

Tagungsbeitrag zu:

Jahrestagung der DBG, Kommission VI

Titel der Tagung:

Horizonte des Bodens

Veranstalter: DBG

Termin und Ort der Tagung: 02. bis 07. September 2017, Göttingen

Berichte der DBG (nicht begutachtete online Publikation): <http://dbges.de>

Antibiotikarückstände aus der Veterinärmedizin in Wirtschaftsdünger-, Bodenmaterial- und Sickerwasserproben in Schleswig-Holstein

Filipinski, M.¹, Gieske, M¹, Cordsen, E.¹

Zusammenfassung

Die Untersuchungen zeigen erwartungsgemäß, dass in allen untersuchten Wirtschaftsdüngern Gehalte an Antibiotika nachgewiesen wurden. In Schweinegülle bzw. Gärresten mit Anteilen an Schweinegülle im Substrat wurden in der Regel mehr Wirkstoffe und häufig auch höhere Gehalte nachgewiesen, was vergleichbar mit den Ergebnissen der Untersuchungen in Niedersachsen und Nordrhein-Westfalen ist. Im Vergleich mit den vorgenannten Untersuchungen weisen die Wirtschaftsdünger aus Schleswig-Holstein jedoch deutlich niedrigere Gehalte auf.

Im Boden wurden bis auf einen Fall nur Wirkstoffe aus der Gruppe der als relativ immobil eingestuften Tetracycline nachgewiesen. Die Gehalte sind vergleichbar mit denen der Untersuchungen in Niedersachsen und Nordrhein-Westfalen,

¹Dr. Marek Filipinski, Matthias Gieske, Dr. Eckhard Cordsen, Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume des Landes Schleswig-Holstein, Hamburger Chaussee 25, 24220 Flintbek
Kontakt: Marek.Filipinski@llur.landsh.de

wobei insbesondere bei den Untersuchungen in Niedersachsen höhere Maximalwerte ermittelt wurden. Im Sickerwasser wurde nur an einem Standort Lincomycin mit stark schwankenden Gehalten festgestellt.

Schlüsselworte: Antibiotikarückstände, Wirtschaftsdünger, Boden, Sickerwasser

Einleitung

In der intensiven Tierhaltung werden große Mengen an Tierarzneimitteln wie z. B. Antibiotika eingesetzt. Die Abgabemenge von Antibiotika sinkt von 2011 zu 2015 um mehr als 50 % (Abgabemenge 2015: 805 t). Der mengenmäßig geringe Anteil der für die Therapie beim Menschen bedeutsamen Reserveantibiotika in der Tiermedizin ist im Vergleich zu 2011 jedoch gestiegen. Negative Einflüsse auf Bodenbiozöten, Grundwasser und angebaute Nahrungsmittel und damit auf den Menschen sind zu besorgen.

Material und Methoden

Aufgrund der detaillierten Kenntnisse zu den Standortverhältnissen, der Ergebnisse der langjährigen Untersuchungen und der Angaben zu Art und Menge der eingesetzten Gülle und Gärreste wurden die Untersuchungen auf sieben Standorten der Boden-Dauerbeobachtung Schleswig-Holstein, davon drei Standorte der Intensiv-Boden-Dauerbeobachtung mit Sickerwassergewinnungsanlagen, durchgeführt. Um dem Screeningcharakter gerecht zu werden, wurden darüber hinaus 10 weitere Standorte mit regelmäßiger Ausbringung von Schweine- und Rindergülle sowie Gärresten aus Anlagen mit anteiligem Güllesubstrat in die Untersuchungen einbezogen.

Die Lage der 18 Untersuchungsstandorte ist der Karte zu entnehmen.

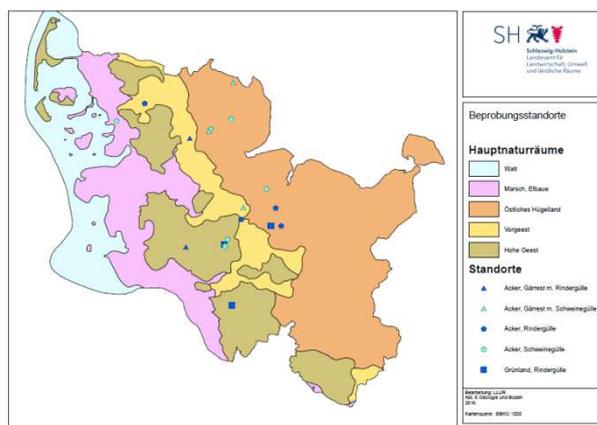


Abb. 1: Lage der 18 Untersuchungsstandorte

Die im Frühjahr 2016 entnommenen 18 **Wirtschaftsdüngerproben** stammen aus der jeweils ersten Charge der nach Ablauf der Sperrfrist gemäß Düngeverordnung am 31. Januar des Jahres zur Ausbringung vorgesehenen Wirtschaftsdünger. Die Entnahme der Wirtschaftsdüngerproben wurde nach einheitlichen Verfahren jeweils nach dem Aufrühren und Homogenisieren der Wirtschaftsdünger durchgeführt.

Die Zusammensetzung der Wirtschaftsdünger verteilt sich wie folgt:

- 6 Proben Schweinegülle
- 7 Proben Rindergülle
- 3 Gärrestproben mit Anteilen an Schweinegülle
- 2 Gärrestproben mit Anteilen an Rindergülle

Im Ablauf von ca. 4 – 6 Wochen nach der Beprobung und Applikation der Wirtschaftsdünger erfolgte die Entnahme von **Bodenmaterialproben** als Mischprobe auf den beaufschlagten Flächen nach den Verfahren des Bodenbelastungskatasters Schleswig-Holstein (LLUR 2011) mit den Entnahmetiefen 0 – 30 cm unter Acker- und 0 – 5 cm unter Grünlandnutzung. Die an den Un-

tersuchungsstandorten vorliegenden Bodentypen können Tabelle 1 entnommen werden.

Tab. 1: Bodentypen der Untersuchungsstandorte

Bodentyp	Bodenart des Oberbodens	Anzahl
Terrestrische Böden		
Braunerde	fSms-Sl4	8
Podsol	mSfs-Su2	3
Kolluvisol	Sl4-Ls3	2
Parabraunerde	Sl4	1
Pseudogley	Sl3	1
Semiterrestrische Böden u. Moor		
Gley	Sl2	1
Kalkmarsch	Lu	1
Erdniedermoor	St2	1

mSfs – feinsandiger Mittelsand fSms – mittelsandiger Feinsand Su2 – schwach schluffiger Sand St2 – schwach toniger Sand Sl2 – schwach lehmiger Sand Sl3 – lehmiger Sand Sl4 – stark lehmiger Sand Ls3 – sandiger Lehm Lu – schluffiger Lehm

Bei allen der 15 untersuchten Acker- und drei Grünlandflächen handelt es sich um Standorte, auf denen langjährig Wirtschaftsdünger ausgebracht wurden und werden. Die Eigenschaften der untersuchten Böden können Tab. 2 entnommen werden.

Tab. 2: Eigenschaften der untersuchten Böden

		Corg	C/N	pH-Wert*	T	U	S
		%			%		
A=15	Min.	0,8	9	4,5	4	6	23
	Max.	3,5	18	7,2	23	54	90
G=3	Min.	3,4	11	4,8	7	10	65
	Max.	7,9	16	5,6	11	27	83

A – Acker G – Grünland T – Ton U – Schluff S – Sand *0,01 m CaCl₂-Suspension

An drei Standorten der Intensiv-Boden-Dauerbeobachtung wurden darüber hin-

aus **Sickerwasserproben** aus der Zeit vor der Beaufschlagung mit Wirtschaftsdüngern sowie zu unterschiedlichen Zeitpunkten danach entnommen und auf ihre Gehalte an Antibiotika untersucht.

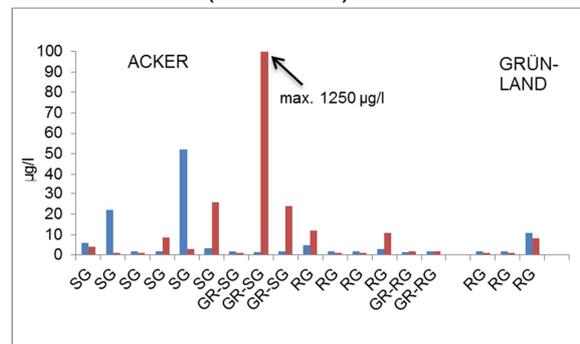
Das **Kenngrößenspektrum** umfasst 23 Wirkstoffe und Abbauprodukte aus den nachfolgenden Gruppen von Antibiotika, deren Gehalte in allen Proben bestimmt wurden:

- Tetracycline
- Sulfonamide
- Makrolide
- Lincosamide
- Fluorchinolone

Ergebnisse

In allen **Wirtschaftsdüngerproben** wurden Antibiotika nachgewiesen. So lagen bei Wirkstoffen aus der Gruppe der Tetracycline 22 Befunde oberhalb der Bestimmungsgrenzen, der Sulfonamide 6 Befunde oberhalb der Bestimmungsgrenzen und der Makrolide sowie der Lincosamide jeweils 4 Befunde oberhalb der Bestimmungsgrenzen. Fluorchinolone wurden in den Wirtschaftsdüngern nicht nachgewiesen. Die höchsten Werte für einzelne Wirkstoffe wurden fünfmal in Schweinegülle und viermal in Rindergüllen ermittelt. Die Gehalte der am häufigsten nachgewiesenen Wirkstoffe aus der Gruppe der Tetracycline liegen in Schweinegülle bzw. Gärresten mit Anteilen an Schweinegülle im Substrat in der Regel höher als in Rindergüllen bzw. Gärresten mit Anteilen aus Rindergülle im Substrat. Im Vergleich zu Untersuchungen in Niedersachsen und Nordrhein-Westfalen weisen die untersuchten Wirtschaftsdünger in Schleswig-Holstein deutlich niedrigere Gehalte auf (Höper 2015 und Ratsak et al. 2013). Die Gehalte an Tet-

racyclinen liegen bei den Untersuchungen in Schleswig-Holstein bis auf einen Gärrest mit Anteilen an Schweinegülle im Substrat unterhalb von 100 µg/l Frischmasse (s. Abb. 2).



GR – Gärrest SG – Schweinegülle RG – Rindergülle
Bestimmungsgrenze 1 µg/l

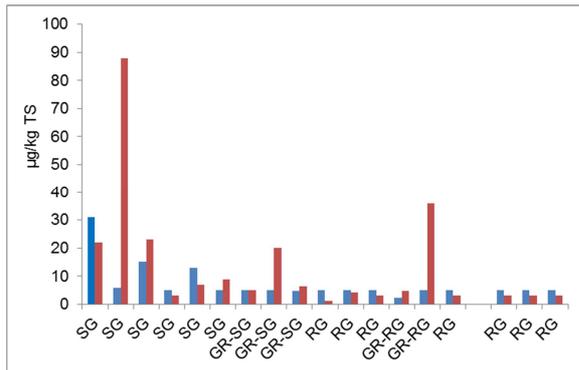
Abb. 2: Gehalte an Chlortetracyclin+epi-Chlortetracyclin (blau) und an Tetracyclin+epi-Tetracyclin (rot) in Wirtschaftsdüngern in µg/l Frischmasse

Aus Abb. 2 geht hervor, dass Rindergülle bzw. Gärreste mit Anteilen an Rindergülle im Substrat in der Regel geringere Gehalte an Tetracyclinen aufweist als Schweinegülle bzw. Gärreste mit Anteilen an Schweinegülle im Substrat.

Der Median für Tetracycline von Schweinegülle aus Niedersachsen liegt zwischen 4 mg/l Frischgülle und knapp 8 mg/l Frischgülle und damit deutlich höher. Selbst der Maximalwert von Tetracyclin in Höhe von 1,25 mg/l Frischmasse liegt deutlich unter dem Median der Untersuchungen aus Niedersachsen. Im Maximum wurden bei den Untersuchungen in Niedersachsen Gehalte von 200 mg/l Frischgülle bis 300 mg/l Frischmasse ermittelt. Ähnlich verhält es sich beim Vergleich mit den Untersuchungen von Güllen und Gärresten aus Nordrhein-Westfalen.

In **Bodenmaterialproben** werden die im Boden als relativ immobil eingestuft Tetracycline am häufigsten nachgewie-

sen. Tetracycline wurden in elf untersuchten Bodenmaterialproben mit Gehalten bis maximal 88 µg/kg Trockensubstanz (TS) nachgewiesen, wobei es sich überwiegend um Standorte handelt, die mit Schweinegülle bzw. Gärresten mit Anteilen an Schweinegülle im Substrat beaufschlagt wurden (s. Abb. 3).



GR – Gärrest SG – Schweinegülle RG – Rindergülle
Bestimmungsgrenze 3 bzw. 5 µg/kg TS

Abb. 3: Gehalte an Chlortetracyclin+epi-Chlortetracyclin (blau) und an Tetracyclin+epi-Tetracyclin (rot) im Boden

Zum Teil wurden auch in den auf diesen Flächen aufgebrauchten Wirtschaftsdüngern höhere Gehalte an Tetracyclinen ermittelt. In sechs von neun mit Rindergülle bzw. Gärresten mit Anteilen an Rindergülle im Substrat beaufschlagten Flächen lagen alle Gehalte im Boden unterhalb der Bestimmungsgrenzen.

Die Gehalte an Tetracyclinen im Boden liegen im Bereich der Werte, die bei Untersuchungen in Niedersachsen und Nordrhein-Westfalen ermittelt worden sind, wobei die Maximalwerte der in Niedersachsen ermittelten Gehalte für Tetracycline deutlich höher sind.

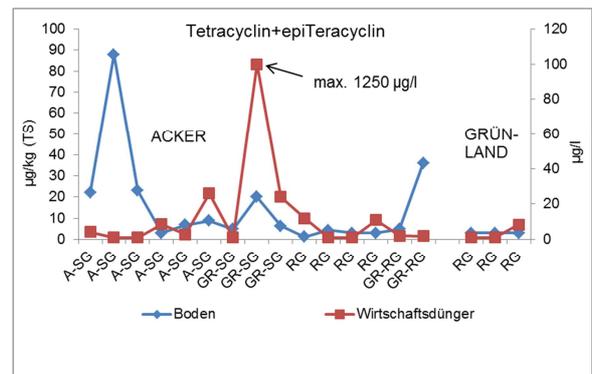
Der Triggerwert der European Medicines Agency (EMA 1996) in Höhe von 100 µg/kg TS, bei dessen Überschreitung in Zulassungsverfahren für neue

Medikamente ökotoxikologische Tests erforderlich werden, wird in Schleswig-Holstein an keinem der untersuchten Böden überschritten. Bei den Untersuchungen in Niedersachsen wurde dieser Wert in 2 Bodenmaterialproben überschritten.

Antibiotika aus der Gruppe der als relativ mobil eingestuft Sulfonamide wurden nur in einem Fall mit einem Wert knapp oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen.

Die Gehalte der als Tracer für Einträge von Antibiotika aus der Humanmedizin untersuchten Stoffe Coffein und Carbamazepin lagen in allen Proben unterhalb der Bestimmungsgrenzen.

Eine positive Korrelation zwischen hohen Konzentrationen an Tierarzneimitteln in Wirtschaftsdüngern und in den dazu beaufschlagten Böden war teilweise erkennbar, wie am Beispiel von Tetracyclin+epi-Tetracyclin in Abbildung 4 zu sehen ist.



GR – Gärrest SG – Schweinegülle RG – Rindergülle

Abb. 4: Gehalte an Tetracyclin+epi-Tetracyclin im Boden (blau) und in Wirtschaftsdüngern (rot)

Es ist zu bedenken, dass auf diesen Flächen auch in den Jahren davor Wirtschaftsdünger ausgebracht wurden, deren Gehalte an Tierarzneimittelrückständen unbekannt sind.

In den untersuchten **Sickerwasserproben** wurde nur das Antibiotikum Lincomycin im Sickerwasser der Kalkmarsch mit stark schwankenden Gehalten zwischen 11 ng/l und 22 ng/l nachgewiesen. Im dazugehörigen Wirtschaftsdünger wurde Lincomycin mit einem Gehalt von 76 µg/l Frischmasse ebenfalls nachgewiesen. Beim Vergleich der Gehalte im Sickerwasser sowie im Wirtschaftsdünger sind die im Sickerwasser um den Faktor 1000 niedrigeren Konzentrationsangaben zu beachten (ng/l zu µg/l). Im Boden der BDF 06 wurde Lincomycin jedoch nur qualitativ nachgewiesen („Gehalt“ zwischen Bestimmungs- und Nachweisgrenze). Es ist davon auszugehen, dass ein Großteil der in den Boden eingetragenen Antibiotika im Boden abgebaut wird. Ein weiterer Faktor ist gegebenenfalls die Bildung nicht extrahierbarer Rückstände.

Im Sickerwasser eines Gley-Podsols wurden die Tracer Carbamazepin und Coffein nachgewiesen. Im Boden und im Wirtschaftsdünger lagen die Gehalte jedoch unterhalb der Bestimmungsgrenzen. Nach Auskunft des Untersuchungslabors wird Coffein mittlerweile auch in Labormaterialien und Lösungsmitteln nachgewiesen, sodass seine Verwendung als Tracer für Einträge aus der Humanmedizin nicht oder nur noch eingeschränkt möglich ist. Carbamazepin ist möglicherweise über Klärschlämme eingetragen worden. Informationen zu einer Aufbringung von Klärschlamm auf den Gley-Podsol liegen hier jedoch nicht vor.

Ausblick

Langzeituntersuchungen aus Niedersachsen zeigen, dass sich der extrahierbare Anteil an Antibiotika im Boden im Jahresverlauf ändert. Bei den unter-

suchten Tetracyclinen ging der extrahierbare Anteil zwischen Mai und November um ca. 30 % zurück. Zur Absicherung der erzielten Ergebnisse werden die Untersuchungen in 2017 im System Boden – Gewässer/Grundwasser fortgeführt. Die Untersuchungen erfolgen auf drei Intensiv-Boden-Dauerbeobachtungsflächen (Kalkmarsch, Gley-Podsol und Braunerde) auf Grundlage und unter Berücksichtigung vorliegender Untersuchungsergebnisse aus dem Jahr 2016. Neben den Untersuchungen der aufgebrauchten Wirtschaftsdünger und des Bodens wird das an diesen Flächen gewonnene Sickerwasser untersucht, um mögliche Austräge ins Grundwasser erfassen zu können. Saisonbezogen werden mehrfach chemische Untersuchungen von organischen Düngern zu allen Ausbringungsterminen erfolgen. Darüber hinaus werden Sickerwasserproben sowie Bodenmaterialproben aus den Tiefen 0 bis 30 cm, 30 bis 60 cm und 60 bis 90 cm unter Geländeoberfläche vor- und nachlaufend zu den Ausbringungen von Wirtschaftsdüngern entnommen und ihre Gehalte an Antibiotika bestimmt.

Literatur

LLUR (2011): Hintergrundwerte stofflich gering beeinflusster Böden Schleswig-Holsteins. http://www.schleswig-holstein.de/DE/Fachinhalte/B/boden/Downloads/Hintergrundwerte.pdf?__blob=publicationFile&v=2

(EMA) (1996): European Medicines Agency Note for guidance: environmental risk assessment for veterinary medicinal products other than GMO – containing and immunological products. European Agency für the

Evaluation of Medicinal Products.
Bericht Nr. EMEA/CVMP/055/96

Höper, H. (2015): Langzeituntersuchungen zum Vorkommen von Tierarzneimitteln in Boden und Sickerwasser, Ergebnisse der niedersächsischen Boden-Dauerbeobachtung, Tagung Spurenstoffe in Boden und Grundwasser, Hannover, 11.06.2015

Ratsak, C., Guhl, B., Zühlke, S. und Delschen, T. (2013): Veterinärantibiotikarückstände in Gülle und Gärresten aus Nordrhein-Westfalen Environmental Sciences Europe 2013, 25:7

Weitere Informationen

<http://www.schleswig-holstein.de/DE/Themen/B/boden.html>