

Verlagerung des Veterinärantibiotikum Sulfadiazin in Lysimeter

J. GROENEWEG, H. RÜTZEL, TH. PÜTZ und H. VERECKEN

Abstract

Veterinary medicines enter agricultural soils by the use of animal excrements as fertilizers. To study the fate and the transport of antibiotics in soil is part of a DFG-Research Group project: "Veterinary Medicines in Soils: Basic research for risk analysis". Sulfonamide antimicrobials are the second largest structural class of antibiotics used in Europe in animal husbandry. ¹⁴C-labelled sulfadiazine (SDZ) was administered to pigs and the manure was sampled over a period of 10 days. The manure containing ¹⁴C-sulfonamide and ¹⁴C-metabolites was spread on lysimeter filled with loamy sand (Kaldenkirchen, Germany) and sandy loam (Jülich, Germany) in late autumn 2005 together with the conservative tracer potassium bromide.

To study the dislocation in the top soil (0-30 cm) soil samples were taken from two 0.5 m² lysimeter by discrete sampling 4, 60, 120 and 240 days after manure application. The two 1 m² lysimeter, one with orthic luvisol and the other with gleyic cambisol, were sampled with suction candles in 30 and 65 cm depth, and the percolate was collected at 110 cm depth. Results so far show a more pronounced matrix flow transport in the loamy sand soil and a preferential flow of Bromide and radioactivity in the sandy loam soil.

Einleitung

Etwa 70% aller verabreichten Veterinär Pharmazeutika sind antibiotisch wirkende Substanzen. In 1999 betrug die Menge der verschriebenen Antibiotika in der damaligen EU und der Schweiz 3900 t (FEDESA, 2001). Nach Tetrazyklinen sind die Sulfonamide die zweitgrößte Gruppe, die in der Tiermast eingesetzt werden. Bei Schweinen, die mit Sulfonamiden behandelt werden, werden über 90% wieder ausgeschieden, wobei für Sulfadiazin etwa 40% als ursprüngliche

Substanz und 50-55% als Acetylsulfadiazin und Hydroxysulfadiazin in der frischen Gülle gemessen wurden (LAMSHÖFT et al., 2006). Allerdings wird Acetylsulfadiazin während der Güllelagerung wieder dealkyliert und es kommt zu Sulfadiazin Zunahme (GROTE et al., 2004; LAMSHÖFT et al., 2006). Die Antibiotika gelangen durch die Gülleuntzung als Wirtschaftsdünger auf die Felder. Die Sulfadiazin-Konzentrationen in der Gülle lagen zwischen 0,3 und 198 mg/kg und auf Grund des flächendeckenden Wirtschaftdüngereinsatzes werden verschiedene Sulfonamide in Oberflächengewässern in Deutschland gemessen (CHRISTIAN et al., 2003). Das Kontaminationsrisiko von Oberflächengewässern wird durch Oberflächenabfluss von geneigten Flächen (BURKHARDT et al., 2005) und durch den Abfluss aus drainierten landwirtschaftlichen Nutzflächen noch verstärkt (KAY et al., 2005).

Bedingt durch die niedrige Extraktionseffizienz (KREUZIG et al., 2003; HAMSCHER et al., 2005; WEHRHAN, 2006) existieren nur wenig belastbaren Daten über Sulfadiazin Konzentrationen in Böden. Im Gegensatz zu Sulfamethazin und Tetrazyklin konnte Sulfadiazin weder im Boden noch im Grundwasser nachgewiesen werden nachdem der Boden in einem Feldversuch mit kontaminierter Gülle beaufschlagt wurde (HAMSCHER et al., 2005). Die Gründe für ein schnelles "Verschwinden" von Sulfadiazin im Boden können bedingt sein durch: Abbau, Transformation bzw. Metabolitenbildung, starker Sorption an nicht extrahierbaren Bodenfraktionen und durch die niedrige Extraktionseffizienz. Die Mineralisierung zu CO₂ betrug in Versuchen von KREUZIG et al., 2003 und WEHRHAN, 2006 weniger als 2% in 100 Tagen und ist damit nicht der Hauptpfad für das Verschwinden von Sulfadiazin. Bedeutender ist die Bindung an Bodenpartikel entweder als Wirkstoff

oder als Transformationsprodukt (Metaboliten). KREUZIG et al., 2003 fanden bis zu vier nicht identifizierte Metaboliten. Im Perkolat von Bodensäulen und in Bodensuspensionen fand WEHRHAN (2006) neben dem applizierten ¹⁴C-Sulfadiazin auch ¹⁴C-Acetylsulfadiazin und ¹⁴C-Hydroxysulfadiazin, sowie noch zwei weitere, unbekannte Metabolite. Kenntnisse über Sorption und Persistenz der ursprünglichen Verbindung und den eventuell entstehenden Metaboliten sind mitentscheidend, das Transportverhalten von Sulfonamiden im Boden zu verstehen. Vorhersagen über die potentielle Mobilität, die lediglich die ermittelten Sorptionskoeffizienten berücksichtigen, sind nicht zutreffend (TOLLS, 2001; WEHRHAN, 2006). Literaturhinweise zeigen, dass die Mobilität von Substanzen (überwiegend Pestizide) in Böden viel größer ist, als auf Grund der Adsorptions-Isothermen zu erwarten wäre (JURY et al., 1986; FLURY et al., 1995). Das schnelle Versickern von adsorbierenden Tracern konnte mit einem schnellen Transport durch einen kleinen Teil des gesamten Porenvolumens erklärt werden. Sowohl Experimente als auch numerische Simulationen (LARSON and JARVIS, 1999) zeigten, dass die Substanzeigenschaften für die Mobilität nicht entscheidend sind, wenn präferentieller Fluss stattfindet. Einer der Fragestellungen in der DFG Forschergruppe FOR 566 "Veterinary Medicines in Soil: Basic Research for Risk Analysis" war daher ob Sulfadiazin unter natürlichen Wetterbedingungen möglicherweise tief versickern kann. Diese Fragestellung wurde unter Zuhilfenahme von Lysimetern untersucht.

Material und Methoden

Für die DFG Forschergruppe wurden bei BayerCropScience in Monheim zwei Schweinen an vier aufeinander folgenden Tagen Kapseln mit einem Gemisch

Autoren: Dr. Jost GROENEWEG, DI Herbert RÜTZEL, Dr. Thomas PÜTZ und Prof. Dr. Harry VERECKEN, Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut Agrosphäre (ICG 4), Postfach 1913, D-52425 JÜLICH, j.groeneweg@fz-juelich.de

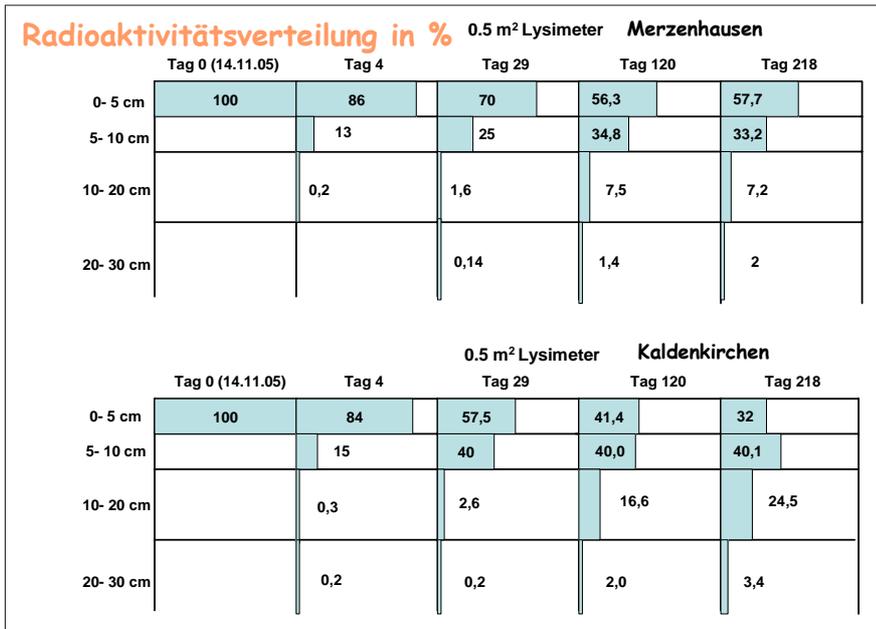


Abbildung 1: Die Verteilung der Radioaktivität im Ap-Horizont der Lysimeter befüllt mit Boden aus Merzenhausen und Kaldenkirchen (destruktive Probenahme).

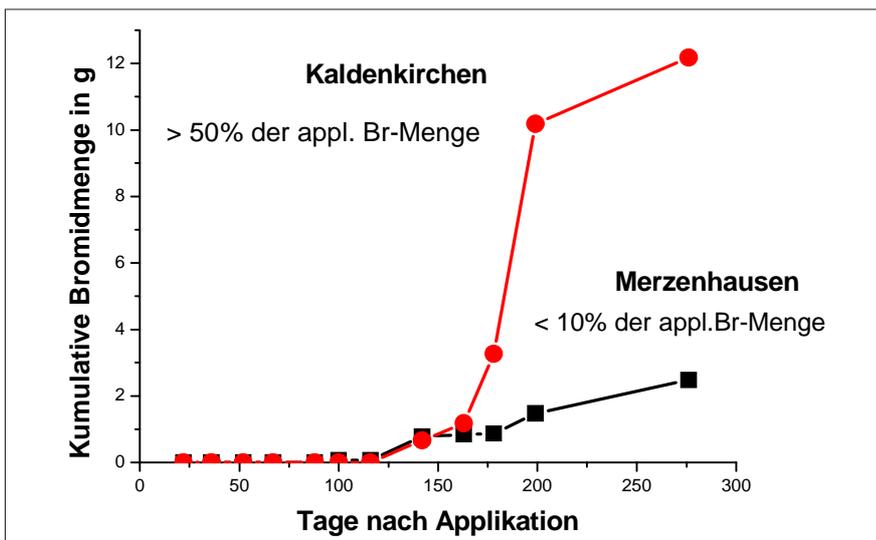


Abbildung 2: Kumulative Bromidfracht im Perkolat (110 cm Tiefe) der Lysimeter befüllt mit Boden aus Merzenhausen und Kaldenkirchen. Bromid wurde am 14.11.2005 appliziert.

aus Sulfadiazin und ¹⁴C- Sulfadiazin verabreicht. Faeces und Urin wurden über 10 Tage gesammelt und nach Homogenisierung bei 10 °C gelagert. Die Radioaktivität betrug ~35 MBq/kg Gülle. In zwei Lysimetern mit 1 m² Oberfläche und 1,10 m Tiefe wurden in 30 und 65 cm Tiefe jeweils zwei TDR-Sonden, zwei Saugkerzen und zwei Temperaturfühler angebracht. Ein Lysimeter enthielt monolithisch entnommenen Boden aus Kaldenkirchen (NRW, Deutschland): Eine schwach pseudovergleyte saure

Braunerde aus Flugdecksand über Löß. Der Ap-Horizont besteht aus schluffigem Sand. Der zweite Lysimeter war mit Boden aus Jülich-Merzenhausen (NRW, Deutschland) gefüllt: Eine typische Parabraunerde aus Schwemmlöß. Der Ap-Horizont ist ein feinsandiger Lehm. Bedingt durch die andauernde Trockenheit im Herbst 2005 wurden die beiden Lysimeter erst am 14.11.2005 mit Gülle beaufschlagt. Je Lysimeter wurden 2875 g der radioaktiven Gülle appliziert (~100 MBq pro Lysimeter), mit zwei mal 50

ml Wasser nachgespült und sofort mit einem Dreizack 3-5 cm tief eingearbeitet. Zusammen mit der Gülle wurde der konservative Tracer Kaliumbromid (31,29 g in der Gülle gelöst) appliziert. Beide Lysimeter wurden bewuchsfrei gehalten. In regelmäßigen Abständen wurde mit Saugkerzen Bodenlösung gewonnen und das anfallende Sickerwasser quantifiziert. In den Bodenlösungen und in den Sickerwasserproben wurde die Radioaktivität und unter anderem Bromid gemessen, und Teilmengen eingefroren für die Radio-HPLC und LC-MSMS Analytik.

Neben den Lysimetern mit 1 m² Oberfläche kamen noch zwei Lysimeter mit jeweils 0,5 m² Oberfläche und 110 cm Tiefe zum Einsatz. Auch diese waren mit Boden aus Merzenhausen und Kaldenkirchen monolithisch gefüllt und mit Gülle und Bromid (jeweils die Hälfte der Menge der 1 m² Lysimeter) beaufschlagt. Im Gegensatz zu den 1 m² Lysimeter, an den möglichst ungestört durch Probenahme über mehrere Jahre die Verlagerung verfolgt werden wird, dienen die Lysimeter mit 0,5 m² Oberfläche die Gewinnung von Bodenproben. Die streifenweise Beprobung ganzer Boden-segmente erfolgte nach 4, 29, 120 und 218 Tagen, wobei die Segmente in jeweils 0-5; 5-10; 10-20 und 20-30 cm Tiefe unterteilt wurden.

Ergebnisse und Diskussion

Die bis jetzt vorliegenden Ergebnisse von der invasiven Beprobung der 0,5 m² Lysimeter zeigten, dass die Radioaktivität in 218 Tagen in Merzenhausener Boden weniger stark in tiefere Schichten verlagert wurde als in Boden aus Kaldenkirchen.

In welcher Form (Sulfadiazin, Metaboliten oder gebundener Rückstand) die Radioaktivität vorliegt, wird noch gemessen.

Im Perkolat des 1 m² Lysimeter mit Kaldenkirchener Boden war nach ~ 280 Tagen mehr als 50% der applizierten Bromidmenge angekommen. Im Perkolat des Merzenhausener Lysimeter wurde im selben Zeitraum weniger als 10% der applizierten Bromidmenge bestimmt (Abbildung 2).

Die verlagerte Menge an Radioaktivität verhielt sich entgegengesetzt: Im Perko-

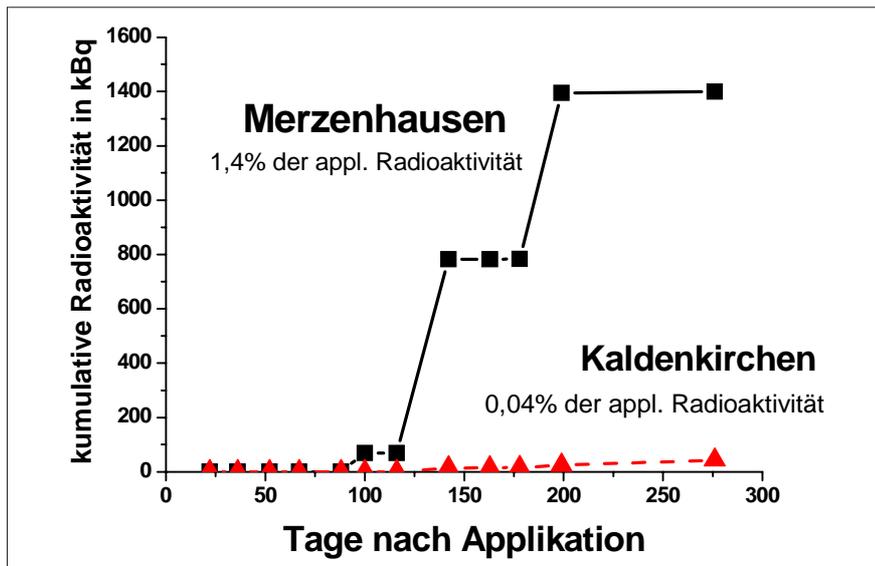


Abbildung 3: Kumulative ^{14}C -Aktivität im Perkolat (110 cm Tiefe) der Lysimeter befüllt mit Boden aus Merzenhausen und Kaldenkirchen. Die radioaktive Gülle wurde am 14.11.2005 appliziert.

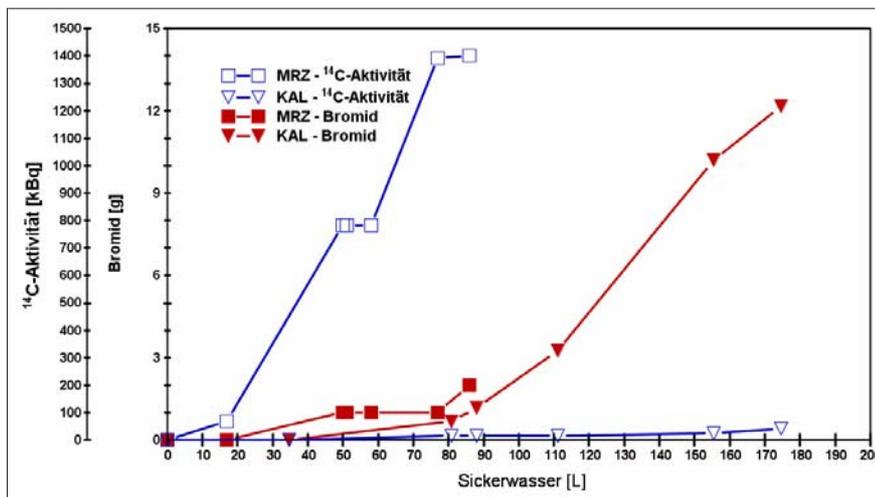


Abbildung 4: Kumulative Radioaktivitäts- und Bromidfracht in Abhängigkeit von der Sickerwassermenge der Lysimeter mit Merzenhausener und Kaldenkirchener Boden.

lat des Merzenhausener Lysimeter kumulierte nach ~ 280 Tagen ca. 1,5% der applizierten Radioaktivität, im Kaldenkirchener Perkolat nur 0,04% der applizierten Radioaktivität (Abbildung 3).

Die gesamte Sickerwassermenge des Kaldenkirchener Lysimeter lag mit 175 L mehr als doppelt so hoch wie die 85 L des Merzenhausener Lysimeter (Abbildung 4). Das spiegelt (bedingt durch das zwischendurch immer wieder sehr trockene Wetter) in etwa die unterschiedlichen maximalen Wasserhaltekapazitäten, die für Merzenhausen mit 45,8 g Wasser/100 g Boden nahezu das Zweifache des Kaldenkirchener Bodens mit 27,4 g/100 g Boden betrug.

Die bisherigen Ergebnisse deuten darauf hin, dass es in den Merzenhausener Boden zur Verlagerung der Radioaktivität durch präferentiellen Fluss gekommen sein muss im Gegensatz zu dem mehr sandigen Kaldenkirchener Boden, in dem eine Verlagerung durch Matrixfluss stattgefunden hat.

Erste chemische Analysen des Perkolats zeigen, dass es sich bei der Radioaktivität im Perkolat der Kaldenkirchener Lysimeter nicht um Sulfadiazin handelt. Mit Radio-HPLC wurde ein noch unbekannter sehr polarer Metabolit gefunden, der 99% der Radioaktivität im Perkolat ausmachte.

Danksagung

Wir danken die DFG für die finanzielle Unterstützung

Literatur

- BURKHARDT, M., C. STAMM, C. WAUL, H. SINGER und S. MÜLLER, 2005: Surface runoff and transport of sulfonamide antibiotics and tracers on manured grassland. *Journal of Environmental Quality* 34, 1363-1371.
- CHRISTIAN, T., R. SCHNEIDER, H.A. FÄRBER, D. SKUTLAREK, M.T. MEYER und H. GOLDBACH, 2003: Determination of antibiotic residues in Manure, soil and surface waters. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* 31, 36-44.
- FEDESA, 2001: Antibiotic use in farm animals does not threaten human health, a new study suggests. European Federation of Animal Health, press release, Visby, Sweden, 13 June.
- FLURY, M., J. LEUENBERGER, B. STUDER und H. FLÜHLER, 1995: Transport of anions and herbicides in a loamy and a sandy field soil. *Water Resour. Res.* 31:823-835.
- GROTE, M., A. VOCKEL, D. SCHWARZE, A. MELICH und M. FREITAG, 2004: Fate of antibiotics in food chain and environment originating from pig fattening. *Fresenius Environmental Bulletin* 13, 1214-1216.
- HAMSCHER, G., H.T. PAWEZICK, H. HÖPER und H. NAU, 2005: Different behaviour of tetracyclines and sulfonamides in sandy soils after repeated fertilization with liquid manure. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24, 861-868.
- JURY, W.A., W. ELABD und M. RESKETO, 1986: Field study of napropamide movement through unsaturated soil. *Water Resour. Res.* 22:749-755.
- KAY, P., P.A. BLACKWELL und A.B. BOXALL, 2005: Transport of veterinary antibiotics in overland flow following the application of slurry to arable land. *Chemosphere* 60, 497-507.
- KREUZIG, R., C. KULLMER, B. MATTHIES, S. HÖLTGE und H. DIEKMANN, 2003: Fate and behavior of pharmaceutical residues in soils. *Fresenius Environmental Bulletin* 12, 550-558.
- LAMSHÖFT, M., P. SUKUL, S. ZÜHLKE, M. SPITELLER und M. KAUPENJOHANN, 2006: Metabolism and degradation kinetics of ^{14}C -sulfadiazin in manure and manure/soil. SETAC Europe 16th Annual Meeting, 7-11 May, The Hague, Netherlands.
- LARSON, M.H. und N.J. JARVIS, 1999: Evaluation of a dual-porosity model to predict field-scale solute transport in a macroporous soil. *J. Hydrol.*, 215:153-171.
- TOLLS, J., 2001: Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: a review. *Environmental Science and Technology* 35, 3397-3406.
- WEHRHAN, A., 2006: Fate of veterinary pharmaceuticals in soil: An experimental and numerical study on the mobility, sorption and transformation of sulfadiazine. *Schriften des Forschungszentrum Jülich Reihe Umwelt/Environment Volume 66, XXII*, 134 pages. ISBN3-89336-448-X.

