

Abschlussbericht

Doktorandenprojekt der P-Campus Graduiertenschule

“Analysis of glyphosate and glufosinate in seawater and as
indicator compounds for industrial cropping (Project I.3)”

Marisa A. Wirth

Betreuung:	Prof. D. Schulz-Bull^a Dr. Marion Kanwischer^a
Weitere PartnerInnen:	Prof. P. Leinweber ^b Dr. R. Schumann ^c Prof. U. Kragl ^d
Einrichtungen:	Leibniz-Institut für Ostseeforschung Warnemünde, Organische Spurenstoffe ^a Universität Rostock, Institut für Bodenkunde ^b Universität Rostock, Biologische Station Zingst ^c Universität Rostock, Institut für Chemie ^d
Universität und Fakultät:	Universität Rostock, Mathematisch- Naturwissenschaftliche Fakultät
Datum der Abgabe:	09.11.2020
Datum der Verteidigung:	20.04.2021
Datum der Anerkennung:	28.04.2021

Inhalt:

1 Zusammenfassung	1
2 Projektspezifische Erläuterungen	1
3 Einleitung und Ziele	2
4 Material und Methoden	3
4.1 Anreicherung der Zielanalyten mittels SPE und Elektrodialyse	3
4.2 Derivatisierung und Aufreinigung von Proben für eine matrix- unempfindliche Messung	3
4.3 Entwicklung und Validierung kompletter Messmethoden	3
4.4 Anwendung der entwickelten Methoden an Umweltproben aus der Ostsee.	4
5 Ergebnisse und Diskussion	4
5.1 Evaluierung der SPE Materialien	4
5.2 Aufstellung der Messmethoden	5
5.3 Analyse von Umweltproben	5
5.4 Besonderheiten von Glufosinat	7
6 Weiterführende Projekte	7
7 Literaturverzeichnis	8
Anhang	9
Publikationen (peer-reviewed)	9
Publikationen (nicht peer-reviewed)	10
Abschlussarbeiten	10
Vorträge und Poster auf Konferenzen	10
Beiträge zur Öffentlichkeitsarbeit	10
Ausfahrten	11

1 Zusammenfassung

Ziel des Teilprojektes I.3 war die Entwicklung von Messmethoden für die umweltrelevanten Organophosphor-Herbizide Glyphosat und Glufosinat, sowie für den Glyphosat-Metaboliten AMPA in Meerwasser. Zuvor waren die Zielanalyten aufgrund methodischer Schwierigkeiten in Gegenwart der Salzmatrix in der marinen Umwelt nicht nachweisbar. Durch den Einsatz geeigneter Festphasenextraktionsmaterialien konnten die Anreicherung der Analyten und die Abtrennung der Salzmatrix realisiert werden, was die Entwicklung und Validierung geeigneter Methoden für Meerwasser ermöglichte.

Bei der anschließenden Analyse von Umweltproben aus der Ostsee konnten Glyphosat und AMPA erfolgreich quantifiziert werden, was den weltweit ersten Nachweis dieser Komponenten in Meerwasser darstellt. Glufosinat konnte hingegen in keiner untersuchten Probe gefunden werden. Die zum Test der Methodik verwendeten Beispieldatensätze aus dem Jahr 2019 wurden durch weitere im Jahr 2020 vorgenommene Analysen von Ostseeproben und eines Jahresganges an der Küstenstation Heiligendamm ergänzt. Es zeigte sich, dass Flüsse eine wichtige Quelle von Glyphosat und AMPA in die marine Umwelt darstellen. Weiterhin implizieren die Daten einen schnelleren Abbau von AMPA im Vergleich zu Glyphosat und damit einhergehend mögliche Persistenz von Glyphosat in Meerwasser. Im saisonalen Verlauf zeigte Glyphosat Konzentrationsmaxima im Spätwinter und Spätsommer, was sich mit seinem landwirtschaftlichen Nutzungszyklus deckt. AMPA Konzentrationen waren im Winter maximal, was auf erhöhte AMPA Emissionen aus industriellen Quellen oder auf verstärkte Mobilisierung und Auswaschung von AMPA aus Böden im Winter hindeuten könnte.

Die erzielten Ergebnisse führten zu diversen in Bearbeitung befindlichen Folgeprojekten, wie beispielsweise eine Übertragung der Methodik auf die partikuläre Phase, oder die detaillierte Untersuchung von Abbau und Persistenz von Glyphosat und AMPA in einem Batch-Inkubationsexperiment.

2 Projektspezifische Erläuterungen

Das hierin beschriebene Teilprojekt wurde im Rahmen der Dissertation¹ von Marisa A. Wirth mit dem Titel „Analysis of the Herbicide Glyphosate and related Organophosphonates in Seawater: Overcoming Salt-Matrix-Induced Limitations“ bearbeitet. Die Dissertation umfasste weiterhin die Bearbeitung des P-Campus Anschubprojektes „Desalting of Marine Water through Electrodialysis“ (04/2017 – 06/2019).

Der hier vorliegende Abschlussbericht befasst sich mit dem Teilprojekt zur Analyse von Glyphosat und Glufosinat in Meerwasser. Ergebnisse des Anschubprojektes zur Elektrodialyse sind im dazu separat verfassten Abschlussbericht einzusehen.

3 Einleitung und Ziele

In der Landwirtschaft eingesetzte Herbizide können z.B. durch Wasser- und Winderosion von ihren Applikationsorten in aquatische Ökosysteme transportiert werden, wo sie potenzielle Umweltschadstoffe darstellen^{2, 3}. In Deutschland ist das meistverkaufte und daher vermutlich meistgenutzte Herbizid das synthetische Organophosphonat Glyphosat (*N*-(phosphono-methyl)glycin, Abb. 1)^{4, 5}. Die potenziell schädlichen Effekte von Glyphosat auf die Umwelt (Toxizität, Reduktion der Biodiversität) und die menschliche Gesundheit (Kanzergenität) werden global kontrovers diskutiert^{6, 7}. Sowohl Glyphosat als auch sein Metabolit Aminomethylphosphonsäure (AMPA, Abb. 1) wurden bereits in Flussmündungen im deutschen Ostseeraum nachgewiesen, was einen Transport beider Stoffe in die marine Umwelt beweist⁸. Allerdings war ein Nachweis in Meerwasser jenseits von Ästuaren bislang weltweit nicht möglich. Die hohe Verdünnung der hochpolaren Zielanalyten in der marinen Umwelt erfordert eine Anreicherung vor der instrumentellen Analyse, welche bislang in Gegenwart der marinen Salzmatrix nicht realisiert werden konnte. Weiterhin wurde in der Vergangenheit eine Anfälligkeit der etablierten Glyphosat- und AMPA Messmethodik gegenüber Salzmatrixionen gezeigt^{9, 10}, welche es für eine erfolgreiche Analyse in Meerwasser ebenfalls zu überwinden gilt.

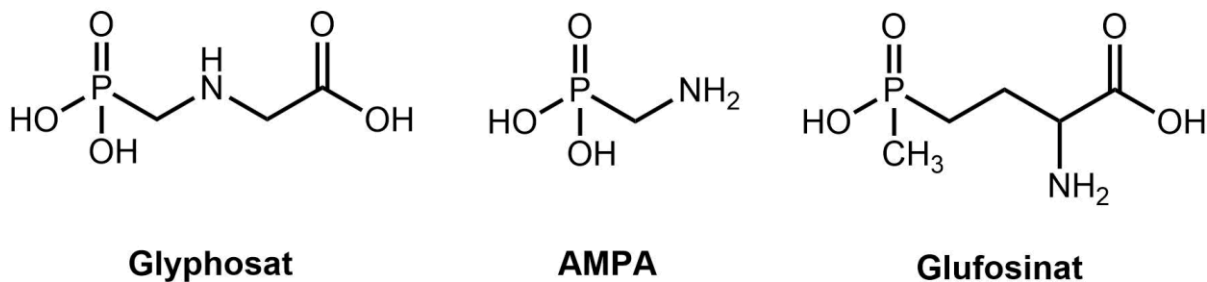


Abbildung 1: Strukturformeln von Glyphosat, AMPA und Glufosinat

Ein strukturverwandtes, hochpolares Organophosphor-Herbizid, welches sich daher mit analogen Methoden analysieren lässt, ist Glufosinat (2-Amino-4-(hydroxy-methyl-phosphoryl)-butansäure, Abb. 1). Der Einsatz dieses als reproduktionstoxisch klassifizierten Pflanzenschutzmittels ist in der EU seit 2017 nicht mehr zugelassen. Der Transport und Verbleib von Glufosinat in der Umwelt sind allerdings nur geringfügig untersucht.¹¹

Ziel des Teilprojektes I.3 war es, die Analyse von Glyphosat, AMPA und Glufosinat (Abb. 1) in Meerwasser zu ermöglichen, um beurteilen zu können, inwiefern diese landwirtschaftlich genutzten, anthropogenen Verbindungen bzw. deren Metaboliten in die marine Umwelt transportiert werden. Hierfür sollten zuvor beschriebene methodische Probleme bei der Anreicherung und instrumentellen Messung der Zielanalyten behoben werden, und eine in Meerwasser anwendbare Methode etabliert werden. Speziell wurde eine Anreicherung der Analyten mittels Festphasenextraktion (solid phase extraction,

SPE) angestrebt. Dabei sollte das Potenzial der zuvor im Anschubprojekt „Desalting of Marine Water through Electrodialysis“ etablierten Entsalzungstechnik der Elektrodialyse für die Probenvorbereitung genutzt und evaluiert werden. Zuletzt sollte die entwickelte Methodik angewendet werden, um marine Umweltproben aus der Ostsee auf Glyphosat, AMPA und Glufosinat zu untersuchen.

4 Material und Methoden

Im Folgenden wird die methodische Vorgehensweise in Kürze dargestellt, Details sind der aus den Arbeiten entstandenen Publikation Wirth et al. (2021)¹² zu entnehmen.

4.1 Anreicherung der Zielanalyten mittels SPE und Elektrodialyse

Basierend auf einer Literaturrecherche^{13, 14} und eigenen Vorarbeiten wurden drei SPE Materialien für die Anreicherung der Zielanalyten getestet: die beiden Ionenaustauscherharze *Amberlite IRA 900 Cl* und *Chromabond PS-OH* und das molekular geprägte Polymer *Affinimip Glyphosate*. Alle Materialien wurden sowohl in Reinstwasser, als auch in Meerwasser verschiedener Salinität evaluiert, welches mittels Entsalzung durch Elektrodialyse gewonnen wurde¹⁵.

4.2 Derivatisierung und Aufreinigung von Proben für eine matrix-unempfindliche Messung

Nach der SPE-Anreicherung erfolgte die Derivatisierung der Zielanalyten mit Fluorenylmethoxycarbonylchlorid (FMOC-Cl) mit bereits etablierter Vorgehensweise^{8, 16}. Die Derivatisierung ermöglicht eine Analyse der hochpolaren Analyten mit Umkehrphasen-Flüssigchromatographie (RP-HPLC) und die anschließende Detektion mit Tandem-Massenspektrometrie (MS/MS). Zusätzlich wurde ein SPE-Aufreinigungsschritt nach der Derivatisierung und vor der instrumentellen LC-MS/MS Messung eingeführt, um überschüssiges Derivatisierungsreagenz abzutrennen und eine Separation der Zielanalyten von der verbliebenen Salzmatrix zu erreichen. Die Matrixempfindlichkeit der instrumentellen Messung wurde ebenfalls mit Meerwasser verschiedener Salinitäten getestet, welches mit Elektrodialyse erzeugt wurde¹⁵.

4.3 Entwicklung und Validierung kompletter Messmethoden

Basierend auf den erzielten Ergebnissen wurde entschieden, zwei separate Methoden zur Analyse von Glyphosat, AMPA und Glufosinat in Meerwasser aufzustellen:

- 1) eine „small scale“ Methode, welche keine SPE-Aufkonzentrierung benötigt und zur Analyse von küstennahen Proben mit Analytkonzentrationen > 10 ng/L geeignet ist,

- 2) eine „large scale“ Methode, welche eine SPE-Aufkonzentrierung beinhaltet und auch für geringere Analytkonzentrationen < 10 ng/L geeignet ist (Abb. 2).

In beiden Methoden wurden die isotope markierten Verbindungen $1,2\text{-}^{12}\text{C}_2\text{-}^{15}\text{N}$ -Glyphosat und $^{13}\text{C}\text{-}^{15}\text{N}$ -AMPA als interne Standards zur Quantifizierung verwendet. Beide Methoden wurden mit Standardlösungen und Umweltproben verschiedener Konzentrationen validiert.

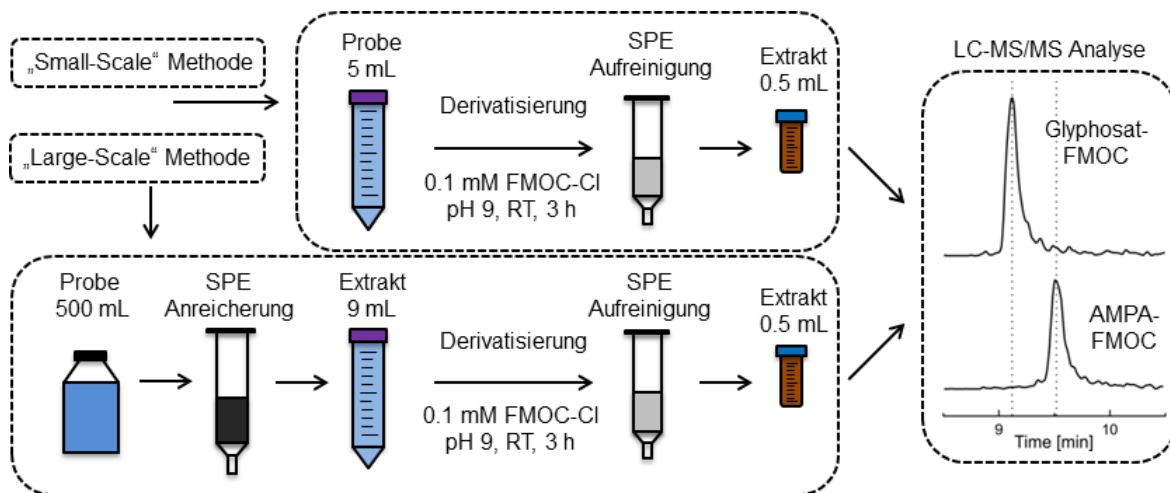


Abbildung 2: Entwickelte Methoden zur Messung von Glyphosat, AMPA und Glufosinat in Meerwasser (modifiziert aus Wirth (2020)¹)

4.4 Anwendung der entwickelten Methoden an Umweltproben aus der Ostsee

Die „small scale“ Methode wurde an dreizehn Umweltproben aus der Unterwarnow (Rostock, Deutschland) getestet, welche im September 2019 mit dem RV Klaashahn (IOW) genommen wurden. Die „large scale“ Methode wurde zur Messung von sieben Meerwasserproben aus der westlichen Ostsee angewandt, die im Rahmen des IOW-Umweltmonitorings im Juli/August 2019 mit RV Elisabeth Mann Borgese genommen wurden.

Weitere Probenahmen erfolgten im Jahr 2020 in der Ostsee sowie an einer küstennahen Station am Steg von Heiligendamm.

5 Ergebnisse und Diskussion

Der Großteil der erzielten Ergebnisse für Glyphosat und AMPA wurde in Wirth et al. 2021¹² publiziert und wird hier nur in Kürze dargestellt.

5.1 Evaluierung der SPE Materialien

Als am besten geeignetes SPE Material stellte sich das molekular geprägte Polymer *Affinimip Glyphosate* dar. Die für die Phosphonsäure-Funktionalität spezifischen Bindungsstellen des Polymers erlaubten eine selektive Anreicherung aller drei Zielanalyten aus Reinstwasser sowie aus Meerwasser verschiedener

Salinität (Abb. 3). Hingegen zeigten beide Ionenaustauscherharze die bereits in der Literatur beschriebene Empfindlichkeit gegenüber Salzmatrixionen^{13, 17, 18} und konnten somit nur in Reinstwasser oder stark mit Elektrodialyse entsalztem Meerwasser eingesetzt werden (Abb. 3). Bei Salinitäten > 1 verhinderte die Konkurrenz von Analyten und Matrixionen um Bindungsstellen an der Festphase die Anreicherung.

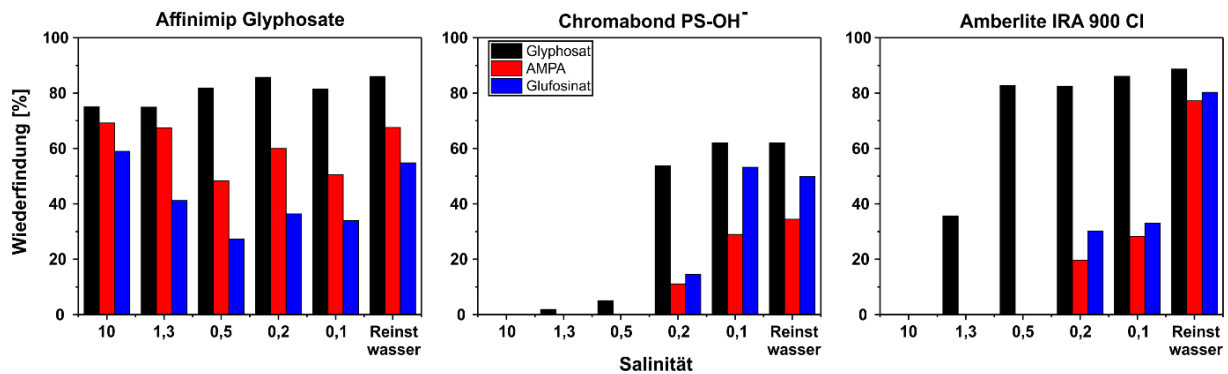


Abbildung 3 : Erzielte SPE Wiederfindungen mit verschiedenen Materialien in Meerwasserproben verschiedener Salinität (modifiziert aus Wirth et al.(2021)¹²)

Da der kombinierte Einsatz von Elektrodialyse und Ionenaustauscher-SPE einerseits zeitaufwändiger und kostenintensiver ist und andererseits geringere Gesamt-Wiederfindungen erzielt, wurde *Affinimip Glyphosate* als SPE Material ausgewählt.

5.2 Aufstellung der Messmethoden

Der zusätzlich eingeführte SPE-Aufreinigungsschritt nach der Derivatisierung stellte sich als essentiell heraus, um die LC-MS/MS Messung ungehindert von der Salzmatrix durchführen zu können. Die Abtrennung der Salzmatrix mit SPE ermöglichte die Analyse der Zielanalyten unabhängig vom Salzgehalt der Proben. Zuvor in der Literatur beschriebene Schwierigkeiten^{9, 10} wurden entweder nicht beobachtet (Retentionszeitverschiebungen) oder konnten durch den Einsatz isotopenmarkierter interner Standards korrigiert werden (Signalunterdrückung).

Nach der Optimierung der Probenvolumina und des Prozessierungsablaufes wurden sowohl die „small scale“ als auch die „large scale“ Methode validiert. Für beide Methoden wurde signifikante Linearität in den angewandten Messbereichen sowohl in Reinstwasser als auch in Meerwasser festgestellt. Weiterhin zeigten die Methoden für Reproduzierbarkeit (RSD%) und Genauigkeit (RE%) Abweichungen < 12 %. Die Bestimmungsgrenzen (LOQ) wurden für die „small scale“ Methode mit 10 ng/L (Glyphosat) und 15 ng/L (AMPA) bestimmt. Für die „large scale“ Methode wurden 0.17 ng/L (Glyphosat) und 0.31 ng/L (AMPA) errechnet.

5.3 Analyse von Umweltproben

Bei der Anwendung der „small scale“ Methode konnten Glyphosat und AMPA in der Unterwarnow (Abb. 4a) nachgewiesen werden. Erhöhte Konzentrationen

fanden sich nahe der Mündung des Fluss Warnow in die Unterwarnow (Stationen 1-3, max. 28 ng/L Glyphosat und 182 ng/L AMPA) und nahe des Klärwerkauslasses der Stadt Rostock (WWTP, 106 ng/L Glyphosat und 2634 ng/L AMPA). Dies zeigt, dass es sowohl landwirtschaftliche (Fluss Warnow) als auch industrielle (WWTP) Quellen der Zielanalyten in die Unterwarnow gibt. Hierbei sei betont, dass AMPA nicht nur ein Glyphosat-Metabolit ist, sondern auch beim Abbau verschiedener industriell genutzter Aminopolyphosphonate entsteht^{19, 20}, was die hohe AMPA-Konzentration nahe des Klärwerks erklären könnte. Generell war eine Abnahme der Analytkonzentrationen zur Ostsee hin zu beobachten, und jenseits des Ästuars (Station 12), waren Glyphosat und AMPA mit der „small scale“ Methode nicht detektierbar. Dies unterstreicht die Notwendigkeit zusätzlicher Anreicherung mit der „large scale“ Methode für die Probenanalyse aus Meeren.

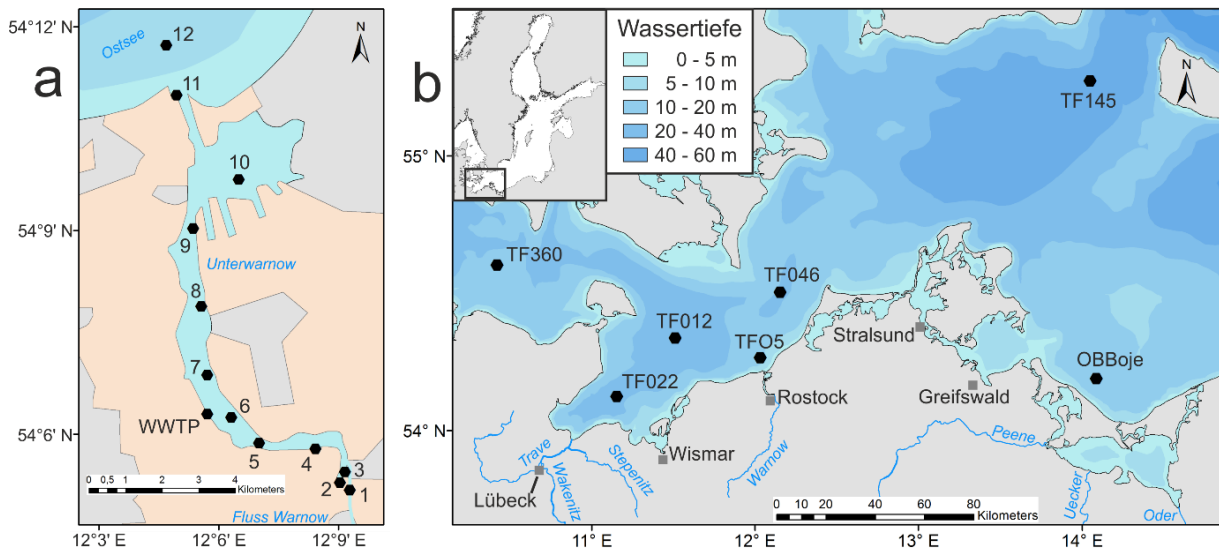


Abbildung 4: Probenahmestellen in der Unterwarnow (a) und der westlichen Ostsee (b) (modifiziert aus Wirth (2020)¹)

Mit der „large scale“ Methode wurden Proben aus der westlichen Ostsee untersucht (Abb. 4b), wobei Glyphosat und AMPA in allen Proben detektiert werden konnten. Nach bestem Wissen der Autoren stellen diese Daten den weltweit ersten Nachweis von Glyphosat und AMPA in Meerwasser dar. Erhöhte Konzentrationen wurden besonders nahe den Flussmündungen der Trave (TF022, 1,22 ng/L Glyphosat, 0,88 ng/L AMPA), Warnow (TFO5, 0,97 ng/L AMPA) und Oder (OBBoje, 1,42 ng/L AMPA) gemessen. Dies impliziert, dass der Abfluss von Land durch Flüsse einen wichtigen Beitrag zu den bestimmten marinen Konzentrationen liefert. Beim Vergleich von Glyphosat und AMPA fiel auf, dass für AMPA ein starker Konzentrationsgradient zwischen küstennahen und -fernen Stationen vorlag wohingegen die Glyphosatkonzentrationen geringere Unterschiede zeigten. Dies könnten erste Hinweise auf einen schnelleren Abbau von AMPA gegenüber Glyphosat und eine erhöhte Persistenz von Glyphosat in

Meerwasser sein. Diese Implikationen wurden in weiterführenden Experimenten im Detail untersucht werden (s. Kapitel 6).

Es wurden weitere Umweltproben aus der Ostsee im Jahr 2020 und ein monatlicher Jahrgang an der Küstenstation Heiligendamm analysiert, deren Ergebnisse noch zur Publikation ausstehen.

5.4 Besonderheiten von Glufosinat

In allen hierin beschriebenen Analysen wurde neben Glyphosat und AMPA auch Glufosinat untersucht. Da es keinen kommerziell erhältlichen isotopenmarkierten Standard von Glufosinat gibt, wurde für seine Quantifizierung der interne AMPA-Standard verwendet. Dieser Tatsache ist vermutlich geschuldet, dass die Validierungsergebnisse, vor allem bei der „large scale“ Methode für Glufosinat weniger präzise und reproduzierbar waren (z.B. Genauigkeit RE% bis zu 30 % Abweichung).

Dennoch wurde in alle untersuchten Umweltproben auch das Vorhandensein von Glufosinat geprüft. Allerdings konnte dieses Herbizid in keiner Probe nachgewiesen werden. Vermutlich sind aufgrund des beendeten Einsatzes im Jahr 2017 entweder keine Rückstände über dem Methoden-LOD in der Umwelt nachweisbar, oder der Transport vom Applikationsort in die marine Umwelt findet für Glufosinat nicht statt. Aufgrund der vergleichbaren physikochemischen Eigenschaften von Glufosinat, Glyphosat und AMPA ist hier Ersteres als wahrscheinlicher einzustufen.

6 Weiterführende Projekte

Aufbauend auf den hier aufgeführten Ergebnissen wurde eine Reihe weiterer Projekte durchgeführt bzw. befinden sich in Arbeit. Mit der aufgestellten „small scale“ Methode, welche sich auch für die Analyse von Süßwasser eignet, wurde ein Probensatz aus dem Fluss Warnow analysiert. Die Proben wurden im Rahmen des PCampus assoziierten „PhosWaM“ Projektes genommen und zeigen regionale und saisonale Konzentrationsverläufe von Glyphosat und AMPA. Die Daten wurden von Hannes Lüttke im Rahmen seiner Bachelorarbeit²¹ ausgewertet; eine Einbindung in eine Veröffentlichung wird in Zukunft angestrebt.

Darüber hinaus hat Hannes Lüttke von Oktober 2021 bis März 2022 im Rahmen seines Masterstudiums ein Forschungspraktikum am IOW, AG Organische Spurenstoffe zum Thema „Development of a method to measure particle-bound glyphosate and AMPA“ durchgeführt. Dabei hat er sich der Aufgabe gewidmet, die bislang entwickelte Methodik für die Bestimmung von Glyphosat und AMPA auf partikuläres Material, v.a. Sedimente zu übertragen und auszubauen. Da Glyphosat und AMPA eine hohe Affinität zur partikulären Phase aufweisen, wird diese methodische Weiterentwicklung zum weiteren Verständnis des Umweltverhaltens beider Stoffe beitragen.

Zuletzt wurde basierend auf den gefundenen Implikationen zum Umweltverhalten von Glyphosat und AMPA in Meerwasser (Kapitel 5.3) ein Inkubationsexperiment durchgeführt, um sowohl den mikrobiellen Abbau als auch die Partikeladsorption von Glyphosat und AMPA zu untersuchen. Dabei wurden isotope markierte Substrate eingesetzt, um die Prozesse verfolgen zu können. Die Analyse der Zielsubstanzen in der wässrigen Phase erfolgte mittels der hier entwickelten LC-MS/MS Methoden, während der Übergang in die partikuläre Phase mit Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (IRMS) untersucht wurde. Eine Veröffentlichung der Ergebnisse, ggf. zusammen mit den in Kapitel 5.3.2 vorgestellten Umweltdaten, wird angestrebt.

7 Literaturverzeichnis

1. Wirth, M. A. Analysis of the Herbicide Glyphosate and related Organophosphonates in Seawater: Overcoming Salt-Matrix-Induced Limitations. University of Rostock, **2020**.
2. Yang, X.; Wang, F.; Bento, C. P. M.; Xue, S.; Gai, L.; van Dam, R.; Mol, H.; Ritsema, C. J.; Geissen, V., Short-term transport of glyphosate with erosion in Chinese loess soil--a flume experiment. *Sci. Total Environ.* **2015**, *512-513*, 406-414.
3. Battaglin, W. A.; Kolpin, D. W.; Scribner, E. A.; Kuivila, K. M.; Sandstrom, M. W., Glyphosate, other herbicides, and transformation products in Midwestern streams, 2002. *J. Am. Water Resour. As.* **2005**, 323-332.
4. Steinmann, H. H.; Dickeduisberg, M.; Theuvsen, L., Uses and benefits of glyphosate in German arable farming. *Crop Prot.* **2012**, *42*, 164-169.
5. *Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland*; Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit: Braunschweig, **2019**.
6. Tarazona, J. V.; Court-Marques, D.; Tiramani, M.; Reich, H.; Pfeil, R.; Istace, F.; Crivellente, F., Glyphosate toxicity and carcinogenicity: a review of the scientific basis of the European Union assessment and its differences with IARC. *Arch. Toxicol.* **2017**, *91*, (8), 2723-2743.
7. Richmond, M. E., Glyphosate: A review of its global use, environmental impact, and potential health effects on humans and other species. *J. Environ. Stud. Sci.* **2018**, *8*, 416-434.
8. Skeff, W.; Neumann, C.; Schulz-Bull, D. E., Glyphosate and AMPA in the estuaries of the Baltic Sea method optimization and field study. *Mar. Pollut. Bull.* **2015**, *100*, (1), 577-585.
9. Skeff, W.; Recknagel, C.; Schulz-Bull, D. E., The influence of salt matrices on the reversed-phase liquid chromatography behavior and electrospray ionization tandem mass spectrometry detection of glyphosate, glufosinate, aminomethylphosphonic acid and 2-aminoethylphosphonic acid in water. *J. Chromatogr. A* **2016**, *1475*, 64-73.
10. Wang, S.; Liu, B.; Yuan, D.; Ma, J., A simple method for the determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in seawater matrix with high performance liquid chromatography and fluorescence detection. *Talanta* **2016**, *161*, 700-706.
11. Takano, H. K.; Dayan, F. E., Glufosinate-ammonium: a review of the current state of knowledge. *Pest. Manag. Sci.* **2020**, *76*, (12), 3911-3925.
12. Wirth, M. A.; Schulz-Bull, D. E.; Kanwischer, M., The challenge of detecting the herbicide glyphosate and its metabolite AMPA in seawater – Method development and application in the Baltic Sea. *Chemosphere* **2021**, *262*, 128327.
13. Corbera, M.; Hidalgo, M.; Salvadó, V., Extraction and Preconcentration of the Herbicide Glyphosate and its Metabolite AMPA Using Anion-Exchange Solid Phases. *Microchim. Acta* **2006**, *153*, (3-4), 203-209.
14. Claude, B.; Berho, C.; Bayouhdh, S.; Amalric, L.; Coisy, E.; Nehme, R.; Morin, P., Preliminary recovery study of a commercial molecularly imprinted polymer for the extraction of glyphosate and AMPA in different environmental waters using MS. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2017**, *24*, (13), 12293-12300.

15. Wirth, M. A.; Sievers, M.; Habedank, F.; Kragl, U.; Schulz-Bull, D. E.; Kanwischer, M., Electrodialysis as a sample processing tool for bulk organic matter and target pollutant analysis of seawater. *Mar. Chem.* **2019**, *217*, 103719.
16. Gill, J. P. K.; Sethi, N.; Mohan, A., Analysis of the glyphosate herbicide in water, soil and food using derivatising agents. *Environ. Chem. Lett.* **2016**, *15*, (1), 85-100.
17. Patsias, J.; Papadopoulou, A.; Papadopoulou-Mourkidou, E., Automated trace level determination of glyphosate and aminomethyl phosphonic acid in water by on-line anion-exchange solid-phase extraction followed by cation-exchange liquid chromatography and post-column derivatization. *J. Chromatogr. A* **2001**, *932*, 83-90.
18. Jiang, J.; Lucy, C. A., Determination of glyphosate using off-line ion exchange preconcentration and capillary electrophoresis-laser induced fluorescence detection. *Talanta* **2007**, *72*, (1), 113-118.
19. Nowack, B., Environmental chemistry of phosphonates. *Wat. Res.* **2003**, *37*, (11), 2533-2546.
20. Jaworska, J.; Van Genderen-Takken, H.; Hanstveit, A.; van de Plassche, E.; Feijtel, T., Environmental risk assessment of phosphonates, used in domestic laundry and cleaning agents in the Netherlands. *Chemosphere* **2002**, *47*, 655-665.
21. Lüttke, H. Untersuchung des saisonalen Einflusses auf die Konzentrationen des Herbizides Glyphosat und seines Metaboliten AMPA im Fluss Warnow. University of Rostock, **2020**.

Anhang

Publikationen (peer-reviewed)

Kernpublikation des Projektes:

Wirth, M. A.; Schulz-Bull, D. E.; Kanwischer, M., The challenge of detecting the herbicide glyphosate and its metabolite AMPA in seawater – Method development and application in the Baltic Sea. *Chemosphere* **2021**, *262*, 128327, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128327

Weitere thematisch-assoziierte Publikationen, die im Rahmen von Anschubprojekten bzw. Kooperationen innerhalb des Leibniz-Wissenschaftscampus Phosphorforschung Rostock erbracht wurden:

Wirth, M. A., M. Sievers, F. Habedank, U. Kragl, D. E. Schulz-Bull, and M. Kanwischer. **2019**. Electrodialysis as a sample processing tool for bulk organic matter and target pollutant analysis of seawater. *Marine Chemistry* 217: 103719. doi:10.1016/j.marchem.2019.103719.

Gros, P., R. Meissner, M. A. Wirth, M. Kanwischer, H. Rupp, D. E. Schulz-Bull, and P. Leinweber. **2020**. Leaching and degradation of ¹³C²-¹⁵N-glyphosate in field lysimeters. *Environmental Monitoring and Assessment* 192. *Environmental Monitoring and Assessment*: 127. doi:10.1007/s10661-019-8045-4.

Wirth, M. A., L. Longwitz, M. Kanwischer, P. Gros, P. Leinweber, and T. Werner. **2021**. AMPA-¹⁵N – Synthesis and application as standard compound in traceable degradation studies of glyphosate. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 225: 112768. doi:10.1016/j.ecoenv.2021.112768.

Publikationen (nicht peer-reviewed)

Wirth, M.A., Schulz-Bull, D.E., Kanwischer, M., Nachweis von Glyphosat in Meerwasser: Besondere Analyseanforderungen in Gegenwart einer Salzmatrix. *GIT Laborfachzeitschrift und Wiley Analytical Science* **2021**

Abschlussarbeiten

Hannes Lüttke, **2020**. Untersuchung des saisonalen Einflusses auf die Konzentration des Herbizides Glyphosat und seines Metaboliten AMPA im Fluss Warnow. Bachelor-Arbeit, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Institut für Chemie, Universität Rostock

Vorträge und Poster auf Konferenzen

Wirth, M.A., Schulz-Bull, D.E., Kanwischer, M. Detektion des Herbizides Glyphosat und seines Metaboliten Aminomethylphosphonsäure in Meerwasser; Wasser 2021 - Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, digitale Konferenz, 2021 (Vortrag)

Wirth, M.A., Gros, P., Lüttke, H., Janßen, R., Leinweber, P., Schulz-Bull, D.E., Kanwischer, M. Environmental Relevance of The Herbicide Gylyphosate; Symposium des Leibniz Wissenschaftscampus Phosphorforschung Rostock, digitale Konferenz, 2020 (Vortrag)

Wirth, M.A., Schulz-Bull, D.E., Kanwischer, M., Detection of the herbicide Glyphosate and its metabolite Aminomethylphosphonic acid in the Marine Environment; SETAC Europe SciCon, Virtuelle Konferenz, 2020 (Vortrag)

Wirth, M.A.; Schulz-Bull, D.E.; Kanwischer, M. Analysis of the Herbicide Glyphosate in Seawater; Forschungscamp der Interdisziplinären Fakultät der Universität Rostock, Rostock, Deutschland, 2019 (Poster)

Wirth, M.A., Schulz-Bull, D.E., Kanwischer, M. Desalting of Marine Water through Electrodialysis - Application for the Analysis of Glyphosate and AMPA in Seawater; Symposium des Leibniz Wissenschaftscampus Phosphorforschung Rostock, Warnemünde, Deutschland, 2019 (Vortrag)

Wirth, M.A., Sievers, M., Abraham, M., Kragl, U., Schulz-Bull, D.E. Electrodialysis of Marine Water for the Measurement of Organophosphorus Compounds; Symposium des Leibniz Wissenschaftscampus Phosphorforschung Rostock, Dummerstorf, Deutschland, 2018 (Vortrag)

Beiträge zur Öffentlichkeitsarbeit

Wirth, M.A.: Alles eine Frage des Köders: Wie man Glyphosat in der Ostsee misst, **Science Slam** beim Forschungscamp der Interdisziplinären Fakultät der Universität Rostock, Rostock, Deutschland, **2019**

Neues Verfahren spürt Glyphosat in Meerwasser auf, **Radiobeitrag** bei *NDR Info Perspektiven*, Deutschland, gesendet **14.12.2020**

Erstmals Glyphosat-Nachweis im Meer: IOW entwickelt neue Methode und führt erfolgreiche Messungen in der Ostsee durch, **Pressemitteilung** des IOW, Deutschland, veröffentlicht **14.12.2020**.

Wirth, M.A.: Nicht da oder nur gut versteckt? Auf der Suche nach Glyphosat im Meer. Vortrag bei „**Rostock’s Eleven**“ im **September 2021**, Siegerin des Wettbewerbs

Ausfahrten

Die Teilnahme an der IOW Monitoring Fahrt EMB233 zwecks Probennahme für Glyphosat und AMPA Analysen war geplant. Die Fahrt wurde aufgrund des am Rüsttag (16.03.2020) beginnenden Lockdowns bedingt durch die COVID-19 Pandemie kurzfristig abgesagt.