

Langzeituntersuchungen zum Vorkommen von Tierarzneimitteln in Boden und Sickerwasser in Niedersachsen

Dr. Heinrich Höper

Landesamt für Bergbau,
Energie und Geologie
Referat L3.4 Boden- und
Grundwassermonitoring



Landesamt für
Bergbau, Energie
und Geologie

Gliederung

1. Einführung
2. Screening zum Vorkommen im Boden
3. Langzeituntersuchung - Boden - Sickerwasser
4. Lysimeterversuch zur Verlagerung von Sulfonamiden
5. Zusammenfassung

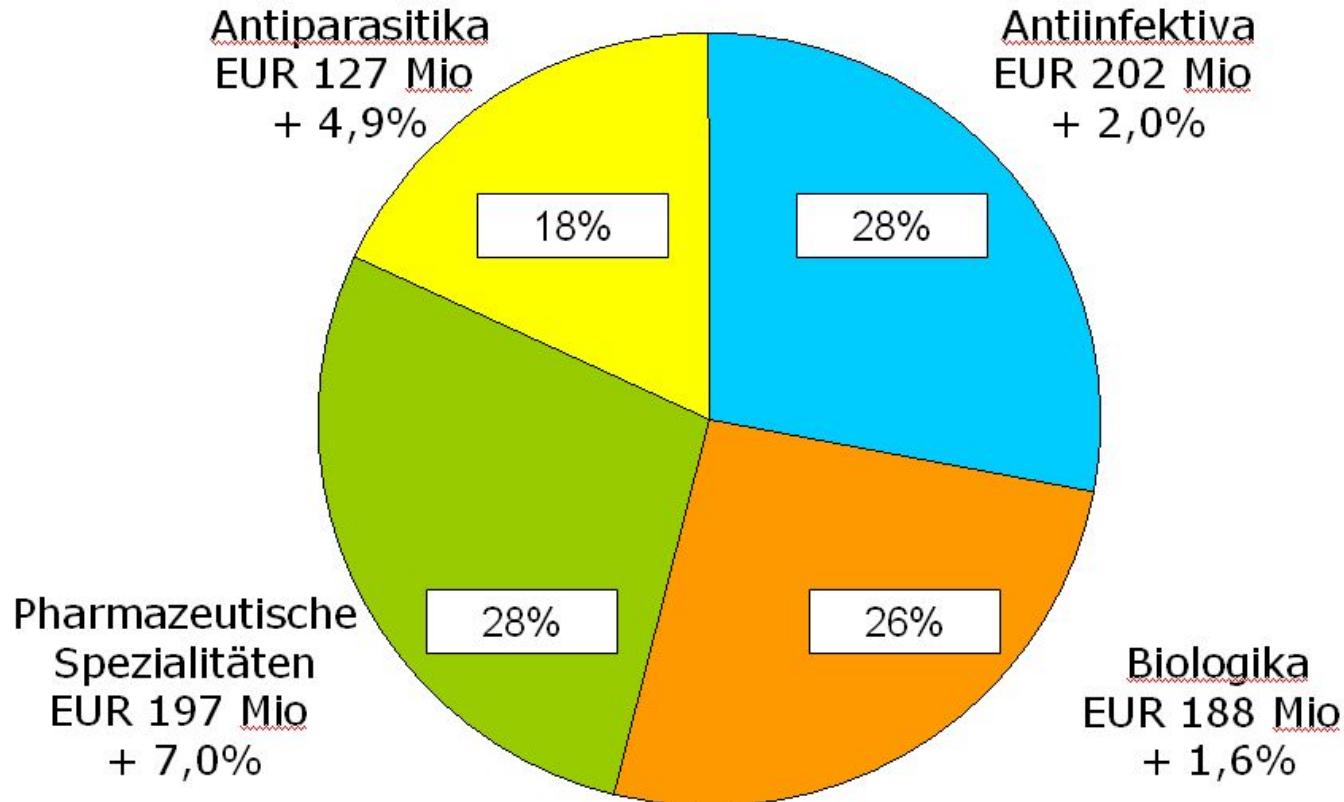


Landesamt für
Bergbau, Energie
und Geologie

Tierarzneimittelmarkt Deutschland 2010

Deutschland EUR 714 Mio. / Wachstum 3,8%

Antibiotika,
Antimykotika,
Virusstatika



www.bft-online.de

Antibiotische Leistungsförderer seit 2006 EU-weit verboten



Landesamt für
Bergbau, Energie
und Geologie

Veterinärantibiotika

Tab. 3.3: Einsatz von Veterinärantibiotika in Deutschland (Quelle: Veterinärpanel der Gesellschaft für Konsumforschung, GfK)

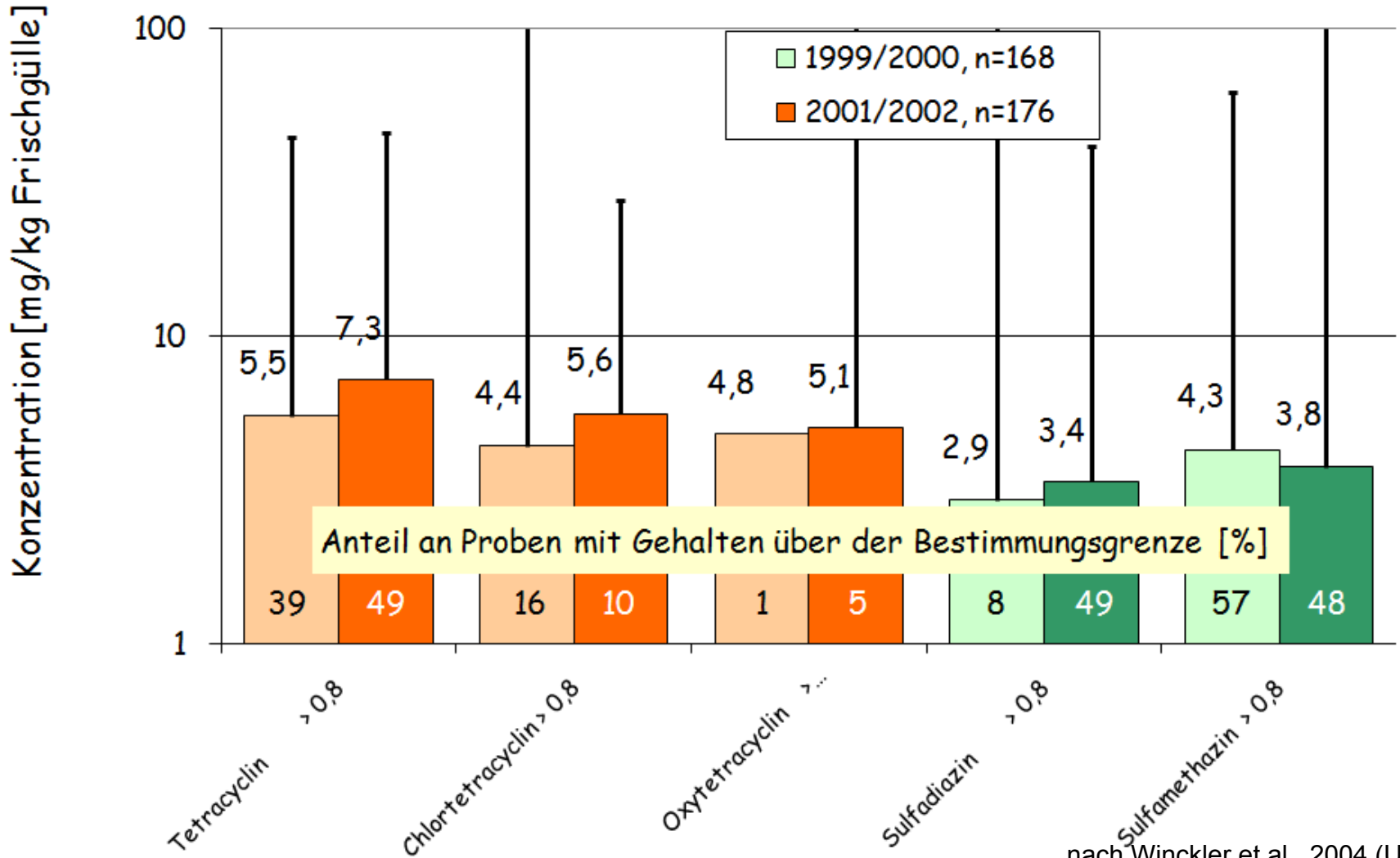
Antibiotikagruppe	2003 (t)	2005 (t)	
Aminoglykoside	27,3	36,3	
β -Lactame	155,2	199,2	25,4 % (u.a. Penicilline)
Chinolone	3,5	3,7	
Lincosamide	7,5	12,1	
Makrolide	38,6	52,6	
Phenicole	4,7	4,8	
Pleuromutiline	6,8	6,4	
Polypeptide	23,4	21,8	
Sulfonamide	71,7	97,5	12,4 %
Tetracycline	385,5	350,0	44,6 %
Gesamt	724,2	784,4	

BVL – GERMAP 2008



Landesamt für
Bergbau, Energie
und Geologie

Antibiotika in Schweinegülle



nach Winckler et al., 2004 (UBA 44/04)



Landesamt für
Bergbau, Energie
und Geologie

Stoffeigenschaften der wichtigsten Wirkstoffe

	S	log K _{ow}	K _f	K _{oc}	log K _f Kationen
	(g/L)	(ml/g)	(ml/g)	(ml/g)	(ml/g)
Tetracyclin (TC)	1,7	-1,19	> 400, 1.140 – 1.620 ¹	(4.206 – 6.059) ²	Al ³⁺ : 12,5, Fe ³⁺ : 13,4
Chlor-TC	8,6			immobil (> 4.000)	
Oxy-TC	1	-1,22	420 – 1.030	27.800 – 93.300	Fe ³⁺ : 9,8, Mg ²⁺ : 3,9
Sulfadiazin	0,08	-0,09	2,2 – 3,3 ⁵	73 – 124 ⁵	
Sulfadimidin (Sulfamethazin)	1,5	0,89	0,6 - 3,1	60 - 208	
Sulfathiazol	0,6	0,05	4,9	200	mobil (15-75) bis mäßig mobil (75-500)
Sulfapyridin	0,27	0,35	(2,2 - 5,5) ³	101 - 308	
Metronidazol	10	0,02	0,54 - 0,67	38 - 56	
Amoxicillin	3,4	0,87	1,06 ⁶		
Tylosin	5	3,5	8,3 - 128	550 – 7.990	
Enrofloxacin	130	1,1	500 – 5.610 3.500 – 6.300 ⁴	16.500 – 770.000	immobil (> 4.000)

¹ Adsorption an Torf; ² an gelöstem organischen Kohlenstoff. ³ K_f mit 1/n = 0,9 bzw. 1,21; ⁴ an Tonmineralen;

⁵ Thiele-Bruhn und Aust (2004) z.T. nicht-linear; ⁶ Beausse (2004), Klärschlamm

Koc-Einstufung nach Hollis, 1991



Landesamt für
Bergbau, Energie
und Geologie

Analytik (Hamscher et al. 2002, 2005)

- Wirkstoffe

3 Tetracycline incl. Epimere,
7 Sulfonamide (später 11)
Tylosin

- Extraktion

Boden und Gülle: Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Citratpuffer (pH 4,7) und Ethylacetat
Wasser: Festphasenextraktion

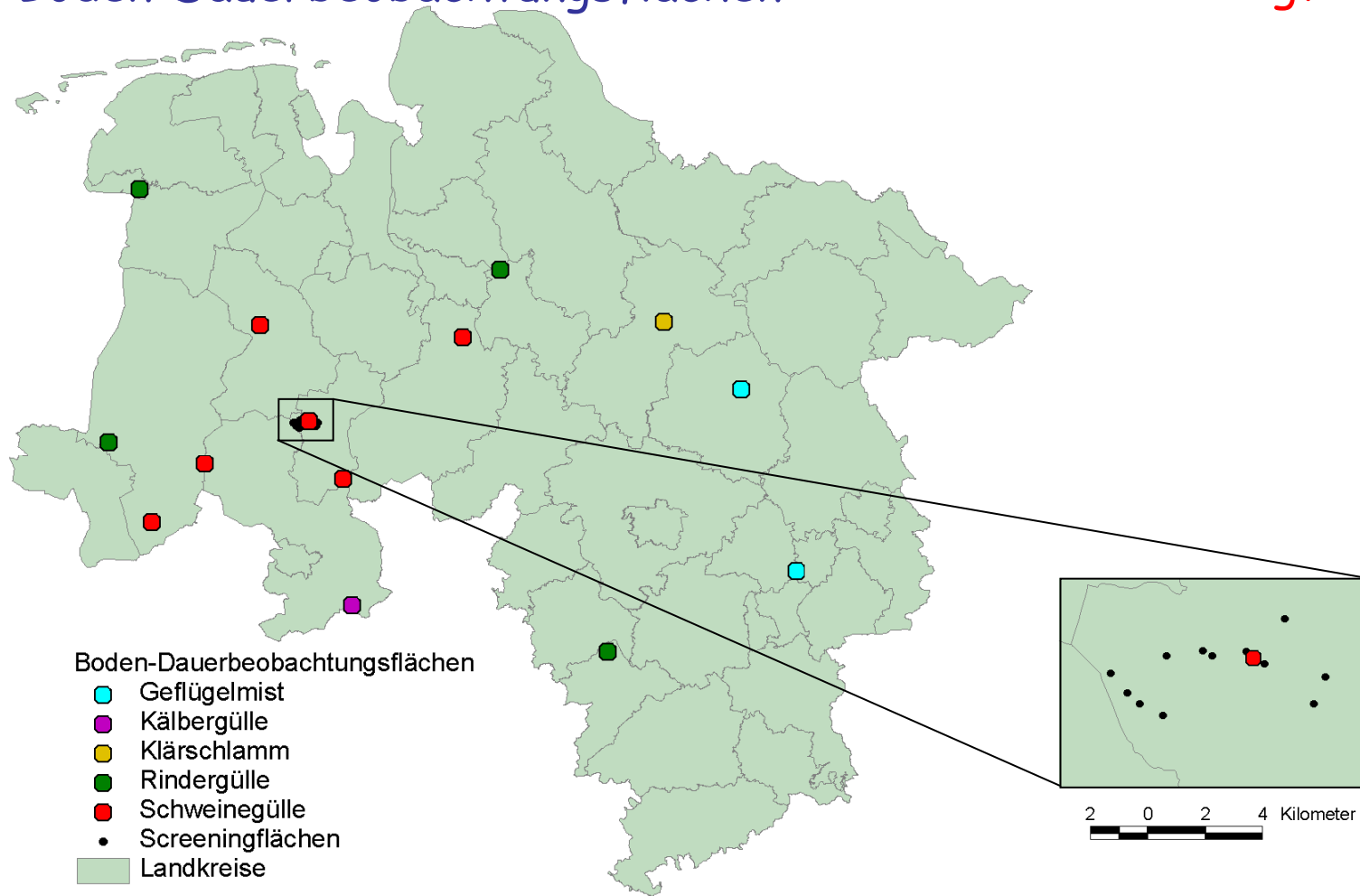
- Nachweis und Quantifizierung

Säulengradient mit Acetonitril bzw. Methanol
LC-MS-MS (LCQ Ion-Trap)
Bestätigung der Befunde mit 3 MS-MS-Fragmenten



Erstes Bodenscreening in Niedersachsen (2000/2001)

Boden-Dauerbeobachtungsflächen und weitere Screeningflächen



Landesamt für
Bergbau, Energie
und Geologie

Ergebnisse: Gehalte in Böden

- Rindergülle gedüngt: Kein Nachweis
- Geflügelmist oder Klärschlamm gedüngt: Kein Nachweis
- **Schweinegülle gedüngt:**

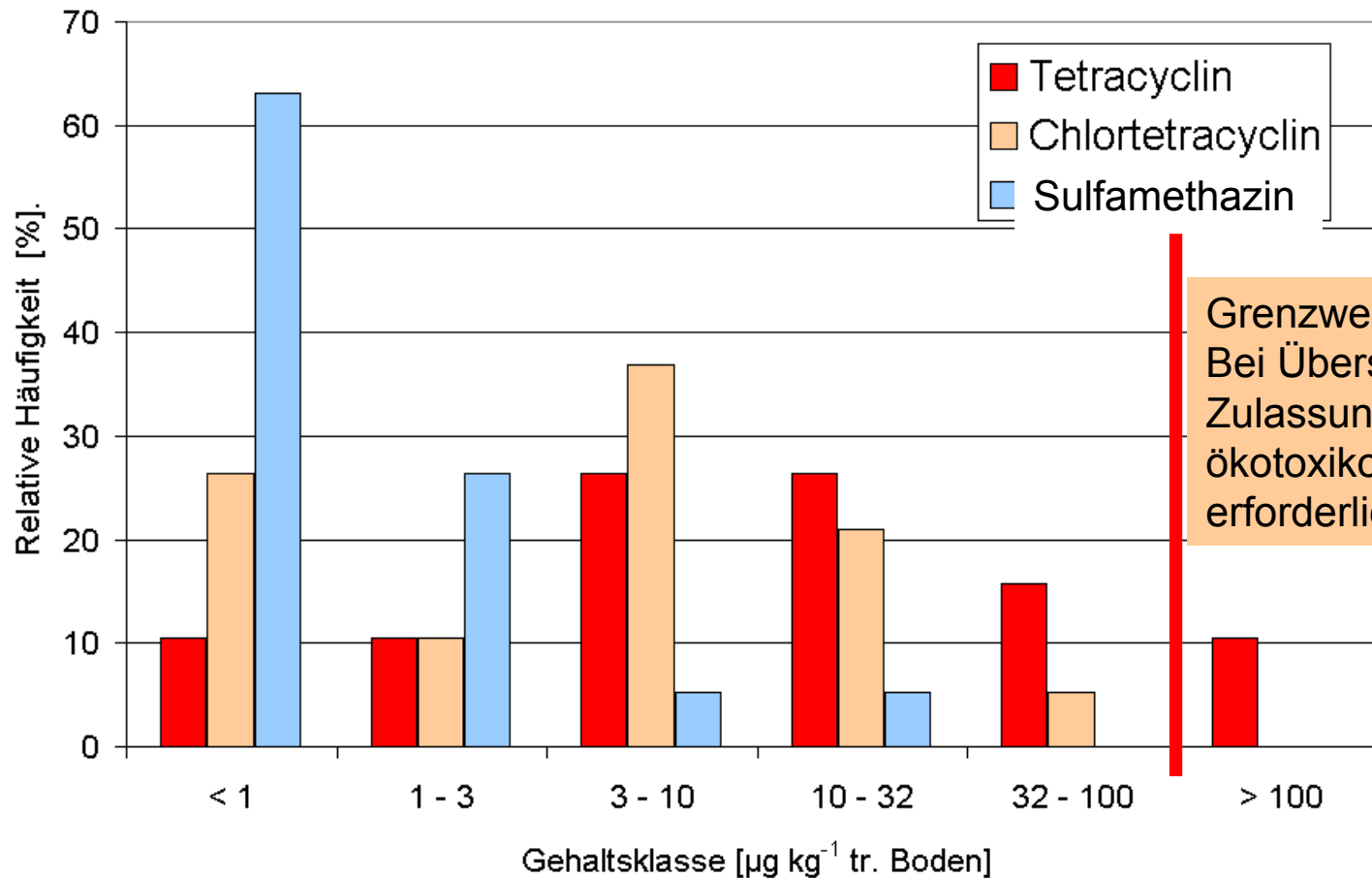
Nachweis in allen 19 Flächen aus der Boden-Dauerbeobachtung und aus dem Flächenscreening.



Landesamt für
Bergbau, Energie
und Geologie

Gehalte in Böden, mit Schweinegülle gedüngt

(19 von 28 untersuchten Standorten)

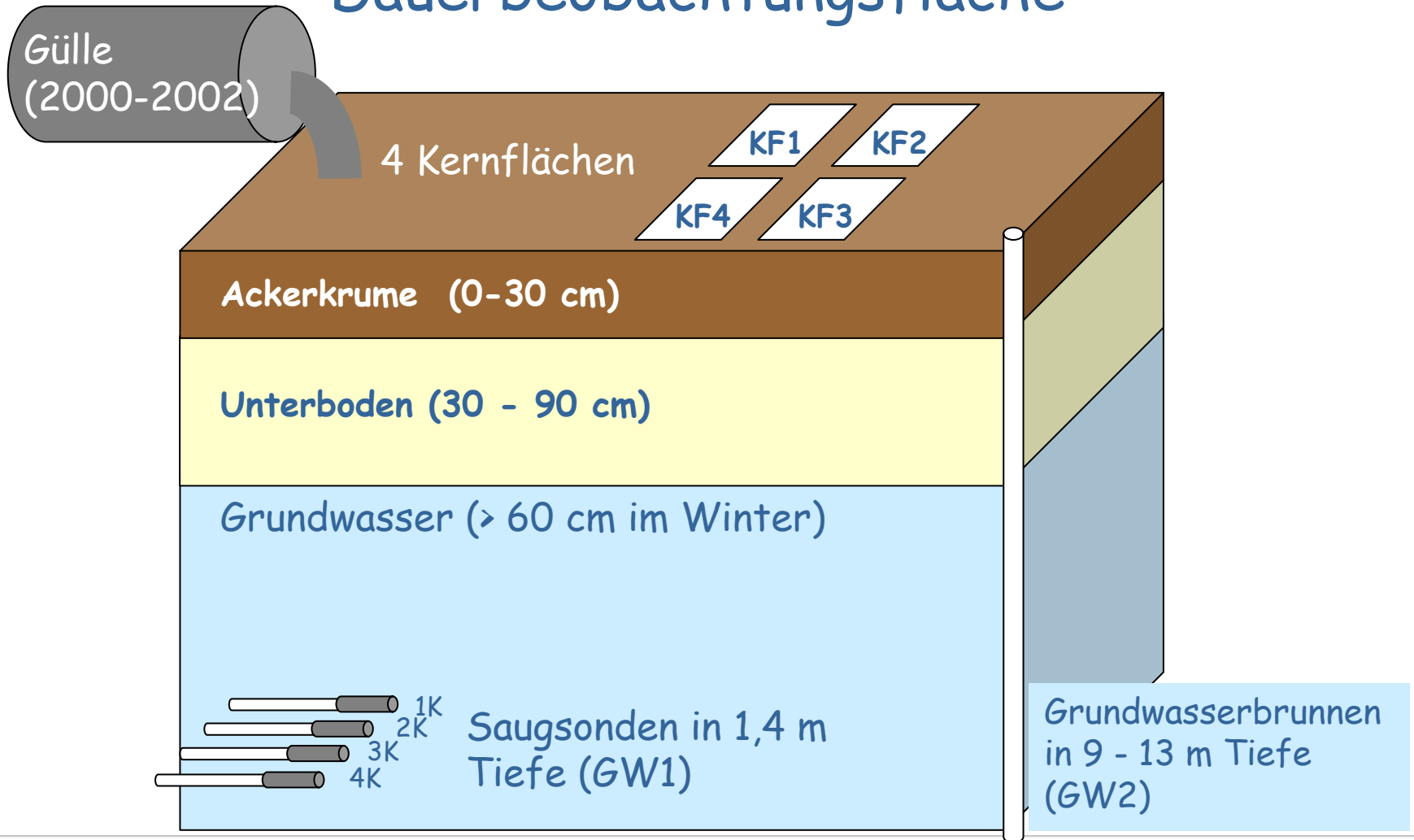


Kein Oxytetracyclin, Sulfadiazin, Sulfathiazol, Sulfamerazin,
Sulfamethoxyypyridazin, Sulfamethoxazol, Sulfadimethoxin, Tylosin

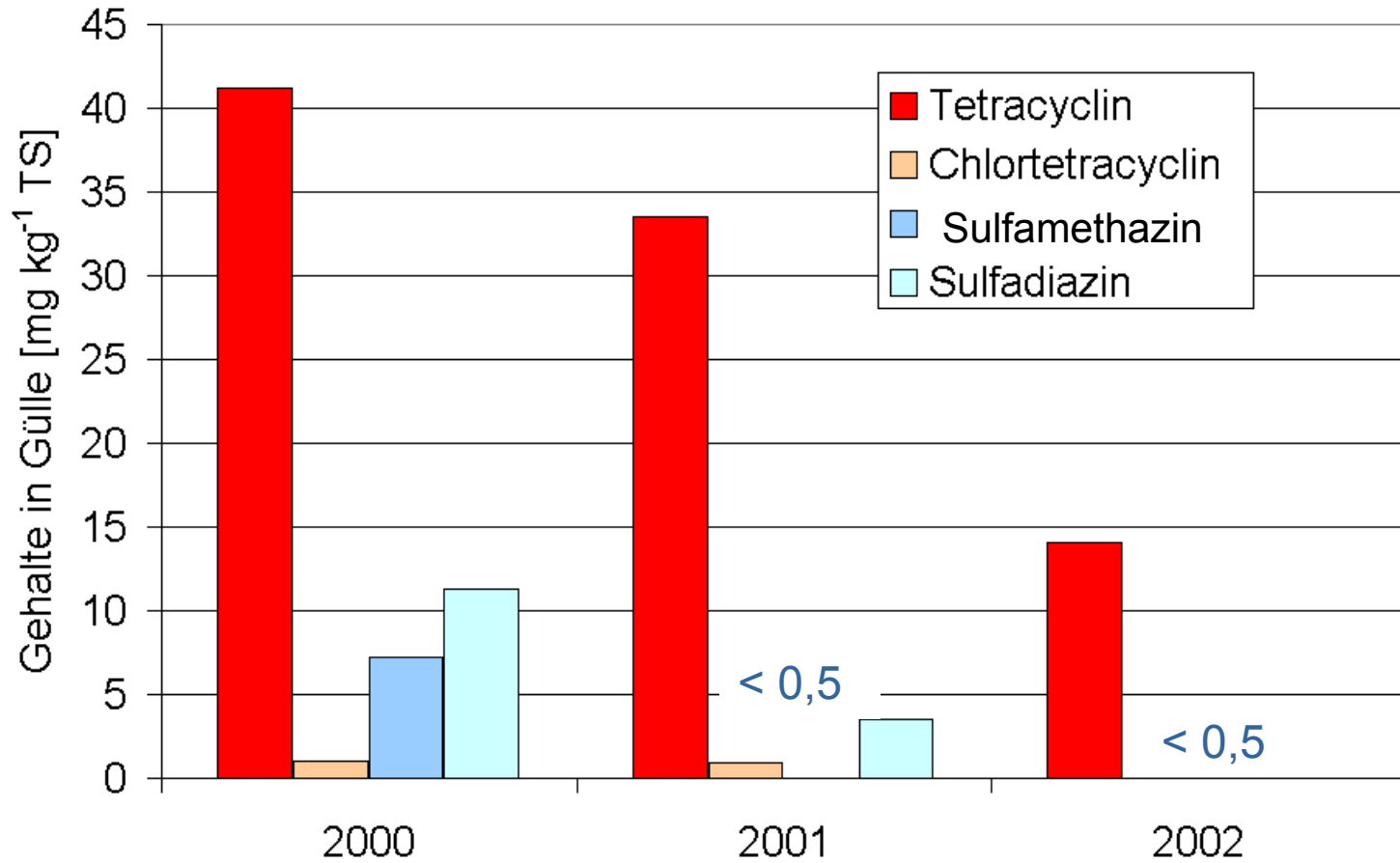
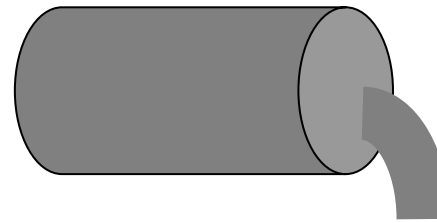


Landesamt für
Bergbau, Energie
und Geologie

Langzeituntersuchungen auf einer Boden-Dauerbeobachtungsfläche



Gehalte in Gülle

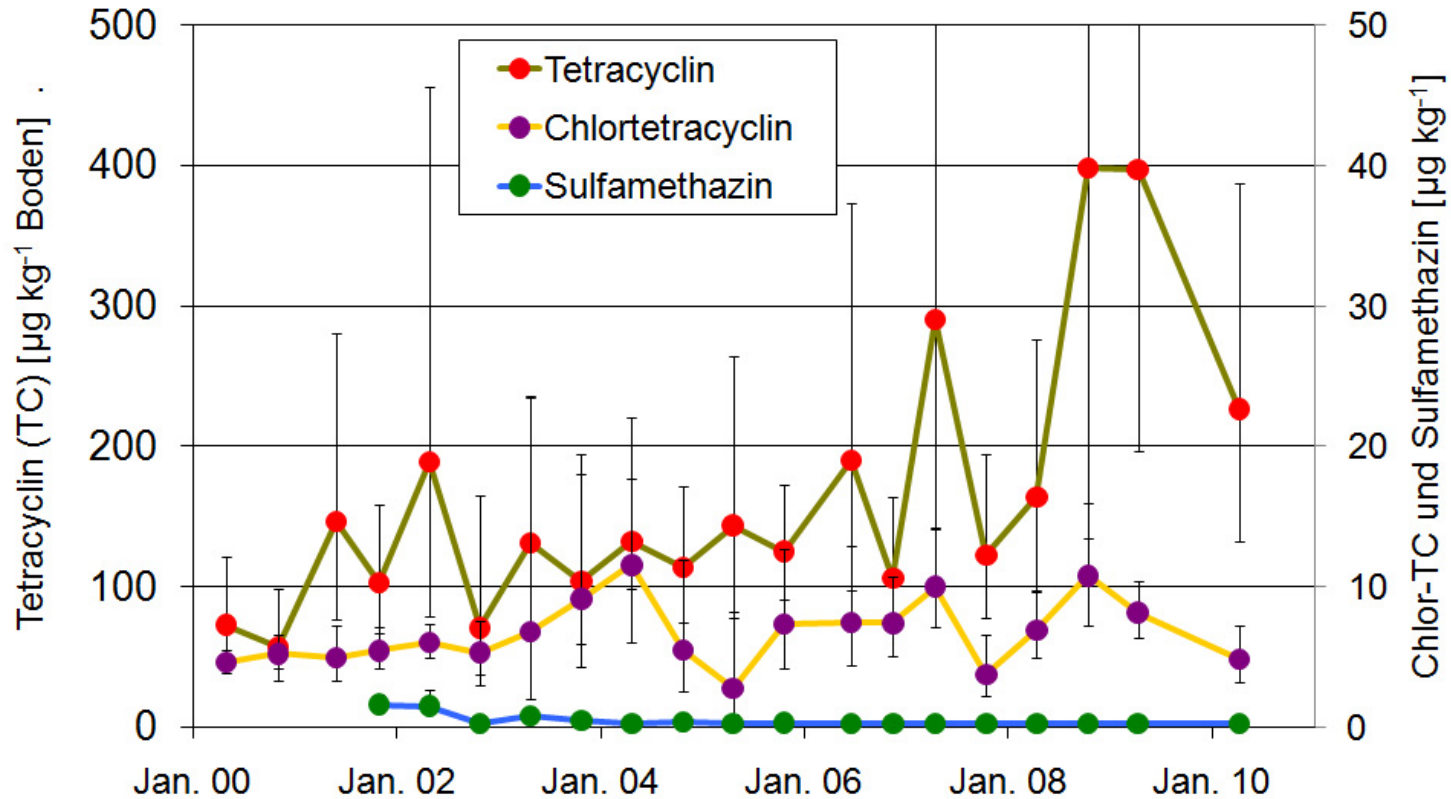


Landesamt für
Bergbau, Energie
und Geologie

Gehalte im Oberboden

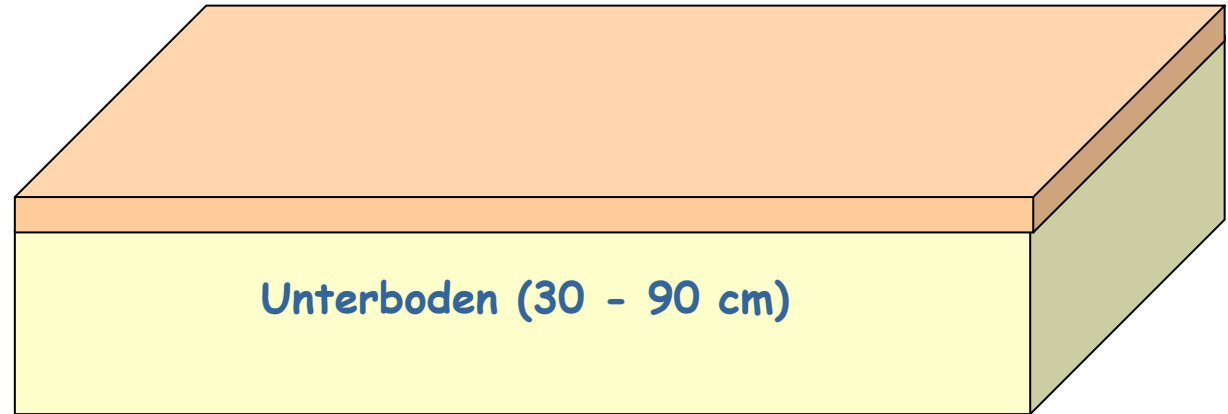
4 Kernflächen

Ackerkrume (0-10 / 10-20 / 20-30 cm)



Landesamt für
Bergbau, Energie
und Geologie

Gehalte im Unterboden



[$\mu\text{g kg}^{-1}$ tr. Boden]	Tetra- cyclin	Chlor- tetracyclin	Sulfa- methazin	Sulfa- diazin
30 - 40 cm	< 1 bis 33	< 1 bis 2,2	< 1	< 1
40 - 90 cm	< 1	< 1	< 1	< 1



Landesamt für
Bergbau, Energie
und Geologie

Gehalte im tieferen Grundwasser (GW2)

Kein Nachweis von
Tetracyclinen oder
Sulfonamiden (Nachweisgrenze
 $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$)

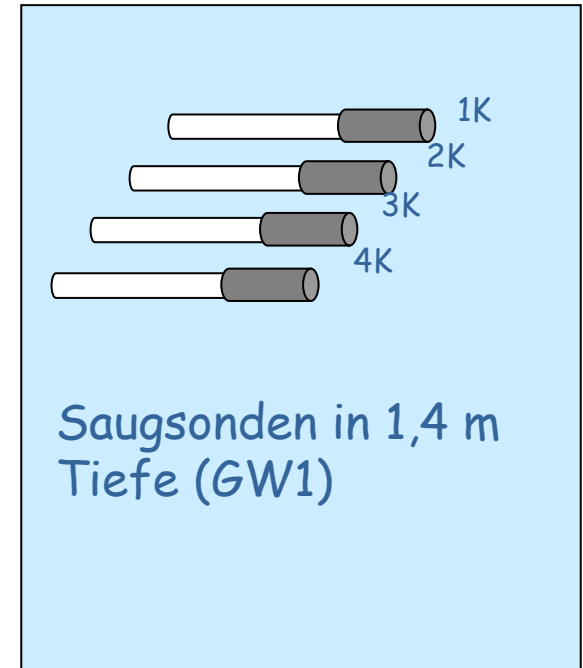
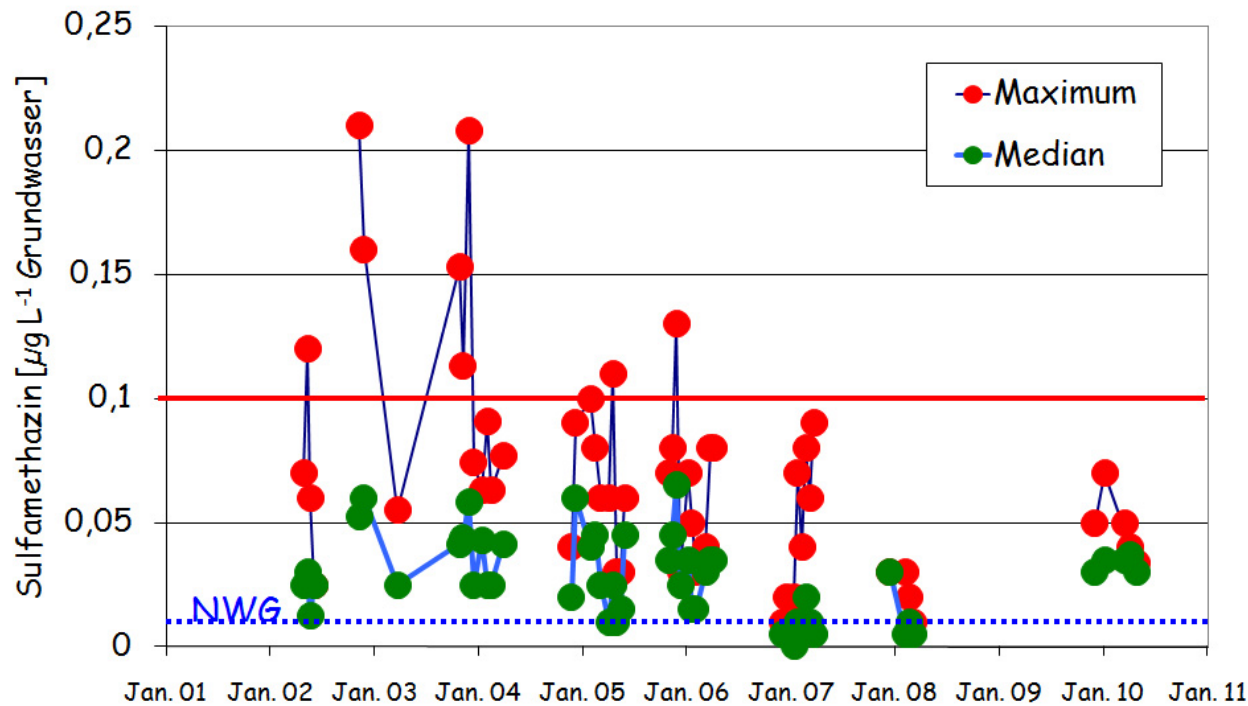


Grundwasserbrunnen
in 9 - 13 m Tiefe
(GW2)



Landesamt für
Bergbau, Energie
und Geologie

Gehalte im oberflächennahen Grundwasser (GW1)



0,1 µg/L: Schwellenwert für PSM und Biozide nach Grundwasser-VO (2010)



Landesamt für
Bergbau, Energie
und Geologie

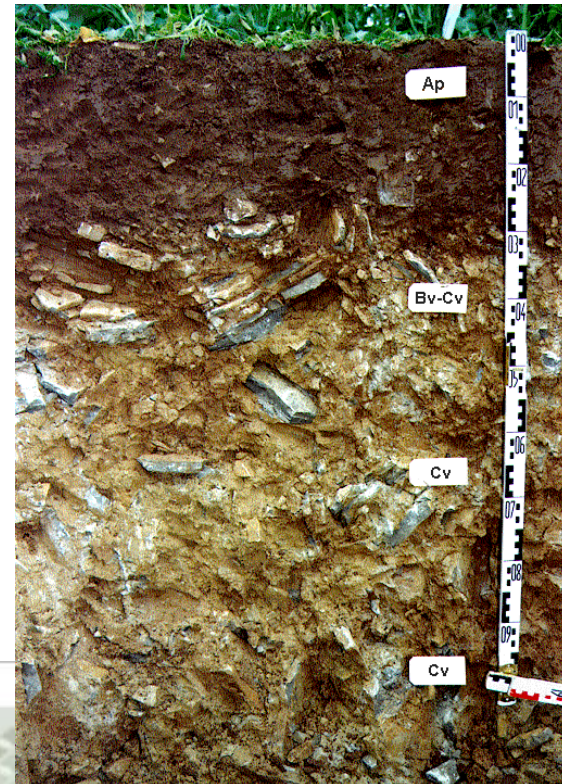
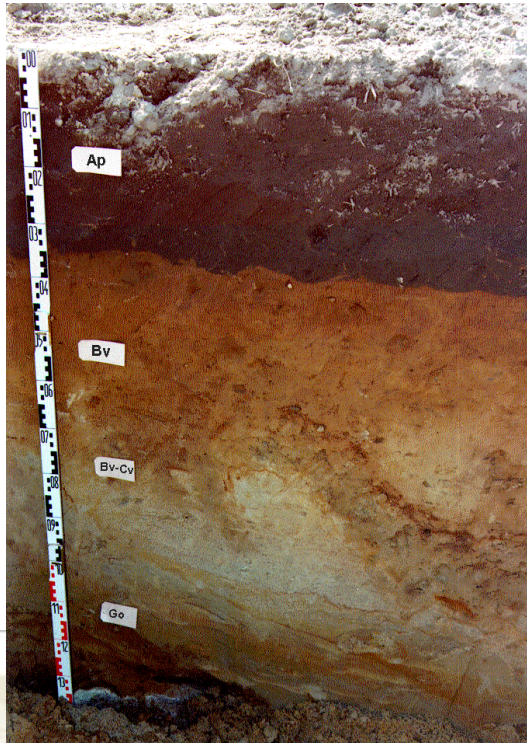
Lysimeterversuch: Standorte

Sandboden
(sandige Braunerde):

geringe Feldkapazität

Tonboden:
(Braunerde-Rendzina)

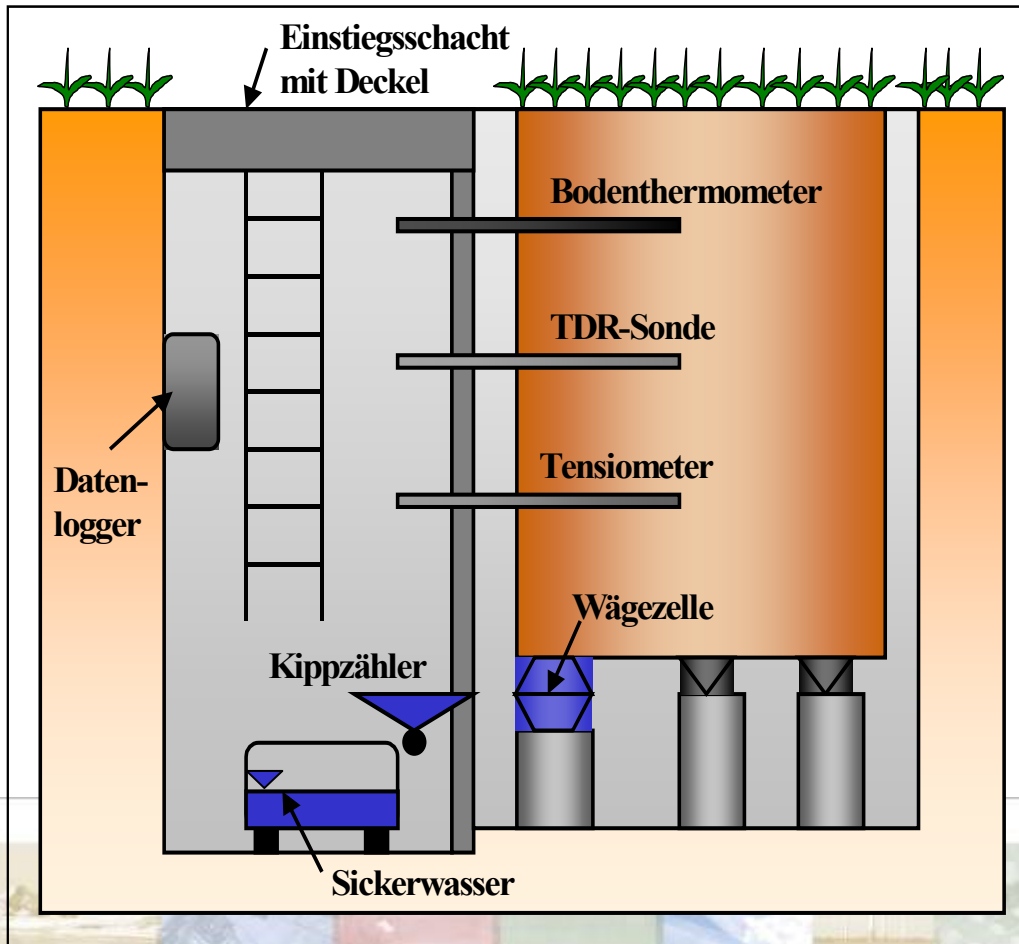
Schrumpfrisse
flachgründig über Festgestein



desamt für
ggbau, Energie
und Geologie

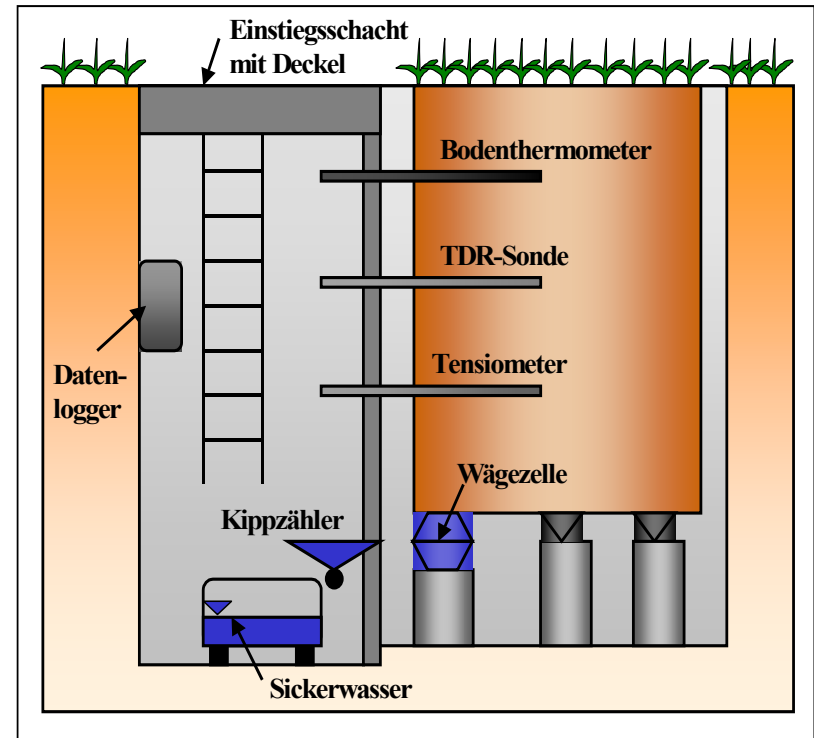
Großlysimeter

- 2 Lys./Standort
- Fläche 1 m², 2 m tief (1 m in Jühnde)
- wägbar
- vollständige Gewinnung des Abflusses



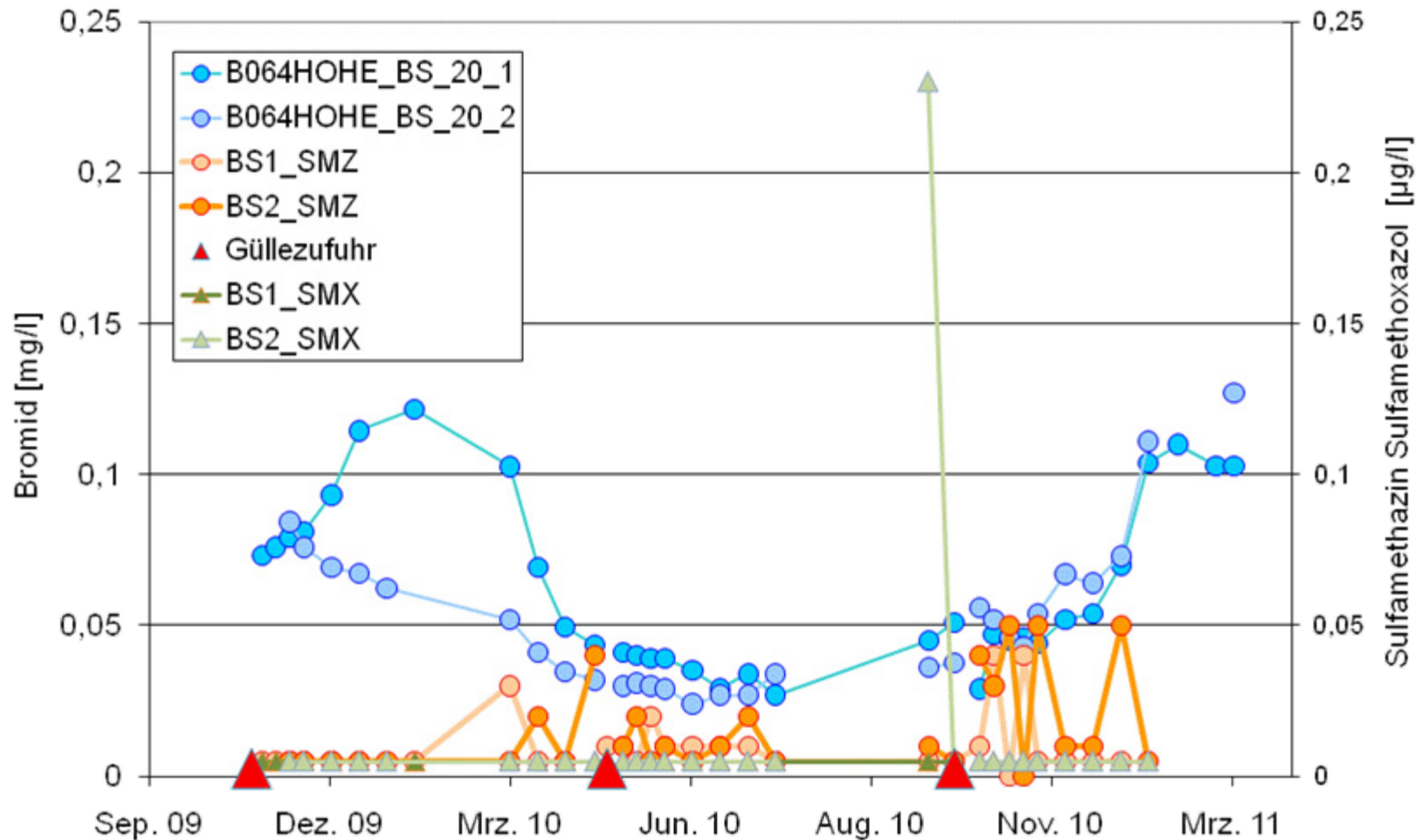
Methodik

- 5 m³/ha dotierte Schweinegülle
- Bromid (Tracer, KBr)
11 Sulfonamide (20 mg/L)
- Einarbeitung analog zu Maßnahmen des Landwirts
 - Sulfadiazin (SDZ, 250 g/mol)
 - Sulfamerazin (SMR, 264)
 - Sulfamethazin (SMZ, 278)
 - Sulfamethoxyipyridazin (SMDP, 280)
 - Sulfadimethoxin (SDM, 310)
 - Sulfamethoxazol (SMX, 253)
 - Sulfathiazol (STZ, 255)
 - Trimethoprim (TMP, 290)
 - Sulfachloropyridazin (SCY, 284,7)
 - Sulfapyridin (SPY, 249,3)
 - Sulfaguadinin (SGU, 214)



Sandboden: Gehalte im Sickerwasser

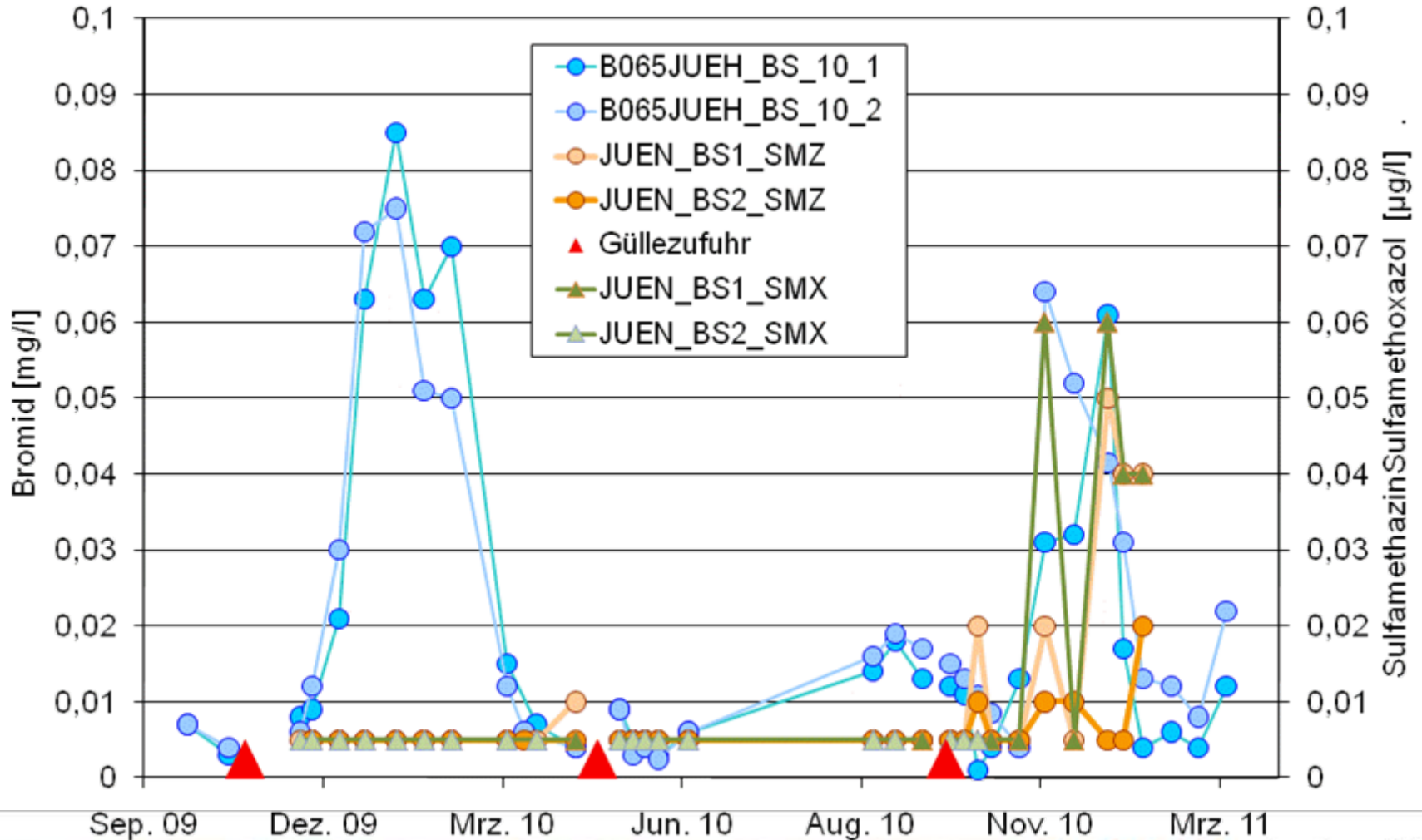
Bromid, Sulfamethazin (SMZ) und Sulfamethoxazol (SMX)



Landesamt für
Bergbau, Energie
und Geologie

Festgesteinsboden: Gehalte im Sickerwasser

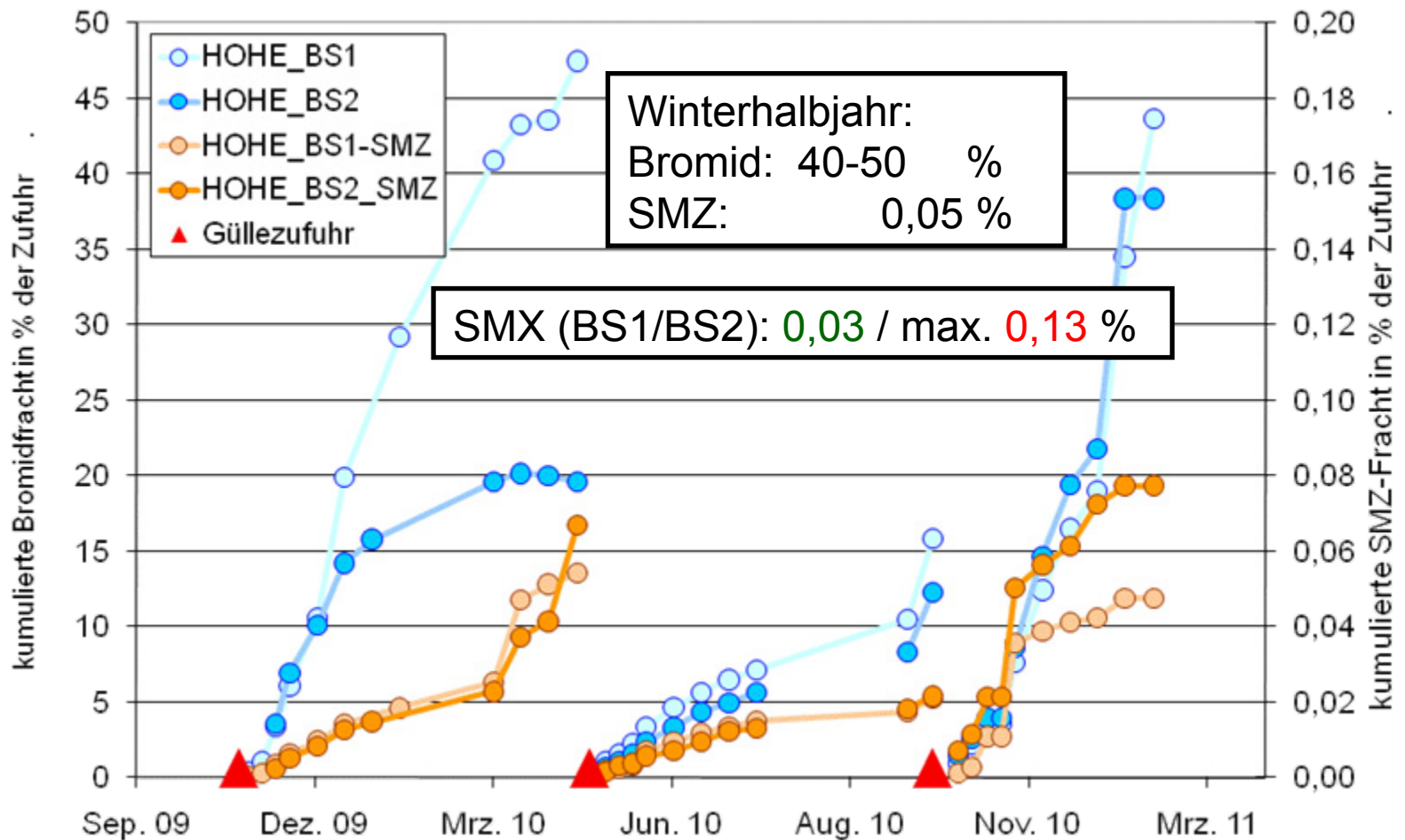
Bromid, Sulfamethazin (SMZ) und Sulfamethoxazol (SMX)



Landesamt für
Bergbau, Energie
und Geologie

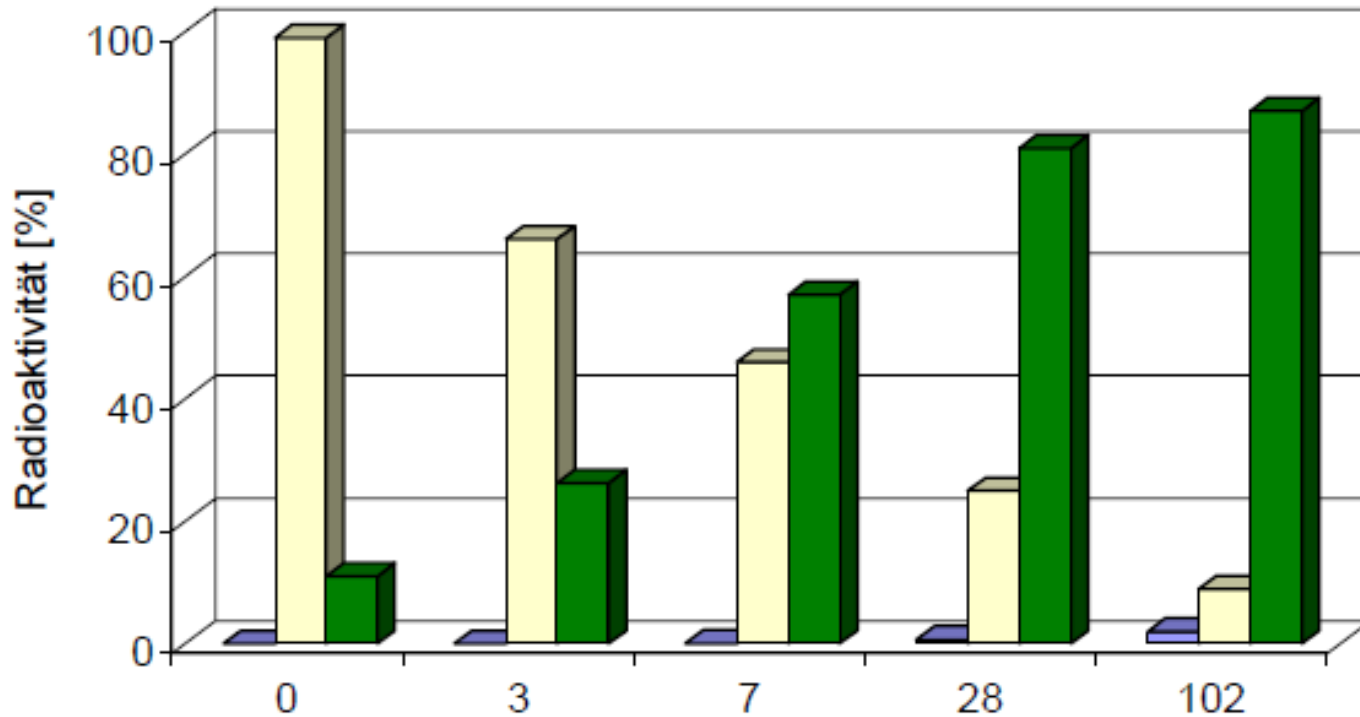
Sandboden: kumulierte Frachten (% der Zufuhr)

Bromid, Sulfamethazin (SMZ) und Sulfamethoxazol (SMX)



Landesamt für
Bergbau, Energie
und Geologie

Bildung nicht-extrahierbarer Rückstände z.B. Sulfadiazin



Tage nach Applikation

■ MIN
 ■ ER
 ■ NER

Extraktion mit Ethylacetat

MIN: Abbau zu CO₂

ER: extrahierbare Rückstände,

NER nicht extrahierbare Rückstände,

Mikrobieller Abbau von ¹⁴C-Sulfadiazin nach Standard-Applikation in schluffigem Sand (NW)

Kreuzig et al. 2007



Landesamt für
Bergbau, Energie
und Geologie

Zusammenfassung

- ▶ Tetracycline und Sulfonamide werden vor allem in der Schweinehaltung relativ häufig eingesetzt und finden sich in Schweinegülle wieder.
- ▶ Sie kommen im Oberboden von Schweinegülle gedüngten Flächen relativ häufig vor, eine Verlagerung in den Unterboden findet nicht statt.
Werte bei TC bis $> 500 \mu\text{g}/\text{kg}$ Boden ($0,5 \text{ mg}/\text{kg}$)
- ▶ Tetracycline werden stark sorbiert und nicht (kaum) ausgewaschen.
- ▶ Beim Tetracyclin wird auf einem Standort eine Akkumulation im Boden über 10 Jahre beobachtet.



Zusammenfassung (2)

- ▶ Die Sulfonamide Sulfadiazin und Sulfamethazin findet man relativ häufig in der Gülle,
- ▶ Im Boden und im Sickerwasser ist fast ausschließlich Sulfamethazin, Sulfadiazin dagegen kaum nachzuweisen
- ▶ In einem Lysimeterversuch mit 11 ausgebrachten Sulfonamiden wird allein eine gewisse Auswaschung von Sulfamethazin und Sulfamethoxazol (in geringerem Maße) beobachtet, wobei die Frachten bei ca. 0,1 % der Zufuhr liegen.
- ▶ Im Sickerwasser kann Sulfamethazin in Konzentrationen $> 0,1 \mu\text{g/L}$ auftreten



Offene Fragen

- ▶ Remobilisierung gebundener Rückstände
- ▶ Aufnahme durch die Pflanze?
- ▶ Einsatz von Cu- und Zn-haltigen Präparaten in der Tierhaltung
- ▶ Tierarzneimittel in der Geflügelhaltung



Landesamt für
Bergbau, Energie
und Geologie

Danksagung

Prof. Dr. Gerd Hamscher und seinem Team
für die gute Zusammenarbeit seit 1998

Kollegen vom LBEG und externe Probennehmer
für Probenmanagement und Wasseranalytik

DBU, Land Niedersachsen
für die Bereitstellung von Finanzmitteln

**Und Ihnen für Ihre
Aufmerksamkeit!**



Landesamt für
Bergbau, Energie
und Geologie