Langzeituntersuchungen zum Vorkommen von Tierarzneimitteln in Boden und Sickerwasser Ergebnisse der niedersächsischen Bodendauerbeobachtung

Dr. Heinrich Höper

Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie







Gliederung

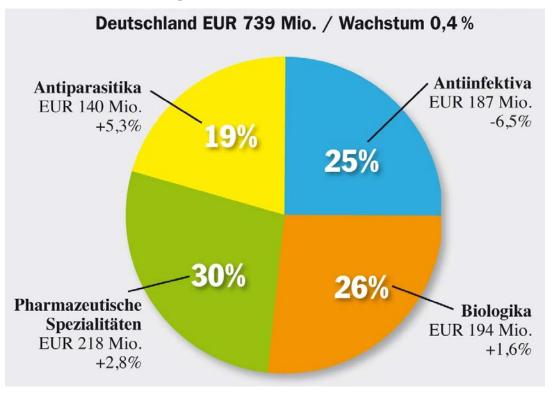
- 1. Einführung
- 2. Screening
- 3. Langzeituntersuchungen Boden Sickerwasser
- 4. Lysimeterversuche
- 5. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen







1. Einführung: Tierarzneimittelmarkt in Deutschland (2012)



Antiinfektiva Antibiotika, Antimykotika, Virustatika

> Antibiotische Leistungsförderer seit 2006 EU-weit verboten

www.bft-online.de





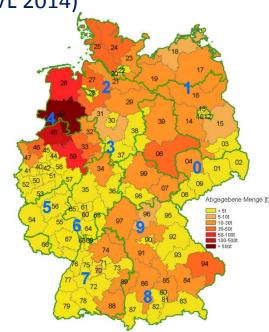


1. Einführung: Veterinärantibiotika – Wirkstoffe und Mengen

Abgegebene Menge antimikrobiell wirksamer Grundsubstanz je Wirkstoffklasse [t] an in Deutschland ansässige Tierärzte mit einer Hausapotheke (BVL 2014)

	2011 [t]	2012 [t]	Anteil 2012 [%]
Tetracycline	564	566	35
Penicilline	528	498	31
Sulfonamide	185	162	10
Makrolide	173	145	9
Polypeptid-Antibiotika	127	124	8
Aminoglykoside	47	40	2
Trimethoprim	30	26	2
Lincosamide	17	15	1
Pleuromutiline	14	18	1
Fluorchinolone	8	10	1
Summe	1.706	1.619	

Mengen [t] 2011 nach PLZ-Bereich (BVL 2014)

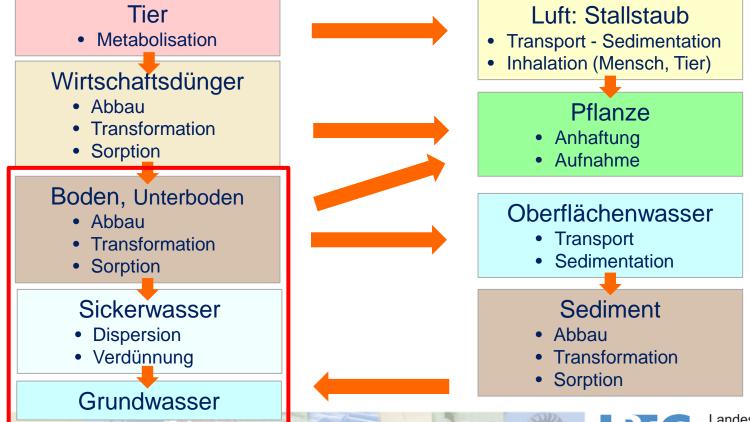








1. Einführung: Tierarzneimittel: Eintragspfade in die Umwelt / Prozesse

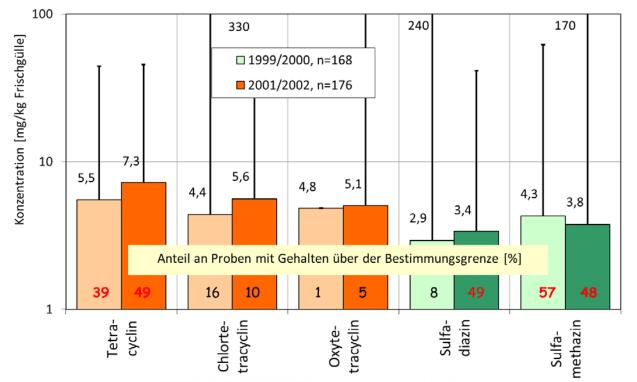






2. Screening Schweinegülle: Tetracycline und Sulfonamide

Mediane, Maxima und Anteil der Befunde über der Bestimmungsgrenze (BG = 0,6 mg/kg)



Mediane: 3-8 mg/kg Maxima: 200-300 mg/kg

Anteil Befunde > BG Min. 1 - 5 % Max. 50 - 60 %

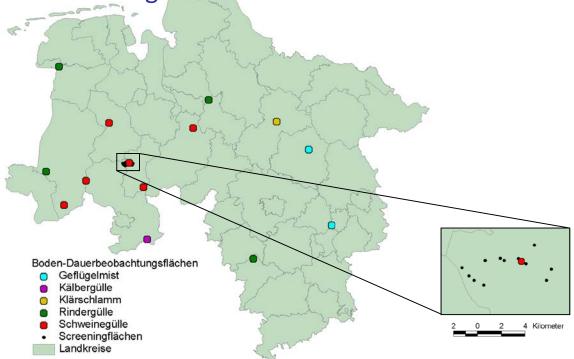
> nach Engels, 2004, Winckler et al., 2004





2. Screening Boden (2000/2001)

Boden-Dauerbeobachtungsflächen und weitere Flächen



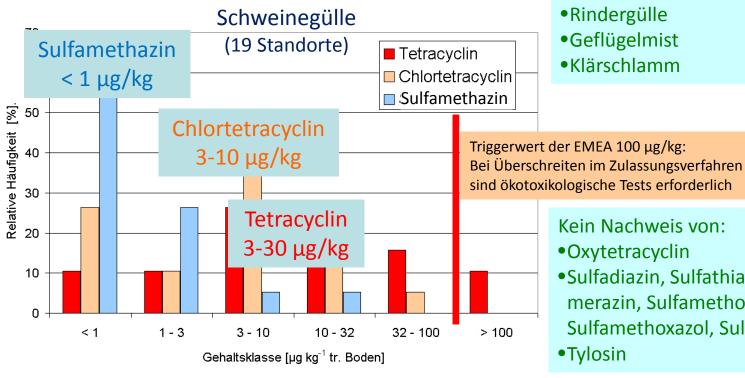






2. Screening Boden

(Bestimmungsgrenze 1 μg/kg)



Kein Nachweis bei ausschließlicher Aufbringung von:

- Rindergülle
- Geflügelmist
- Klärschlamm

Kein Nachweis von:

- Oxytetracyclin
- •Sulfadiazin, Sulfathiazol, Sulfamerazin, Sulfamethoxypyridazin, Sulfamethoxazol, Sulfadimethoxin
- Tylosin







2. Screening Grundwasser

UBA-Projekt
Antibiotika und Antiparasitika im
Grundwasser unter Standorten mit
hoher Viehbesatzdichte
(Hannappel et al., 2014)

Analysenumfang
23 Wirkstoffe incl. 5 Metabolite

Wirkstoffgruppe	2012 [t]	Anzahl	Substanzen UBA (2014)	Metabolite
Tetracycline	566	6	Tetracyclin,	4-epi-Tetracyclin,
,			Oxytetracyclin,	4-epi-Oxytetracyclin,
			Chlortetracyclin	4-epi-Chlortetracyclin
Penicilline	498			
Sulfonamide	162	11	Sulfadimidin/Sulfamethazin,	I-OH-Sulfadiazin,
			Sulfadiazin,	N-Ac-Sulfadiazin
			Sulfamethoxazol,	
			Sulfamethoxypyridazin,	
			Sulfathiazole,	
			Sulfaethoxypyridazin,	
			Sulfadimethoxin,	
			Sulfachloropyridazin,	
			Sulfadoxin	
Makrolide	145	3	Tilmicosin,	
			Erythromycin	
			Tulathromycin	
Polypeptid-Antibiotika	124			
Aminoglykoside	40			
Trimethoprim	26	1	Trimethoprim	
Lincosamide	15	1	Lincomycin	
Pleuromutiline	18			
Fluorchinolone	10	1	Enrofloxacin	
Summe	1.619	23		







2. Screening Grundwasser

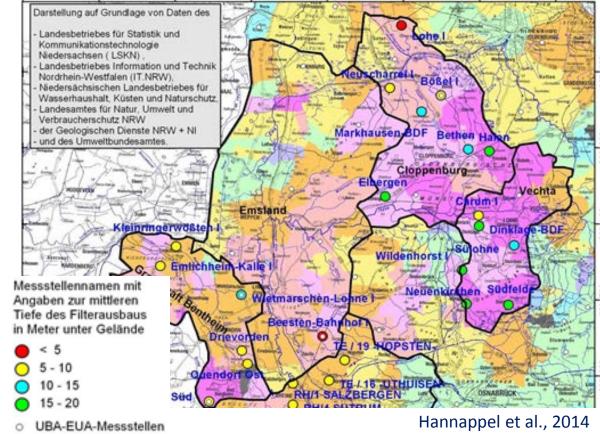
UBA-Projekt Standorte in Niedersachsen (LK NOH, CLP, VEC, EMS)

Worst case:

- Viehreiche Gebiete
- Flache GW-Messstellen

Filtermitte

unter GW	<u>Anzahl</u>	
< 5 m:	11	
5-10 m:	4	
10-20 m:	4	
> 20 m:	1	









2. Screening Grundwasse

Ergebnisse in Niedersachsen

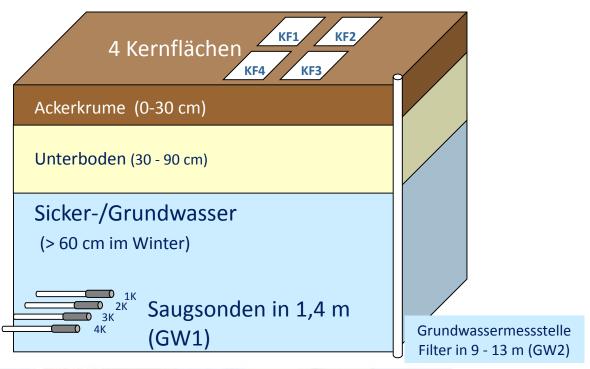
- 3 von 23 Wirkstoffen nachgewiesen
- 14 von 20 Messstellen in NI ohne Befund,
- 92 % der Proben in NI, NW, BY und SN ohne Befund

Hannappel et al., 2014

er	Name der Messstelle	Datum PN	Sulfadiazin µg/l	Sulfadimidin µg/l	Sulfametho- xazol µg/l
	Nachweisgrenze		0,002	0,001	0,004
	Bestimmungsgrenze		0,004	0,003	0,010
		16.10.2012	< NWG	< NWG	< NWG
	Bösel I	27.05.2013	< NWG	0,004	0,138
		25.09.2013	< NWG		0,950
	Markhausen-	16.10.2012	< NWG	< NWG	< NWG
	BDF	27.05.2013	< NWG	<0,003	< NWG
	Lohe I	16.10.2012	< NWG	< NWG	< NWG
	Lone i	27.05.2013	<0,004	<0,003	< NWG
	Carum I	16.10.2012	0,010	< NWG	< NWG
	Carum I	29.05.2013	< NWG	0,005	< NWG
	Kleinringer-	16.10.2012	< NWG	0,011	< NWG
	wösten I	27.05.2013	< NWG	0,005	< NWG
	Wietmarschen-	16.10.2012	< NWG	< NWG	< NWG
80	Lohne I	27.05.2013	< NWG	0,006	< NWG



3. Langzeituntersuchungen auf einer Bodendauerbeobachtungsfläche

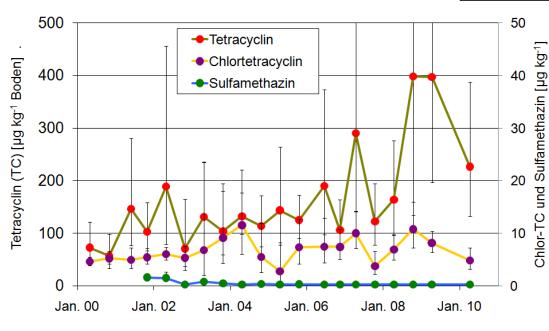






3. Langzeituntersuchungen: Gehalte im Oberboden





Tetracyclin: steigend

Chlortetracyclin: konstant 5-10 μg/kg

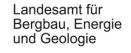
Sulfamethazin: fallend/

kein Nachweis > 2004

Sulfadiazin: kein Nachweis







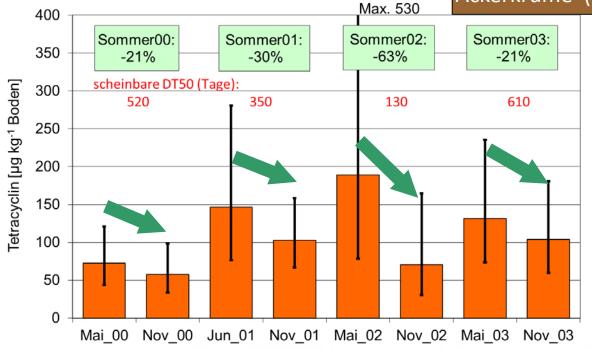
3. Langzeituntersuchungen:

Tetracyclin-Gehalte im Oberboden scheinbarer Abbau "Pseudopersistenz"



KF4 KF3

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



zwischen Mai und November gehen die Gehalte an extrahierbaren Wirkstoffen um ca. 30 % zurück.

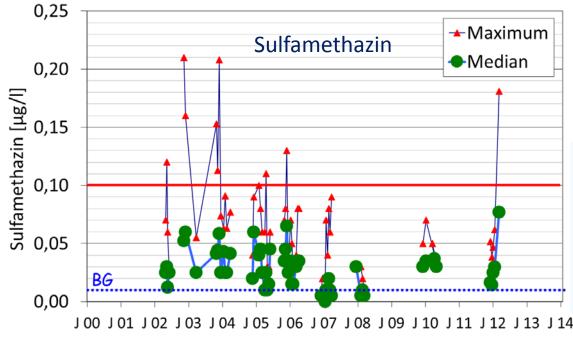
- Abbau?
- Transformation?
- stärkere Sorption (Sequestrierung)?

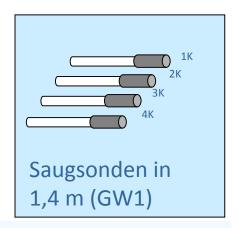




3. Langzeituntersuchungen:

Gehalte im oberflächennahen Grundwasser (GW1)





Vereinzelt

Tetracyclin (5 x 0,05 (BG)-0,13 μ g /l) Sulfadiazin (1 x 0,01 μ g/l = BG)

Sulfamethazin im Maximum > 0,1 μg/l

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

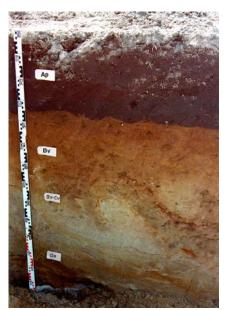




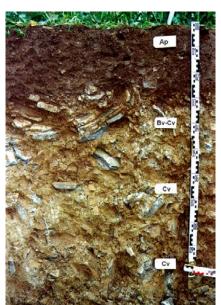


4. Lysimeterversuche: Standorte (worst case Szenario)

Sandboden (Hohenzethen) (sandige Braunerde): geringe Feldkapazität



Festgesteinsboden (Jühnde) (Braunerde-Rendzina) Schrumpfrisse, flachgründig über Festgestein

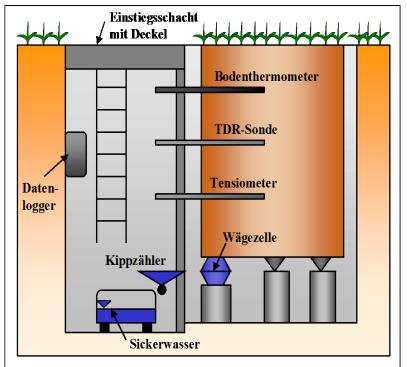


Fotos: LBEG





4. Lysimeterversuche: Aufbau der Großlysimeter



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









4. Lysimeterversuche: Zufuhr dotierter Gülle

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



Foto: LBEG

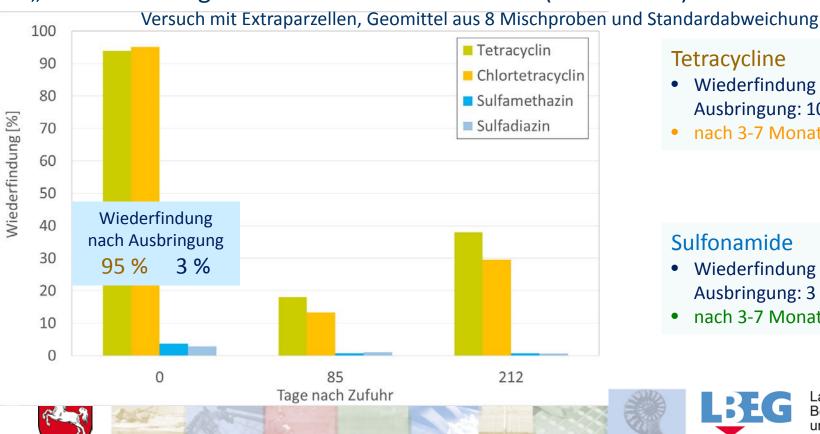






4. Lysimeterversuche:

"Wiederfindung" im Boden nach Güllezufuhr (Sandboden)



Tetracycline

- Wiederfindung direkt nach Ausbringung: 100 %
- nach 3-7 Monaten: 20-30 %

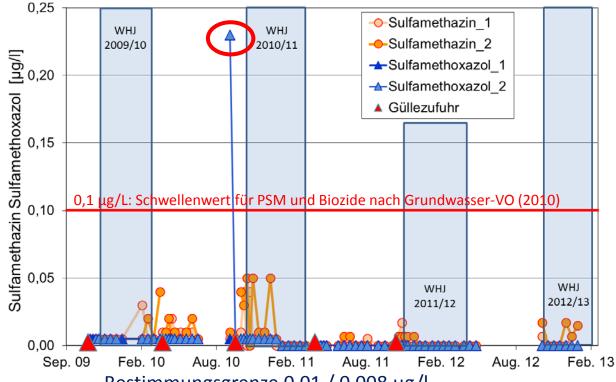
Sulfonamide

- Wiederfindung direkt nach Ausbringung: 3 %
 - nach 3-7 Monaten: ≤ NWG



4. Lysimeterversuche: Gehalte im Sickerwasser (Sandboden)

Sulfamethazin (SMZ) und Sulfamethoxazol (SMX)









4. Lysimeterversuche:

Bewertung der Sulfonamide aufgrund ihrer Grundwassergängigkeit (Hamscher et al., 2013)

Wirkstoffe

- besonders auswaschungsgefährdet: Sulfamethazin (SMZ); Sulfamethoxazol (SMX)
- alle übrigen Sulfonamide vereinzelt im Sickerwasser nachgewiesen
- <u>nicht nachgewiesen:</u> Sulfaguadinin (SGU), Sulfathiazol (STZ)

Konzentrationen (im Sickerwasser)

- Positivbefunde: max. 0,06 μg/l
- Einzelbefund (Sulfamethoxazol): 0,23 μg/l

0,1 μg/l

Schwellenwert für PSM/Biozide (GrundwV, 2010)

Frachten

- Sulfamethazin, Sulfamethoxazol: <<0,1 % der Zufuhr
- Bromid (konservativer Tracer): ca. 50 % der Zufuhr







5. Zusammenfassung: Veterinärantibiotika im Boden

► Veterinärantibiotika der Wirkstoffgruppen <u>Tetracycline</u> und <u>Sulfonamide</u> gelangen, v.a. mit Schweinegülle, in die Böden und lassen sich dort nachweisen.

- ► Im Boden finden starke <u>Sorptions- und Transformation</u>sprozesse, in geringerem Umfang auch biotische/abiotische <u>Abbau</u>prozesse, statt, die einer Auswaschung entgegenwirken. Boden als "Entgifter" und "Gedächtnis" der Belastung
- Tetracyclin wurde mehrfach mit > 100 μg/kg Boden und Maximalwerten > 1000 μg/kg
 Boden analysiert. An einem Standort wurde über mehr als 10 Jahre hinweg eine
 Anreicherung beobachtet ("Pseudopersistenz").
 Für diesen Wirkstoff sollte eine Prüfung auf mögliche Umwelteffekte (v.a. terrestrische Ökotoxizität) erfolgen.







5. Zusammenfassung: Veterinärantibiotika im Sicker- oder Grundwasser

- ▶ Sulfonamide werden wiederholt in Sicker- und Grundwasser nachgewiesen.
- ► Im Zentrum stehen Sulfamethoxazol und Sulfamethazin (synonym: Sulfadimidin)
- Sulfamethoxazol wird seltener aber in höheren Konzentrationen nachgewiesen. (im Grundwasser bis 1 μ g/l) (>> 0,1 μ g/l GrundwV) (Punktquelle??)
- ► Sulfamethazin wird häufiger aber in geringeren Konzentrationen gefunden (im Grundwasser 0,003 0,011 μg/l) (<< 0,1 μg/l GrundwV) (im Sickerwasser bis 0,22 μg/l)
- ▶ Ein sehr kleiner Anteil der aufgebrachten Sulfonamide (<< 0,1 %) wird ausgewaschen.
- ▶ Studien spiegeln worst-case Bedingungen wider, keine flächendeckende Belastung.







5. Schlussfolgerungen Strategien zur Verminderung der Einträge ins (Grund-)Wasser

- ► Reduzierung des Antibiotikaeinsatzes in der Tierhaltung auf das aus Gründen der Tiergesundheit absolut erforderlich Mindestmaß (→ Antibiotika-Minimierungsstrategie)
- ► Nutzung der Vielfalt der Wirkstoffe, Einsatz <u>weniger auswaschungsgefährdeter</u> <u>Sulfonamide</u>, soweit es die Pharmakologie zulässt, Entwicklung umweltverträglicher Wirkstoffe
- ► Ausbringung von Gülle im Frühjahr Sorption der Wirkstoffe vor Beginn der Sickerwasserperiode im Herbst
- ► Einhaltung von Mindestabständen zu Oberflächengewässern bei der Gülleausbringung, Vermeidung von Abschwemmung und Erosion







Danksagung

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

Landwirten aus der Bodendauerbeobachtung für die Bereitstellung der Flächen und Informationen

Kollegen vom LBEG und externe Probennehmer für Probenmanagement und Wasseranalytik

Bundesstiftung Umwelt (DBU), Land Niedersachsen für die Bereitstellung von Finanzmitteln

Und Ihnen für Ihre Aufmerksamkeit!







