

Verfrachtung von Tierarzneimitteln über das Sickerwasser - Gedränzte Flächen und Halbschalenlysimeter im Vergleich

K. WEISS

Zusammenfassung

Durch intensive Tierhaltung werden vermehrt Tierarzneimittel angewandt und über die Exkremente wieder in die Umwelt gebracht. In der vorliegenden Arbeit wurde auf gedränzten Standorten sowie über einem Halbschalenlysimeter das Auswaschungsverhalten von Sulfadimidin (Antibiotikum) und Flubendazol (Antiparasitikum) aus Wirtschaftsdünger bei simulierten Starkregen untersucht. Abflussmessungen weisen bei allen Versuchen auf eine schnelle Wasserbewegung im Boden über Makroporen hin. Der Gesamtaustrag über den Dränabfluss variierte bei den Beregnungsversuchen zwischen 0,1 % und 5,2 % des mit Schweinegülle aufgebrauchten Arzneimittels. Über die Lysimeterhalbschalen flossen insgesamt 5,8 % des aufgebrauchten Sulfadimidins bzw. 1,2 % des Flubendazols ab. Ähnliche Werte wurden auch für die Metaboliten verzeichnet. Die im Halbschalenlysimeter registrierten Versickerungsraten sind annähernd auf gedränzte Flächen übertragbar. Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass Tierarzneimittel aus Wirtschaftsdünger bei Starkregen mobilisiert werden und unter Umständen bis in das oberflächennahe Grundwasser gelangen können.

Abstract

Pharmaceuticals are widely used in animal production. In the present study the discharge of the antibiotic sulfadimidine and the antiparasitic drug flubendazole originated from agricultural manure on drained sites and horizontal lysimeters (opendrians) was quantified during simulated heavy rainfall. Flow measurements show rapid water movement (preferential flow) in the soil via macropores. The total discharge via collection drains varied between 0.1 % and 5.2 %, via opendrians between 1.2 % and 5.8 % of the

applied pharmaceuticals. Similar values were measured for the metabolites. Thus recovery rates from the horizontal lysimeter are transferable to drained sites. Results show that during heavy rainfall pharmaceuticals may be transported by preferential flow from manured farmland to groundwater.

Einleitung

Durch die intensive Tierhaltung werden vermehrt Tierarzneimittel angewandt. Zusätzlich zur Behandlung von Erkrankungen werden in den Mastbetrieben oft präventiv Antibiotika und Antiparasitika eingesetzt, insbesondere wenn der Stall neu belegt wird. Die vom behandelten Tier ausgeschiedenen Wirkstoffe sowie deren Metaboliten gelangen durch Stallmist und Gülle als Dünger in die Umwelt.

Den Hauptanteil der verordneten Tierarzneimittel stellen die Antibiotika dar, zu deren mengenmäßig bedeutendsten Wirkstoffgruppen die Sulfonamide zählen. In der Literatur liegen bislang zahlreiche Daten zu Einzelbefunden von Sulfonamiden in Böden und Gewässern vor. Das vorwiegend in der Schweinehaltung eingesetzte Sulfadimidin (SDM), auch Sulfamethazin genannt, wurde im Oberflächenabfluss in Konzentrationen bis zu 680 µg/l und in Bächen in Konzentrationen bis zu 4 µg/l nachgewiesen (BURKHARDT et al., 2004). Im Grundwasser wurden Werte von 0,16 µg/l registriert (HIRSCH et al., 1999). Erste umfassende Ergebnisse zur Quantifizierung der oberflächennahen Abschwemmung von SDM sind beschrieben (BURKHARDT et al., 2004; Müller, 2003).

Neben den Antibiotika spielen auch die in der Tierhaltung eingesetzten Antiparasitika mengenmäßig eine bedeutende Rolle. Das zu den neueren Benzimidazolen zählende Flubendazol (FLUB) wird

als Entwurmungsmittel bei Schweinen und Geflügel eingesetzt. Mehr als 50 % der verabreichten Dosis werden über Fäzes unverändert ausgeschieden, wobei die beiden wichtigsten Metaboliten Amino- und Hydroxyflubendazol immer noch toxikologische Eigenschaften aufweisen (EMEA, 1997).

Ziel unserer Untersuchungen war es, den Transport von Sulfadimidin und Flubendazol über das Sickerwasser auf gedränzten Flächen und einem Halbschalenlysimeter unter Einbeziehung des Standorttyps und der Bewirtschaftungsform flächenhaft zu bilanzieren. Hiermit sollte einerseits die bestehende Datenlücke zur Persistenz und Mobilität von Sulfonamiden und Benzimidazolen in der Umwelt verkleinert, andererseits Lysimeterexperimente großflächigen Freilanduntersuchungen gegenübergestellt werden.

Material und Methoden

In einem Betrieb für Schweinehaltung wurde bei Infektionen u.a. das Antibiotikum SDM [4-Amino-N-2-pyrimidinylbenzenesulfonamide] parenteral eingesetzt. Bei Umstellungen wurde das Anthelminthikum FLUB {[5-(4-Fluorobenzoyl)-1H-benzimidazol-2-yl] carbamic acid methylester} über das Futter verabreicht. Die Ausscheidungen der behandelten Tiere konnten direkt aus dem aufgestauten Güllekanal entnommen und in einer leeren Güllegrube bis zum Ausbringen auf den Versuchsflächen zwischengelagert werden.

Die Versickerungsversuche wurden auf gedränzten, landwirtschaftlich genutzten Flächen und über einem Halbschalenlysimeter durchgeführt (Tabelle 1).

Die gedränzten Versuchsflächen (10 x 30 m) waren mittig in ca. 1 m Tiefe von einem Dränstrang durchzogen. Der während der Beregnung einsetzende Dränab-

Autor: Dr. Klaus WEISS, Bayerisches Landesamt für Umwelt, Kaulbachstr. 37, D-80539 MÜNCHEN, klaus.weiss@lfu.bayern.de

Tabelle 1: Beschreibung der Versuchsflächen einschl. Zeitpunkt der Gülleausbringung und Beregnung

Ackerstandort: Winterroggen (2004; Parzellen AR 1, 2) Hafer/Erbse-Gemisch (2005; Parzellen AH 1, 2) tertiäres Hügelland, Lkr. Pfaffenhofen Braunerden aus Lösslehm, z.T. pseudovergleyt 4.5., 11.5., 25.5.2004 bzw. 19.7., 26.7., 2.8.2005	Wiesenstandort: Dauergrünland Ammerau, Lkr. Weilheim/Schongau Auengley (WA) 11.10.2005 bzw. 11.10.2006
Ackerstandort: 3-jährige Klee-grasnutzung (2004; AK) gepflügt und geeegt nach Maisanbau (2005; AE) Ammerau, Lkr. Weilheim/Schongau Auengley 12.10.2004 bzw. 15.11.2005	Halbschalenlysimeter: Dauergrünland Ammerau, Lkr. Weilheim/Schongau Auengley (LY) 13.7.2004 bzw. 4.10.2005

fluss wurde am geöffneten Ableiter in der Nähe der Versuchsflächen mit Hilfe eines 60° V-Wehrs und eines Druckpegelsensors kontinuierlich aufgezeichnet und das Sickerwasser im Abstand von 5 min von einem automatischen Probennehmer entnommen.

Das Halbschalenlysimeter befindet sich in extensiv bewirtschaftetem Grünland. Ausgehend von einem Schacht (Ø 2 m) wurden in 90 cm und 150 cm Tiefe jeweils drei PVC-Halbschalen mit einer Länge von 5 m (Auffangfläche 0,6 m²) leicht ansteigend in den Boden getrieben. Die Schalen verlaufen im Winkel von 60° strahlenförmig auseinander, wobei beide Ebenen um 30° zueinander versetzt liegen. Die Versuchsfläche von 10 x 15 m wurde derart ausgewählt, dass alle Halbschalen im Sickerbereich des Beregnungswassers lagen. Das über die Halbschalen austretende Sickerwasser wurde in Messzylindern aufgefangen und die Abflussmengen über Kippzähler bestimmt.

Bei den Versuchsansätzen wurde eine Beregnung ohne vorangegangene Düngung zur Ermittlung einer eventuellen Grundbelastung im Boden durchgeführt. Etwa eine Woche später wurde Schweinegülle mit bekannter Konzentration an SDM bzw. FLUB streifenförmig ausgebracht. Die Düngemenge betrug nach Empfehlung der Düngeverordnung 25 m³/ha. Unmittelbar nach der Düngung wurde mit einer Beregnungsanlage (BUNZA et al., 1985) ein Starkregen von 50 mm in 2,5 Stunden simuliert. Diese Wassermenge versickerte vollständig auf den Flächen, ein Oberflächenabfluss fand somit nicht statt. Die Konzentrationen an SDM, FLUB und Metabolite (N⁴-Acetyl-Sulfamethazin, Aminofluben-dazol, Hydroxyfluben-dazol) wurden mittels LC-MS/MS ermittelt und die Frachten

unter Berücksichtigung der Abflussmengen berechnet.

Ergebnisse und Diskussion

Wirtschaftsdünger

In der Schweinegülle ließen sich bis zu 50 % des verabreichten Antibiotikums SDM nachweisen, davon anteilig wiederum zwischen 20 % und 50 % als pharmakologisch inaktiver Metabolit N⁴-Acetyl-Sulfamethazin. Ähnliche Wiederfindungsraten sind in der Literatur beschrieben (PLATE, 1991). Es wurden maximal 1,7 mg/l SDM und 1 mg/l Metabolit in der Gülle gefunden. Über eine Zehnerpotenz niedriger waren die gemessenen Konzentrationen an FLUB (max. 56 µg/l), Amino- (max. 110 µg/l) und Hydroxy-FLUB (max. 38 µg/l) in der frischen Gülle. Schon bei einer Güllelage von 2-4 Wochen pendelten sich die Konzentrationen auf einem niedrigen Niveau um 10 µg/l ein. Verglichen mit der verabreichten Menge des Antiparasitikums wurden 42 % des Wirkstoffs einschließlich der beiden gemessenen Metaboliten über Fäces ausgeschieden. 14 Tage nach Medikamentengabe wurden davon nur noch 3 % in der Gülle nachgewiesen.

Sickerwasserfluss

Die einsetzende Wasserführung in den Dränen und Lysimeterhalbschalen kurz nach Beregnungsbeginn und der unmittelbare Rückgang des Sickerwasserflusses nach Beenden der Beregnung weisen auf einen schnellen Wasserfluss (preferential flow) im Boden hin, wie er ausschließlich in Grobporen erfolgen kann. Auf Grünlandstandorten und Klee-gras wurden die höchsten Abflusswerte (bis 1 l/s) registriert, was

auf ein ausgeprägtes Porensystem (z.B. Maus- und Regenwurmgänge) schließen lässt. Durch Bodenbearbeitung werden auf den Ackerflächen die Makroporen im Oberboden zerstört und die Sickerwasserabflussmengen somit deutlich reduziert.

Acker Tertiäres Hügelland (AR, AH)

Am Ackerstandort mit Winterroggen (Parzelle AR 1, 2004) nahmen die Konzentrationen an SDM und Metabolit im Dränabfluss nahezu kontinuierlich von ca. 13 µg/l auf 1 µg/l ab (*Abbildung 1*). Insgesamt wurden mit dem Dränabfluss 18 mg SDM (= 600 mg/ha) und 14 mg Metabolit (= 460 mg/ha) ausgewaschen. Das Sickerwasser der unmittelbar benachbarten Parzelle AR 2 war trotz der sehr ähnlichen Abflussmenge um den Faktor 4 geringer mit dem Arzneimittelwirkstoff belastet. Im Folgejahr 2005 wurde auf dem Ackerstandort Hafer mit Erbse angebaut. Die Konzentrationen von FLUB und den beiden gemessenen Metaboliten gingen im Dränabfluss der Parzelle AH 1 ebenso kontinuierlich zurück (*Abbildung 1*) wie SDM ein Jahr zuvor. Allerdings lagen die Werte um das 20-60 fache unter den Konzentrationen von SDM. Ein Grund hierfür ist die deutlich niedrigere Belastung der Gülle mit FLUB, ein weiterer die vermutlich stärkere Sorption von FLUB an Bodenpartikel. Die im Vorjahr beobachtete große Variabilität zwischen den Versuchspartzellen 1 und 2 wurde bestätigt.

Als mögliche Ursachen für die Unterschiede im Auswaschungsverhalten zwischen Parzelle 1 und 2 kommen Korngrößenverteilung, Boden-pH, organischer Gehalt des Bodens sowie die Bodenfeuchte in Betracht. Während die relative Feuchte, gemittelt über 0-70 cm Tiefe, in Parzelle 1 vor den Beregnungen 13 % betrug, lag sie in Parzelle 2 bei 17 %. Nach THIELE (2000) weist ein feuchter Boden stärkere Sorptionseigenschaften gegenüber Sulfonamiden auf als ein trockener Boden. Der Schluffanteil im Boden der Parzelle 1 lag im Mittel bei 30 %, der Tonanteil bei 10 %. Auf der benachbarten Parzelle 2 war der Feinkornanteil um durchschnittlich 10-20 % höher. THIELE-BRUHN (2003) beschreibt, dass die Sorption von zahlreichen Tierarzneimitteln an Ton deutlich

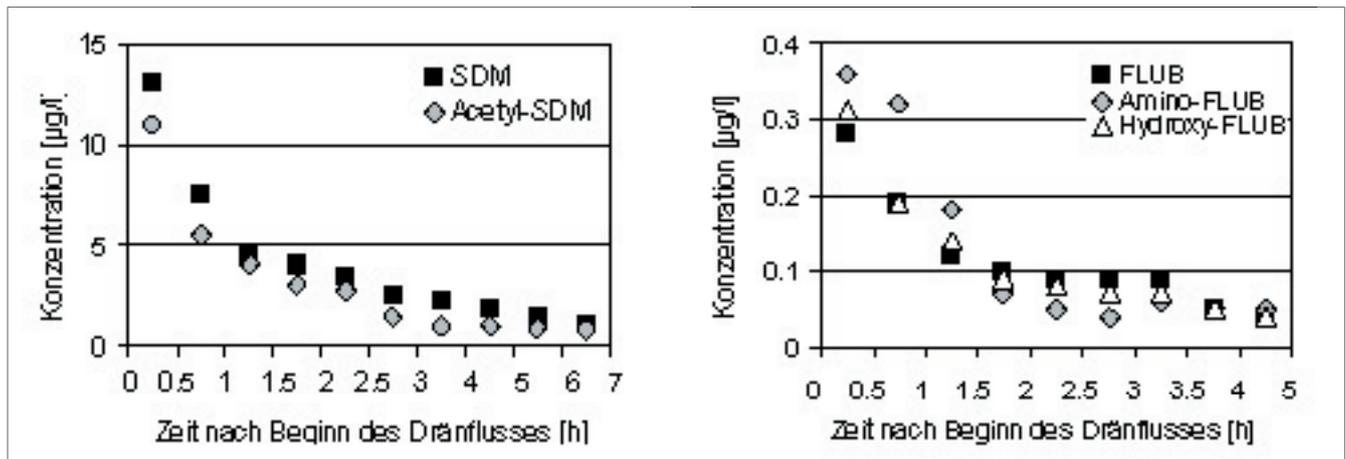


Abbildung 1: Konzentrationen von Sulfadimidin, Flubendazol und Metaboliten im Dränabfluss eines Ackerstandortes (AR 1, AH 1)

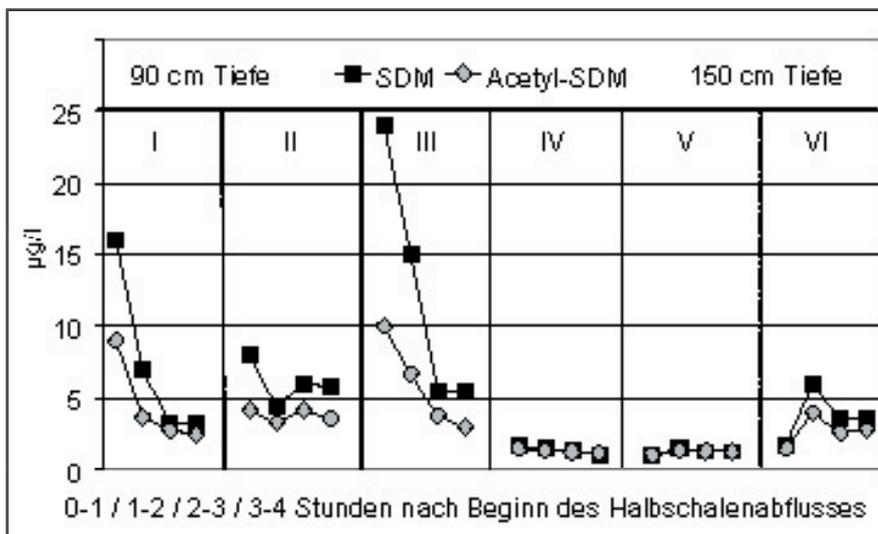


Abbildung 2: Konzentrationen von Sulfadimidin und Metabolit im Lysimeter-Halbschalenabfluss (Halbschalen I-VI; stündliche Mischproben)

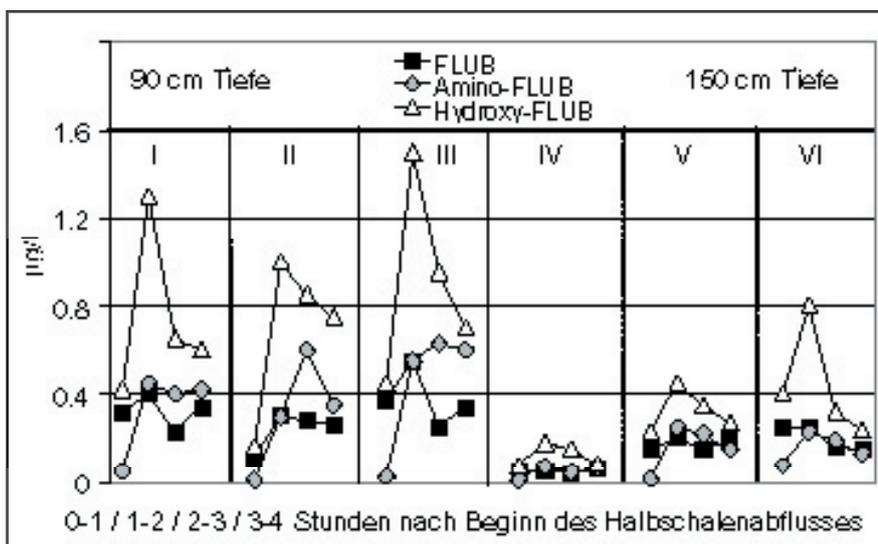


Abbildung 3: Konzentrationen von Flubendazol und Metaboliten im Lysimeter-Halbschalenabfluss (Halbschalen I-VI; stündliche Mischproben)

ausgeprägter ist als an Sandfraktionen des Bodens. Die Sorption von Arzneimitteln wird auch erheblich vom Boden-pH beeinflusst. So steigen z.B. die Sorptionskoeffizienten von Sulfonamiden von <1 auf 30 an, sofern der Boden-pH von 8 auf 4 sinkt (BOXALL et al., 2002). Während Parzelle 1 mit der vergleichsweise hohen Arzneimittelfracht im Sickerwasser einen nahezu konstanten Boden-pH von 7,5 aufweist, wurden auf Parzelle 2 ab 50 cm Tiefe schwach saure Werte bis pH 6 gemessen.

Acker Ammerau (AK, AE)

Der Ackerstandort mit Klee gras (AK) bzw. frischer Bodenbearbeitung (AE) zeigte trotz unterschiedlicher Abflussgeschehen ähnliche Konzentrationen an Arzneimittelwirkstoffen im Dränwasser wie Ackerparzelle 2 (AR 2, AH 2) im Tertiären Hügelland. Diese Ähnlichkeiten spiegeln sich auch im Boden-pH und der Korngrößenverteilung wieder. Insgesamt wurden 4,4 mg SDM (145 mg/ha), 2,4 mg Acetyl-SDM und 0,2 mg FLUB (6,5 mg/ha) einschließlich der beiden aktiven Metaboliten ausgewaschen.

Wiese Ammerau (WA)

Im Sickerwasser des Grünlandstandortes (WA) wurden die bislang höchsten Konzentrationen an SDM (16 µg/l) und Hydroxy-FLUB (0,6 µg/l) gemessen. Bereits nach 15 mm Niederschlag wurden 14 mg SDM über den Dränabfluss verfrachtet. Die Gesamtfracht lag bei 76 mg SDM (2500 mg/ha) und 3,3 mg FLUB (110 mg/ha) mit Metaboliten.

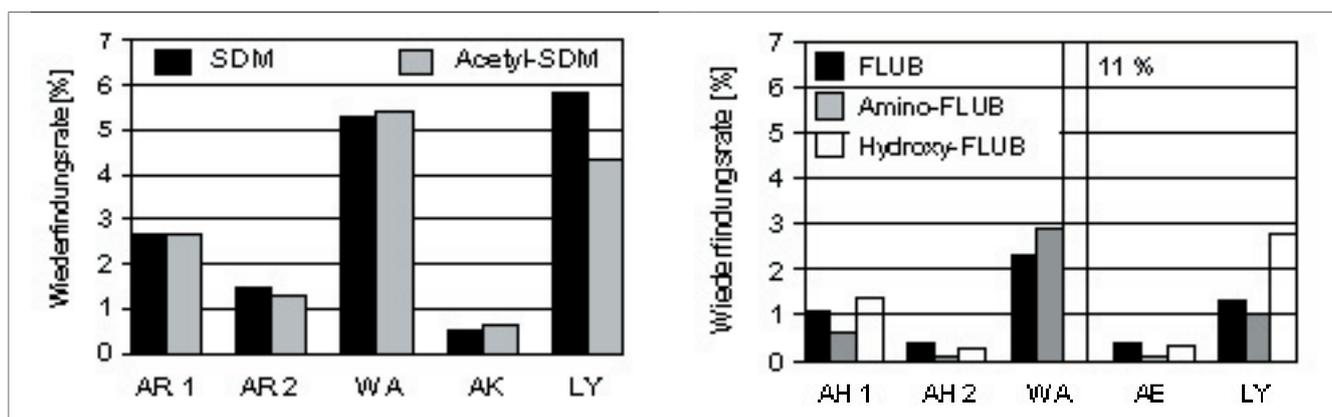


Abbildung 4: Wiederfindungsraten von Sulfadimidin, Flubendazol und Metaboliten in Dränabflüssen und einem Halbschalenlysimeter (Summe aller Halbschalen)

Halbschalenlysimeter (LY)

In den Halbschalen I-III (90 cm Tiefe) wurden die höchsten Konzentrationen von SDM und Metabolit innerhalb der ersten Stunde des Abflusses gemessen (Abbildung 2). SDM erreichte im Halbschalenabfluss III Werte bis zu 24 µg/l. Wie in den Dränabflüssen nahmen die Werte nahezu kontinuierlich ab. Die Halbschalenabflüsse in 150 cm Tiefe wiesen aufgrund der größeren Fließstrecken und der damit verbundenen längeren Bodenkontaktzeiten deutlich geringere SDM-Konzentrationen mit einer nur sehr schwachen Dynamik auf. FLUB und Metaboliten erreichten erst 1-2 Stunden nach Einsetzen des Sickerwasserflusses ihre maximale Konzentration (Abbildung 3). Halbschale III wies mit 1,5 µg/l Hydroxy-FLUB erneut die höchste Belastung auf. Wie im Vorjahr waren die Wirkstoffkonzentrationen in 150 cm Tiefe niedriger und geringeren Schwankungen unterworfen als in 90 cm Tiefe.

Wiederfindung

Über alle untersuchten Standorte betrachtet wurden im Sickerwasser zwischen 1 % und 11 % des mit der Gülle ausgebrachten SDM bzw. zwischen 1 % und 16 % FLUB einschließlich der gemessenen Metaboliten gefunden (Abbildung 4). Ähnliche Werte sind in der Literatur auch für Fäkalbakterien beschrieben (WEISS & POPP, 2004). Auffällig sind die hohen Wiederfindungsraten auf den Flächen mit Dauergrünland (WA, LY), die auf eine starke Verfrachtung von Tierarzneimitteln über ein weitgehend ungestörtes Makroporensystem schließen lassen. Gedränte Flächen und Halbschalenlysimeter liefern durchaus vergleichbare Wiederfindungsraten,

sofern bei Letzterem die Summe aller Halbschalenabflüsse berücksichtigt wird. Die Gesamtlänge der Halbschalen mit 6x5 m entspricht dabei der berechneten Dränlänge von 30 m. Ohne Berücksichtigung der hohen Wiederfindungsraten von Hydroxy-FLUB am Standort WA liegen die Wiederfindungsraten im Sickerwasser bei SDM durchschnittlich 3mal höher als bei FLUB. Dies lässt darauf schließen, dass SDM im Boden deutlich mobiler ist als FLUB.

Schlussfolgerung

Arzneimittel aus der intensiven Tierhaltung können über die Wirtschaftsdünger in beachtlichen Konzentrationen auf die Böden gelangen und über den schnellen Makroporenfluss auch in das oberflächennahe Grundwasser verlagert werden. Hier liefern die Untersuchungen zum Versickerungsverhalten auf gedränten Flächen und einem Halbschalenlysimeter durchaus vergleichbare Ergebnisse. Ein potenzielles Risiko für die Umwelt kann noch nicht abgeschätzt werden, da bislang kaum Daten zur Langzeitwirkung der untersuchten Arzneimittelwirkstoffe SDM und FLUB in den ermittelten Konzentrationen auf Boden- und Wasserorganismen vorliegen. Das Antiparasitikum FLUB wurde in der Gülle innerhalb kurzer Zeit nahezu vollständig abgebaut. Unter weiterer Berücksichtigung der im Vergleich zum Antibiotikum SDM geringeren Auswaschungsraten ist im Falle von FLUB eine Gefährdung des oberflächennahen Grundwassers unwahrscheinlich.

Im Sinne eines vorbeugenden Boden- und Grundwasserschutzes ist eine Düngieranwendung grundsätzlich zu vermeiden, wenn starke Niederschläge

kurz nach der Ausbringung zu erwarten sind; in sensiblen Bereichen wie Trinkwasserschutzgebieten sollte sie gänzlich unterlassen werden. Weiterhin sollte eine Reduzierung des Arzneimitteleinsatzes in der Tierhaltung auf das absolut notwendige therapeutische Maß realisiert werden.

Literatur

- BOXALL, A.B.A., P. BLACKWELL, R. CAVALLO, P. KAY and J. TOLLS, 2002: The sorption and transport of a sulphonamide antibiotic in soil systems.-Toxicol. Lett. 131: pp. 19-28.
- BUNZA, G., H.-E. DEISENHOFER, J. KARL, M. PORZELT und J. RIEDL, 1985: Beiträge zu Oberflächenabfluss und Stoffabtrag bei künstlichen Starkniederschlägen. I. Der künstliche Starkniederschlag der transportablen Beregnungsanlage nach Karl und Toldrian.-DVWK-Schriften Verlag Paul Parey Hamburg Berlin 71: pp. 1-35.
- BURKHARDT, M., K. STOOB, C. STAMM, H. SINGER und S. MÜLLER, 2004: Veterinary antibiotics in animal slurries - a new environmental issue in grassland research.-Grassl. Sci. 9: pp. 322-324.
- EMA, 1997: Flubendazole-Summary Report 2.-EMA/MRL/267/97-FINAL.
- HIRSCH, R., T. TERNES, K. HABERER and K. L. KRATZ, 1999: Occurrence of antibiotics in the aquatic environment.-Sci. Total Environ. 225: pp. 109-118.
- MÜLLER, S.R., 2003: Occurrence and fate of antibiotics in manure, soil and water.-Mitt. Lebensm. Hyg. 94: pp. 574-578.
- PLATE, P., 1991: Bodenlose Folgen?.-Veto 27: pp.15-17.
- THIELE, S., 2000: Adsorption of the antibiotic pharmaceutical compound sulfapyridine by a long-term differently fertilized loess Chernozem.-J. Plant Nutr. Soil Sci. 163: pp. 589-594.
- THIELE-BRUHN, S., 2003: Pharmazeutische Antibiotika in Böden - ein Überblick.-J. Plant Nutr. Soil Sci. 166: pp. 145-167.
- WEISS, K. und W. POPP, 2004: Quantifizierung der diffusen Belastung von Gewässern mit Fäkalbakterien aus landwirtschaftlich genutzten Flächen. Materialien Nr. 111, Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft.