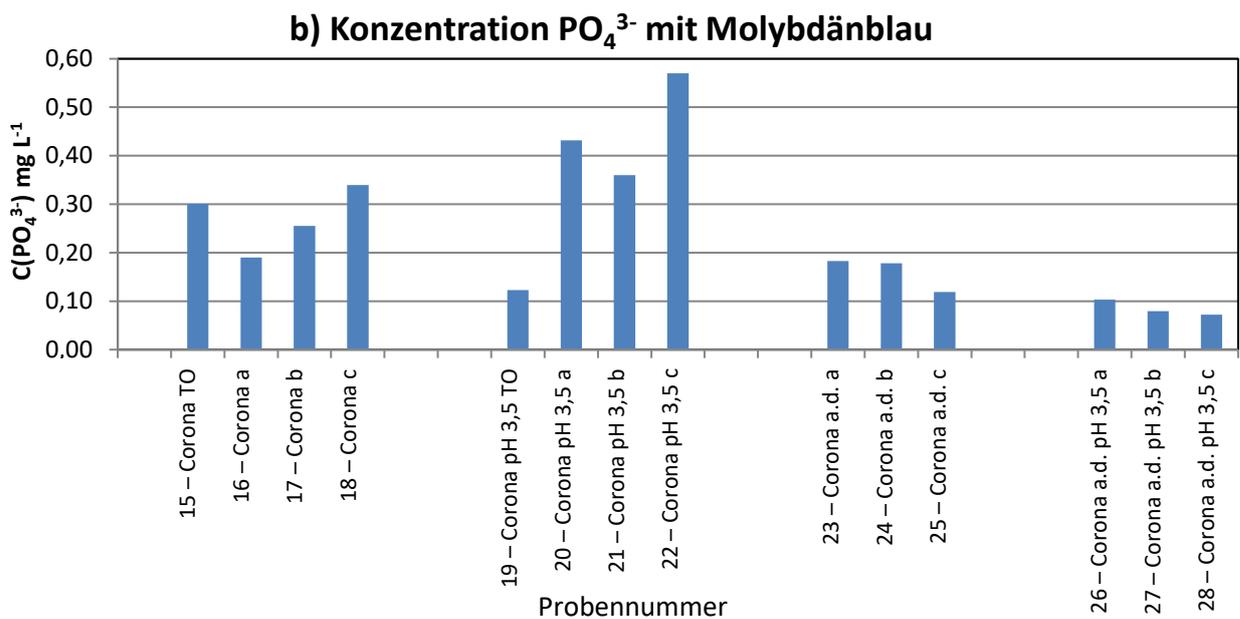
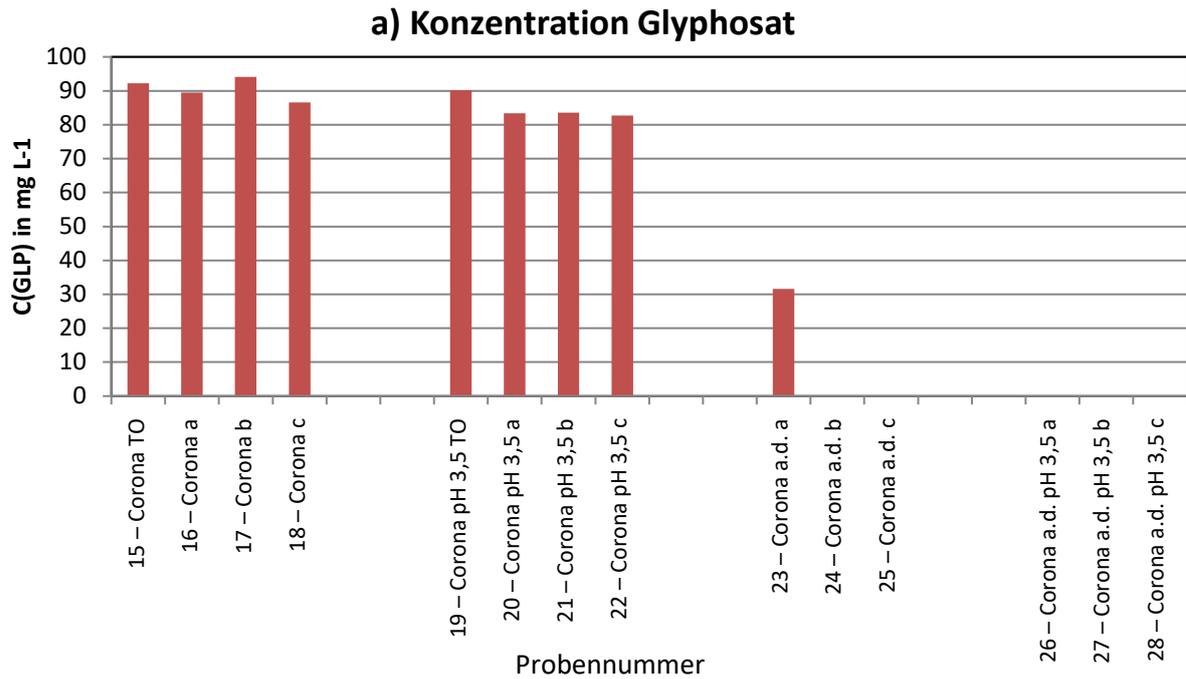


Abbildung 3: Konzentrationen von GLP (a) und Phosphat (b) nach Behandlung der Proben mittels Corona-Quelle

#### 4.2.2 Phosphat-Messungen

Für die genutzte Methode wurde eine Nachweisgrenze (LOD) für Phosphat von 0,13  $\mu\text{mol/l P}_i$  (0,16 mg/l  $\text{P}_i$ ) und einen Bestimmungsgrenze (LOQ) von 0,20  $\mu\text{mol/l P}_i$  (0,31 mg/l  $\text{P}_i$ ) ermittelt. Die Ergebnisse der getesteten Proben sind in der Abbildung 5 dargestellt. Das verwendete Aqua dest. wies nur geringe Verunreinigungen von 0,5  $\mu\text{mol/l P}_i$  auf. Auch die pH-eingestellten Proben nach der Plasmabehandlung (a1 bis a3) und die Proben mit GLP-Zusatz vor der Plasmabehandlung (b1 bis b3) wiesen  $\text{P}_i$ -Verunreinigungen auf dem Niveau des verwendeten Aqua dest. auf. (0,47 - 0,55  $\mu\text{mol Pi L}^{-1}$ ). Durch

die Plasmabehandlung der Proben mit GLP-Zusatz (c1 bis c3) stieg die  $P_i$ -Konzentration stark an bis zu 1,48 - 2,07  $\mu\text{mol/l } P_i$ . Dies ist ein deutlicher Hinweis auf einen Abbau des GLP bis hin zu mineralisierten Endprodukten hin.

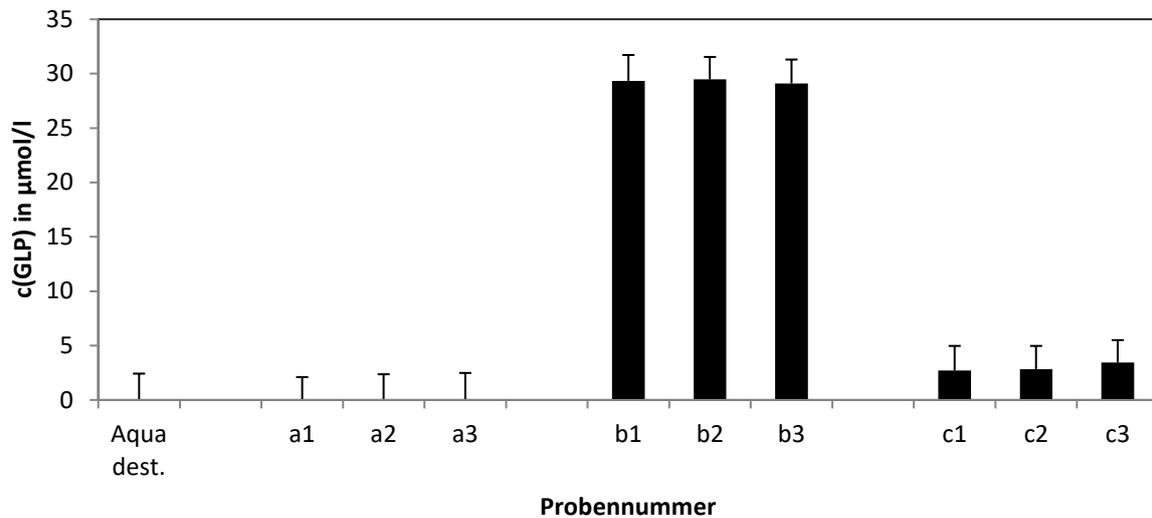


Abbildung 4: GLP Konzentrationen in behandelten und unbehandelten Proben (a1 - a3: Plasmabehandlung ohne GLP-Zusatz; b1-b3: Wasser mit 29,5  $\mu\text{mol/l}$  GLP-Zusatz vor der Plasmabehandlung; c1-c3: Wasser mit 29,5  $\mu\text{mol/l}$  GLP-Zusatz nach der Plasmabehandlung)

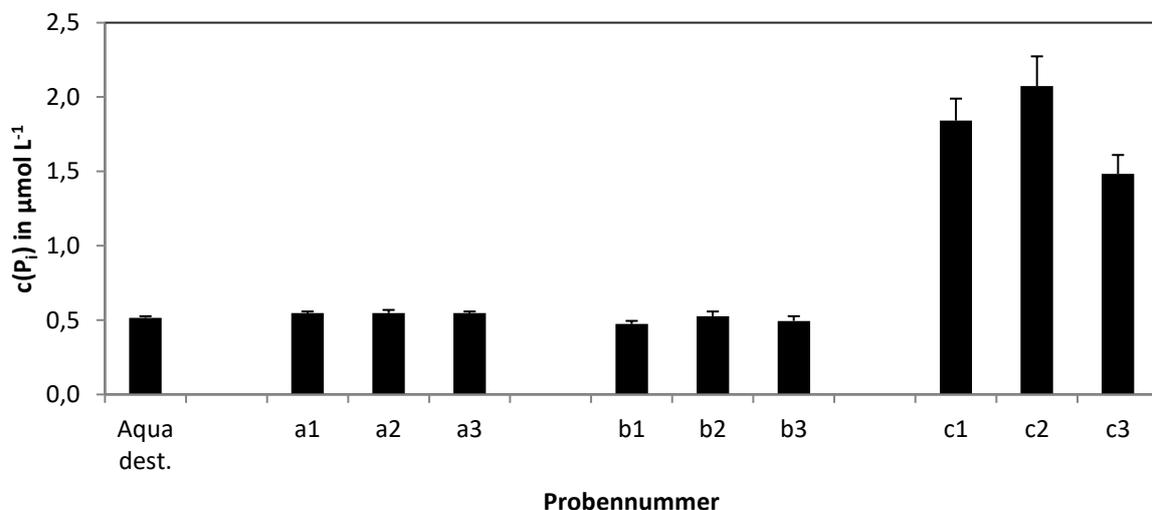


Abbildung 5: Phosphat-Konzentrationen der behandelten und unbehandelten Proben (a1 - a3: Plasmabehandlung ohne GLP-Zusatz; b1-b3: Wasser mit 29,5  $\mu\text{mol/l}$  GLP-Zusatz vor der Plasmabehandlung; c1-c3: Wasser mit 29,5  $\mu\text{mol/l}$  GLP-Zusatz nach der Plasmabehandlung)

#### 4.2.3 Leitfähigkeit

Aqua dest. als Referenzprobe zeigte keine messbare Leitfähigkeit (siehe Abb. 6), wohingegen nach Zugabe von Schwefelsäure (Proben a1 bis a3) zur pH-Einstellung die Leitfähigkeit auf 104 - 324  $\mu\text{S/cm}$  stieg, da die Anzahl der frei beweglichen Ladungsträger (Sulfat- und Wasserstoffionen) in der Lösung zunahm. Die Zugabe von GLP führte zu einer verringerten Leitfähigkeit zwischen 6,41 und 7,18  $\mu\text{S/cm}$  (Proben b1 bis b3), was darauf hindeutet, dass die Anzahl der freien geladenen Ionen aufgrund der Kompensation von positiven und negativen Ionen abnahm und/oder Ionencluster gebildet wurden, die

weniger mobil sind. Die Bildung von GLP-Clustern wurde bereits in einer Studie untersucht (Daniele et al., 1997) und erklärt diese Beobachtung plausibel. Durch die Plasmabehandlung stieg die Leitfähigkeit auf 50,2 bis 79,1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (Proben c1 bis c3), was auf die Bildung von frei beweglichen und geladenen Abbauprodukten hinweist.

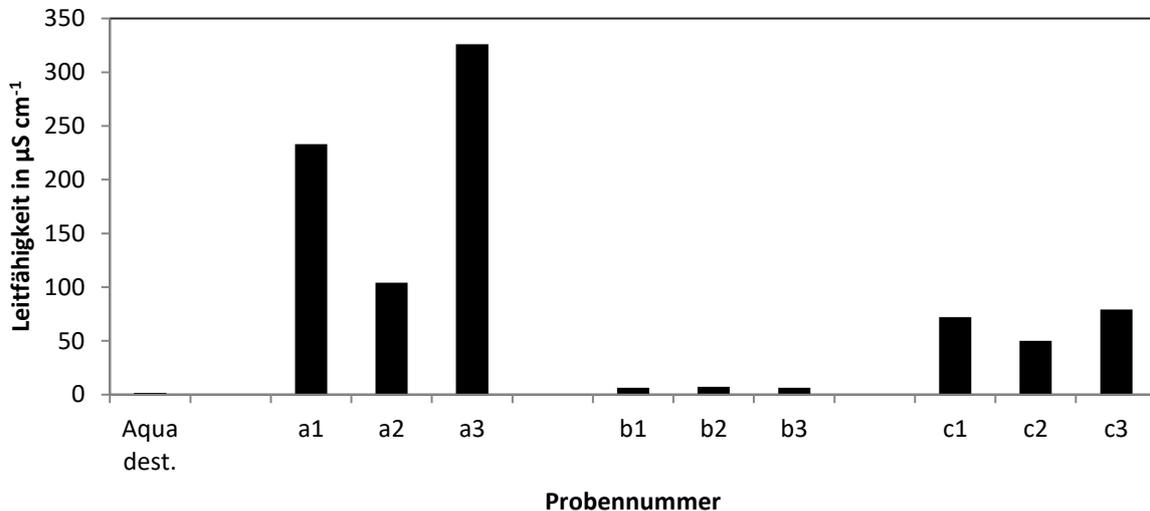


Abbildung 6: Leitfähigkeit der behandelten und unbehandelten Proben (a1 - a3: Plasmabehandlung ohne GLP-Zusatz; b1-b3: Wasser mit 29,5  $\mu\text{mol}/\text{l}$  GLP-1-Zusatz vor der Plasmabehandlung; c1-c2: Wasser mit 29,5  $\mu\text{mol}/\text{l}$  GLP-Zusatz nach der Plasmabehandlung)

Es ist nicht auszuschließen, dass derivatisierbare Abbauprodukte des GLPs gebildet wurden. Daher können keine direkten Rückschlüsse auf die Art der enthaltenen freien Ladungsträger in Lösung gemacht werden. Der Vergleich zwischen den abgebauten Stoffmengen GLP (26,0 - 26,8  $\mu\text{mol}/\text{l}$  GLP) mit den Stoffmengen an gebildetem Phosphat (1,48 - 2,07  $\mu\text{mol}/\text{l}$   $\text{P}_i$ ) zeigt, dass GLP zwar fast vollständig abgebaut, aber nur ein kleiner Teil mineralisiert wurde. Daher kann die Bildung von Zwischenprodukten (Abb. 7) postuliert werden, die als geladene, N-freie (z.B. Sarkosin) und/oder phosphorhaltige Fragmente (z.B. N-Methylphosphonat) charakterisiert werden können und zu einer erhöhten Leitfähigkeit beitragen.

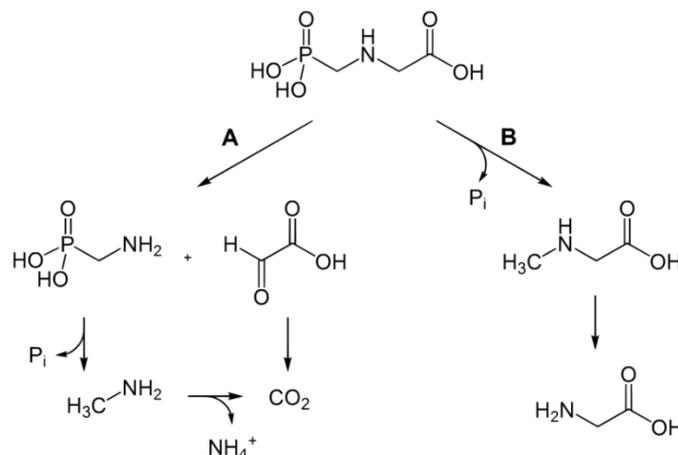


Abbildung 7: Abbauewege von Glyphosat nach Giesy et al., (2000)

#### 4.3 Vergleich des plasmabasierten GLP-Abbaus mit alternativen Methoden

Chemisch basierte Methoden zur GLP-Entfernung wie Elektrofenton-ähnliche Verfahren oder  $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV-Behandlung verwenden zusätzliche Chemikalien zur Wasseraufbereitung und erreichten Abbauraten von 40 - 90 % in einer Zeitspanne von 40 bis 300 min in stark kontaminierten (0,3 - 1 mmol/l GLP) Medien (Balci et al., 2009; Manassero et al., 2010). Sorptionsbasierte Methoden erfordern ebenfalls die Zugabe von Chemikalien wie  $\text{Al}^{3+}$ / $\text{Mg}^{2+}$ -Mineralen oder Alaunschlamm und erreichten innerhalb von 24 bis 52 h bei Kontaminationen von 0,2 - 0,6 mmol/l GLP einen Abbau von > 95 % in Gegenwart von  $\text{Al}^{3+}$ / $\text{Mg}^{2+}$ -Mineralen (Li et al., 2005) und < 91 % bei Alaunschlamm (Hu et al., 2011). Biologische Methoden erreichten bei kontaminierten (0,03 - 1,2 mmol/l GLP) Abwässern innerhalb weniger Tage Abbauraten von > 95 %. Im Vergleich dazu erbrachte die jüngste Studie zur GLP-Entfernung aus kontaminiertem Boden (1,2 mmol/kg GLP Boden) durch Plasmabehandlung Abbauraten von < 95 % innerhalb von 45 min (Wang et al., 2016). Im Unterschied zu unserem hier vorgestellten Projekt wurden glyphosathaltige Bodenproben mit einer dielektrischen Barrierenentladung behandelt. Fouodjouo et al. (2015) geben in ihrer Arbeit fast vollständige Abbauraten nach Behandlung mittels eines gliding arc Plasmas nach 30 Minuten Behandlungszeit an. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Plasmabehandlung eine schnelle und effiziente Methode ist, die für verschiedene Umweltkompartimente geeignet ist. In unserem Projekt konnte gezeigt werden, dass eine direkte Behandlung des Wassers eine Abbaurate von 90,8% aufweist, was im Bereich der genannten Studien liegt. Darüber hinaus musste keine Zugabe von Katalysatoren oder pH-Einstellung durchgeführt werden, was Koronaentladungen zu einer interessanten Methode zur Entfernung von GLP macht.

### 5. Weitere Leistungen aus dem Projekt

Es ist geplant eine Publikation zu den Ergebnissen einzureichen. Zum jetzigen Zeitpunkt ist ein erster Entwurf zum Manuskript bereits fertiggestellt.

### 6. Literaturverzeichnis

Balci, B., Oturan, M., Oturan, N., Sires, I. (2009) Decontamination of aqueous glyphosate, (aminomethyl)phosphonic acid, and glufosinate Solutions by Electro-Fenton-like process with  $\text{Mn}^{2+}$  as the catalyst. *Agric. Food Chem.*, 57, 4888–4894, DOI:10.1021/jf900876x

Banaschik, R.; Lukes, P.; Jablonowski, H.; Hammer, M.-U.; Kolb, J.-F.; Weltmann, K.-D.: "Potential of pulsed corona discharges generated in water for the degradation of persistent pharmaceutical residues" DOI:10.1016/j.watres.2015.07.018, *Water Research* 84 (2015), p. 127-135

Daniele, P.G., De Stefano, C., Prenesti, E., Sammartano, S. (1997) Copper (II) complexes of N-(phosphonomethyl) glycine in aqueous solution: a thermodynamic and spectrophotometric study. *Talanta*, 45, 425–431.

Giesy, J.P., Dobson, S., Solomon, K.R. (2000) Ecotoxicological risk assessment for Roundup herbicide. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 167, 35-120.

Hu, Y.S., Zhao, Y.Q., Sorohan, B. (2011) Removal of glyphosate from aqueous environment by adsorption using water industrial residual. *Desalination*, 271, 150–156.

Jönsson, J., Camm, R. and Hall, T. (2013) Removal and degradation of glyphosate in water treatment: a review. *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA* 62(7), 395-408.

Li, F., Wang, Y., Yang, Q., Evans, D.G., Forano, C., Duan, X. (2005) Study on adsorption of glyphosate (N-phosphonomethyl glycine) pesticide on MgAl-layered double hydroxides in aqueous solution. *J. Hazard. Mat. B*, 125, 89–95.

Manassero, A., Passalia, C., Negro, A.C., Cassano, A.E., Zalazar, C.S. (2010) Glyphosate degradation in water employing the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVC process. *Water Res.*, 44, 3875 -3882.

Waiman, C.V., Avena, M.J., Garrido, M., Band, B.F., Zanini, G.P. (2012) A simple and rapid spectrophotometric method to quantify the herbicide glyphosate in aqueous media. Application to adsorption isotherms on soils and goethite. *Geoderma*, 170, 154–158.

Wang, T., Ren, J., Qu, G., Liang, D., Hu, S. (2016) Glyphosate contaminated soil remediation by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma and its residual toxicity evaluation. *J. Hazard. Mater.*, 320, 539–546.

Zocher, K., Rataj, R., Steuer, A., Weltmann, K.-D., Kolb, J. (2020) Mechanism of microalgae disintegration by spark discharge treatment for compound extraction. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 53, 215402

## Danksagung

Wir danken dem Leibniz-WissenschaftsCampus Phosphorforschung Rostock für die finanzielle Unterstützung, die die Bearbeitung des Themas ermöglichte.