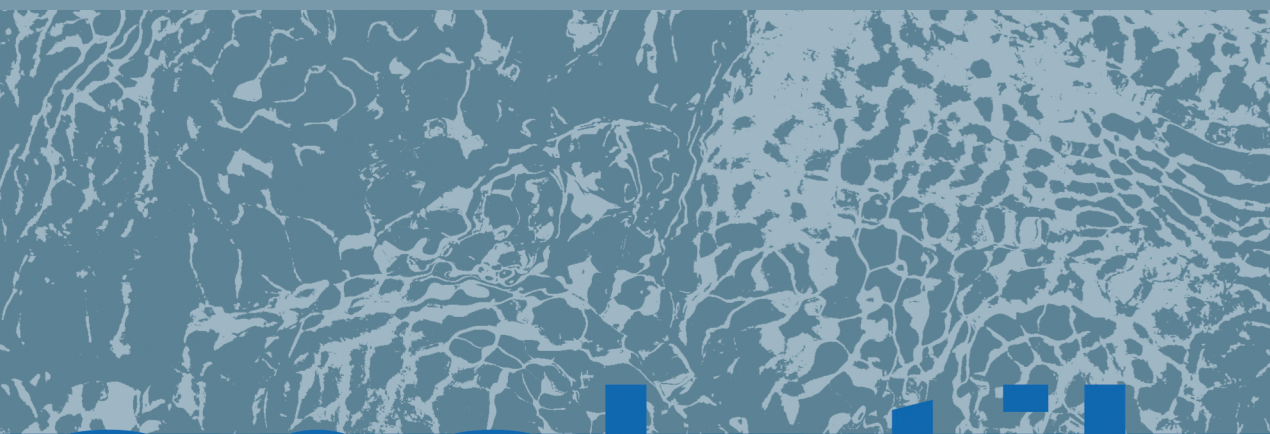




**Abschlussbericht:**

**Austrag von Tierarzneimitteln aus  
Wirtschaftsdünger in Sickerwasser,  
Grundwasser und oberirdische Gewässer**



**analytik**





**Abschlussbericht:**

**Austrag von Tierarzneimitteln aus Wirtschaftsdünger in Sickerwasser, Grundwasser und oberirdische Gewässer**

## Impressum

Austrag von Tierarzneimitteln aus Wirtschaftsdünger in Sickerwasser, Grundwasser und oberirdische Gewässer

### Herausgeber:

Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)  
Bürgermeister-Ulrich-Straße 160  
86179 Augsburg  
Tel.: 0821 9071-0  
Fax: 0821 9071-5556  
E-Mail: [poststelle@lfu.bayern.de](mailto:poststelle@lfu.bayern.de)  
Internet: [www.lfu.bayern.de](http://www.lfu.bayern.de)

### Bearbeitung/Text/Konzept:

LfU, Abt. 7., Dr. Klaus Weiß

### Redaktion:

LfU, Abt. 7., Dr. Klaus Weiß

### Bildnachweis:

Bayerisches Landesamt für Umwelt

### Druck:

Eigendruck der Druckerei Bayerisches Landesamt für Umwelt  
Gedruckt auf Papier aus 100 % Altpapier.

### Stand:

Dezember 2008

Diese Druckschrift wurde mit großer Sorgfalt zusammengestellt. Eine Gewähr für die Richtigkeit und Vollständigkeit kann dennoch nicht übernommen werden. Sofern in dieser Druckschrift auf Internetangebote Dritter hingewiesen wird, sind wir für deren Inhalte nicht verantwortlich.

## Kurzfassung

Die in der Tierhaltung eingesetzten Arzneimittelwirkstoffe werden teilweise unverändert oder als Metaboliten ausgeschieden und gelangen durch den Austrag von Wirtschaftsdünger in die Umwelt. Zwar sieht die Zulassung von Arzneimittelprodukten inzwischen eine Risikobewertung für das Verhalten in der Umwelt vor, es fehlen aber sehr viele Informationen über Wirkstoffe aus länger zugelassenen Präparaten, die für den Hauptanteil der Umweltbelastungen verantwortlich sind.

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurde die Verlagerung von fünf Arzneimittelwirkstoffen und deren Metaboliten in der Bodenpassage unter Einbeziehung des Standorttyps und der Bewirtschaftungsform auf 300 m<sup>2</sup> großen Flächen quantifiziert. Getestet wurden das Sulfonamidantibiotikum Sulfadimidin, das Makrolidantibiotikum Tylosin, das Fluorchinolonantibiotikum Enrofloxacin, das Tetracyclinantibiotikum Chlortetracyclin sowie das Antiparasitikum Flubendazol. Die Untersuchungen zur Auswaschung der mit Gülle ausgebrachten Tierarzneimittel in das oberflächennahe Grundwasser wurden auf gedränten Flächen, einem ehemaligen Trinkwassersammler und einem Halbschalen-Lysimeter unter Simulierung eines Starkregens durchgeführt.

Abflussmessungen weisen auf eine schnelle Wasserbewegung im Boden über Makroporen hin. Der Gesamtaustrag über den Dränabfluss erreichte bei den Beregnungsversuchen bis zu 16 % der mit der Schweinegülle ausgebrachten Arzneimittelwirkstoffe. Die höchsten Auswaschungsraten wurden bei Tylosin, gefolgt von Sulfadimidin, Enrofloxacin und Flubendazol ermittelt. Chlortetracyclin wurde mit dem Sickerwasser nicht verfrachtet. Die Grünlandflächen wiesen aufgrund der fehlenden Bodenbearbeitung ein ausgeprägtes Makroporensystem bis zur Grasnarbe auf. Dies hatte im Vergleich zu Ackerflächen höhere Konzentrationen und Frachten an Arzneimittelwirkstoffen im Sickerwasser zur Folge. Hochgerechnet auf einen Hektar Grünland sind bis zu 2,5 g Sulfadimidin, 0,5 g Tylosin und 0,1 g Flubendazol einschließlich der Metaboliten über den Drän abgeflossen. Nachdem über den Dränablauf nur ein Teil des Sickerwassers erfasst wird (Acker 1-30 %, Grünland 50-65 %), dürften die Arzneimittelfrachten im Sickerwasser noch deutlich höher liegen. Selbst im Trinkwassersammler (4,5 m Tiefe) konnten die mit der Gülle ausgebrachten Tierarzneimittel nachgewiesen werden. Hier wird das Risiko bei der Ausbringung von organischem Wirtschaftsdünger im Einzugsgebiet von Trinkwasserfassungen mit oberflächennahem Grundwasser besonders deutlich.

Aus den Projektergebnissen können folgende Empfehlungen für die landwirtschaftliche Praxis abgeleitet werden. Durch die Ausbringung von Gülle ist eine Verunreinigung des oberflächennahen Grundwassers mit Arzneimittelwirkstoffen nicht auszuschließen. Aus Vorsorgegesichtspunkten aber auch wegen der stetigen Zunahme von Resistenzen sollte vor allem der Einsatz von Antibiotika in der Landwirtschaft auf das unbedingt erforderliche Maß reduziert werden. Auf die prophylaktische Verabreichung von Medikamenten sollte aus Sicht des Umweltschutzes gänzlich verzichtet werden. Düngereinsatz ist grundsätzlich zu vermeiden, wenn starke Niederschläge kurz nach der Ausbringung zu erwarten sind. In besonders sensiblen Bereichen wie der engeren Schutzzone von Trinkwasserfassungen sollte ein Ausbringen von Wirtschaftsdünger auch in Hinblick auf eine mögliche Auswaschung von Nährstoffen (z.B. Nitrat) und Fäkalbakterien gänzlich unterbleiben.



---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Material und Methoden</b>	<b>11</b>
2.1	Versuchsdurchführung	11
2.1.1	Berechnungsanlage	12
2.1.2	Berechnungsversuche gedränte Flächen	13
2.1.2.1	Berechnungsversuche tertiäres Hügelland	14
2.1.2.2	Berechnungsversuche Ammeraue	14
2.1.2.3	Berechnungsversuch Ammermoos	14
2.1.3	Berechnungsversuche Trinkwassersammler	14
2.1.4	Berechnungsversuche Halbschalenlysimeter	14
2.2	Analytik	15
2.2.1	Sulfadimidin	15
2.2.2	Enrofloxacin	15
2.2.3	Tylosin	16
2.2.4	Chlortetracyclin	16
2.2.5	Flubendazol	17
2.3	Bakteriologisch-hygienische Untersuchungen	17
2.3.1	Probenahme, Transport und Aufbewahrung der Proben	17
2.3.2	Bestimmung der fäkalcoliformen Bakterien	17
2.3.3	Bestimmung der fäkalen Enterokokken	17
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>19</b>
3.1	Sulfadimidin	19
3.1.1	Gülle	19
3.1.2	Sickerwasserfluss	20
3.1.3	Acker tertiäres Hügelland (AR1, AR2, AR3)	20
3.1.4	Acker Ammeraue mit Kleegrasanbau (AK)	22
3.1.5	Wiese Ammermoos (WT)	23
3.1.6	Wiese Ammeraue (W1)	23

3.1.7	Halbschalenlysimeter unter Grünland (LY)	24
3.1.8	Trinkwassersammler (TW)	25
3.1.9	Wiederfindungsraten	26
3.2	Enrofloxacin	27
3.2.1	Gülle	27
3.2.2	Sickerwasserfluss	27
3.2.3	Ackerstandorte (AS1, AG)	28
3.2.4	Wiese Ammeraue (W1, W2)	28
3.2.5	Wiederfindungsraten	29
3.3	Tylosin	29
3.3.1	Gülle	29
3.3.2	Sickerwasserfluss	30
3.3.3	Acker tertiäres Hügelland (AH1, AH2, AH3)	30
3.3.4	Acker Ammeraue gepflügt / geeggt (AP)	32
3.3.5	Wiese Ammeraue (W1, W2)	32
3.3.6	Halbschalenlysimeter unter Grünland (LY)	33
3.3.7	Trinkwassersammler (TW)	35
3.3.8	Wiederfindungsraten	35
3.4	Chlortetracyclin	36
3.4.1	Gülle	36
3.4.2	Sickerwasserfluss	37
3.4.3	Acker Ammeraue gepflügt / geeggt (AP)	37
3.4.4	Wiese Ammeraue (W1, W2)	38
3.5	Flubendazol	38
3.5.1	Gülle	38
3.5.2	Sickerwasserfluss	38
3.5.3	Acker tertiäres Hügelland (AE1, AE2, AE3)	39
3.5.4	Acker Ammeraue gepflügt / geeggt (AP)	42
3.5.5	Wiese Ammeraue (W1)	42
3.5.6	Halbschalenlysimeter unter Grünland (LY)	43
3.5.7	Trinkwassersammler (TW)	45



---

3.5.8	Wiederfindungsraten	46
<b>4</b>	<b>Abschlussdiskussion</b>	<b>47</b>
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>51</b>
<b>6</b>	<b>Literatur</b>	<b>53</b>



# 1 Einleitung

Tierarzneimittel werden häufig bei intensiver Tierhaltung angewandt. Den Hauptanteil der verordneten Tierarzneimittel stellen die Antibiotika dar. 1999 wurden EU-weit 4700 Tonnen Antibiotikawirkstoffe in der Tierhaltung eingesetzt. In Deutschland lag die Aufwandmenge im Jahr 2003 bei 670 Tonnen (UBA-Texte 29/05). Die meisten Antibiotika werden in der Schweine- und Geflügelhaltung angewandt, vor allem bei der Therapie und Prophylaxe von Infektionskrankheiten. Die vom behandelten Tier ausgeschiedenen Wirkstoffe sowie deren Metaboliten oder Abbauprodukte gelangen durch Stallmist und Gülle als Dünger in die Umwelt. In den letzten 10 Jahren hat das wissenschaftliche Interesse an Tierarzneimitteln in Wirtschaftsdünger, Boden, Grundwasser und oberirdischen Gewässern deutlich zugenommen. Neben dem Verbleib und Verhalten dieser Stoffe in der Umwelt war auch die Verbreitung von Resistenzgenen bzw. antibiotikaresistenten Keimen Ziel der Untersuchungen. Zwar sieht die Zulassung von Arzneimittelprodukten inzwischen eine Umweltrisikobewertung vor, es fehlen aber immer noch viele Informationen über Wirkstoffe aus länger zugelassenen Präparaten, die für den Hauptanteil der Umweltbelastungen verantwortlich sind.

Tetracycline stellen die mengenmäßig bedeutendste Wirkstoffgruppe der Antibiotika dar. Sie werden nur geringfügig im Tier metabolisiert und gelangen zu hohen Anteilen in die Wirtschaftsdünger. Es ist bekannt, dass Tetracycline im Boden eine starke Sorptionsneigung aufweisen, im Oberboden persistieren können und die Bioverfügbarkeit gering ist. Im Oberboden regelmäßig mit Schweinegülle gedüngter Flächen wurden Tetracycline in Konzentrationen von teilweise deutlich oberhalb von 100 µg/kg Boden nachgewiesen (Hamscher et al., 2003). Nach Winckler und Grafe (2000) erreichten Tetracycline Konzentrationen bis zu 900 µg/kg Boden, die über der minimalen Hemmkonzentration (>500 µg/l) pathogener Keime lagen. Eine Verlagerung dieser Verbindungen in das Grundwasser wurde trotz der sehr starken Sorption im Oberboden in einzelnen Fällen auf sandigen Böden beobachtet (0,05-0,14 µg/l; Pawelzick, 2005). Der im vorliegenden Projekt untersuchte Wirkstoff **Chlortetracyclin (CTC)** wird häufig in der Schweinehaltung bei bakteriell bedingten Erkrankungen des Respirations- und Verdauungstraktes sowie zur Prophylaxe in Stresssituationen (Umstellungen) eingesetzt. Er kann zum Teil im Magen-Darmtrakt zu inaktiven Iso-Chlortetracyclin umgewandelt werden. Der größte Teil wird jedoch renal oder über Fäzes in aktiver Form ausgeschieden. In frischer Gülle wurden bis zu 112 mg/kg Chlortetracyclin (Blackwell et al., 2005), im Oberboden bis zu 810 µg/kg nachgewiesen (Gans & Sattelberger, 2005). Positive Befunde im Grundwasser liegen bislang nicht vor.

Die Wirkstoffgruppe der Sulfonamide zählt ebenfalls zu den häufig eingesetzten Tierantibiotika. Sulfonamide werden vor allem in der Schweine-, Kälber- und Geflügelmast eingesetzt und von den Tieren zu einem großen Teil in unveränderter Form oder als inaktiver Acetylm metabolit wieder ausgeschieden. Sie weisen einerseits nur ein geringes Abbaupotenzial in der Gülle (Berger et al., 1986) und in der Umwelt (Lunestad et al., 1995) auf, andererseits können sie aufgrund der guten Wasserlöslichkeit und ihres niedrigen Sorptionskoeffizienten mit dem abfließenden Wasser verfrachtet werden (Boxall et al., 2002) und somit möglicherweise auch in das oberflächennahe Grundwasser oder in oberirdische Gewässer gelangen. 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 Sulfadimidin sind beschrieben (Burkhardt et al., 2004; Müller, 2003).

Mengenmäßig weniger bedeutend als die Sulfonamide ist die Wirkstoffgruppe der Fluorchinolone. Hauptvertreter der veterinärmedizinisch eingesetzten Chinolone ist das **Enrofloxacin (ENRO)**, dessen Einsatz sich aufgrund der hohen bakteriziden Wirksamkeit in den letzten Jahren vermehrt hat. Bis zu 75 % der verabreichten Menge werden vor allem über Harn ausgeschieden, bei Schweinen davon wiederum bis zu 50 % als pharmakologisch wirksames Ciprofloxacin. In Schweinegülle wurden bis zu 40 µg/l Enrofloxacin nachgewiesen, in Putenmist bis zu 8,3 mg/kg TM und im Boden bis 0,2 mg/kg TM (Gans & Sattelberger, 2005). Chinolone werden im Boden stark gebunden und sind nahezu immobil. Die Gefahr einer Versickerung oder Abschwemmung wird somit als marginal eingestuft (Wetzstein, 2001).

Die Wirkstoffgruppe der Makrolide stellt das Mittel der Wahl für die Prophylaxe und Behandlung von bakteriell bedingten respiratorischen Erkrankungen bei Schweinen und Rindern dar. Die Exkretion findet vor allem über Fäzes statt. Einer der wichtigsten Vertreter dieser Wirkstoffgruppe ist das ausschließlich in der Veterinärmedizin eingesetzte **Tylosin (TYL)**. Das im Handel befindliche Tylosin setzt sich aus vier Verbindungen (Tylosin A, B, C, D) zusammen. Die Hauptkomponente Tylosin A macht dabei über 80 % aus. In frischer Gülle wurde Tylosin in Konzentrationen bis zu 116 mg/kg (De Liguoro et al., 2003), im Boden bis zu 50 µg/kg gefunden (Blackwell et al., 2005). Tylosin wurde bisher weder in Sickerwässern noch im Grundwasser nachgewiesen. Grund hierfür könnten ein schneller Abbau in der Gülle und im Boden sein (Blackwell et al., 2005; Ingerslev & Halling-Sorensen, 2001; Loke et al., 2000).

Neben den Antibiotika spielen auch die in der Tierhaltung eingesetzten Antiparasitika mengenmäßig eine bedeutende Rolle. Während zum Abbau- und Umweltverhalten der Endektoparasitika (makrozyclische Lactone, z.B. Ivermectin) zahlreiche Publikationen vorliegen (z.B. Halley et al., 1989), gibt es für die in den letzten Jahren wesentlich häufiger verwendeten Endoparasitika (Benzimidazole) nur sehr wenig Datenmaterial. 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 Hydroxy-Flubendazol immer noch toxikologische Eigenschaften aufweisen (EMEA, 1997).

Ziel unserer Untersuchungen war es, den Transport von Tierarzneimitteln über das Sickerwasser unter Einbeziehung des Standorttyps und der Bewirtschaftungsform flächenhaft zu bilanzieren und somit die unzureichenden Kenntnisse zur Persistenz und Mobilität von Tetracyclinen, Sulfonamiden, Fluorchinolonen, Makroliden und Benzimidazolen in der Umwelt zu verbessern. Den gewonnenen Daten wurde das Auswaschungsverhalten von Fäkalbakterien (fäkalcoliforme Bakterien, fäkale Enterokokken) aus Wirtschaftsdünger gegenübergestellt. Die Untersuchungen wurden dankenswerterweise finanziert durch das Bayerische Staatsministerium für Umwelt und Gesundheit.

## 2 Material und Methoden

### 2.1 Versuchsdurchführung

In einem Betrieb für Schweinehaltung wurden bei Infektionen u.a. die Antibiotika Sulfadimidin und Enrofloxacin parenteral eingesetzt. Die Antibiotika Tylosin und Chlortetracyclin sowie das Antiparasitikum Flubendazol wurden über das Futter verabreicht. Die Arzneimittel wurden sequentiell verabreicht, es fand somit keine Mischung der Stoffe statt. Die Ausscheidungen der behandelten Tiere konnten nach Einhalten der vorgeschriebenen Absetzzeit direkt aus dem aufgestauten Güllekanal entnommen und in einer leeren Güllegrube bis zum Ausbringen auf den Versuchsfeldern zwischengelagert werden.

Die Versickerungsversuche wurden auf gedrähten, landwirtschaftlich genutzten Flächen, über einem ehemaligen Trinkwassersammler und auf einem Halbschalenlysimeter durchgeführt (Tab. 1).

Tab. 1: Übersicht über die Versuchsfelder einschließlich Zeitpunkt der Gülleausbringung und untersuchte Tierarzneimittel.

<p><b>A</b>cker:</p> <p>tertiäres Hügelland, Lkr. Pfaffenhofen</p> <p>Braunerden aus Lösslehm, z.T. pseudovergleyt</p> <p>Winterroggen [Sulfadimidin; Parzellen 1, 2, 3 (<u>AR1</u>, <u>AR2</u>, <u>AR3</u>); 4.5., 11.5., 25.5.2004]</p> <p><u>E</u>rbse / Hafer [Flubendazol; Parzellen 1, 2, 3 (<u>AE1</u>, <u>AE2</u>, <u>AE3</u>); 9.7., 26.7., 2.8.2005]</p> <p><u>S</u>enf [Enrofloxacin; Parzelle 1 (<u>AS1</u>); 23.5., 21.6.2006]</p> <p><u>H</u>afer [Tylosin; Parzellen 1, 2, 3 (<u>AH1</u>, <u>AH2</u>, <u>AH3</u>); 15.5., 22.5., 31.5.2007]</p>
<p><b>A</b>cker:</p> <p>Ammerau, Lkr. Weilheim/Schongau</p> <p>Auengley</p> <p>3-jährige <u>K</u>lee-grasnutzung [Sulfadimidin; (<u>AK</u>); 5.10.2004]</p> <p>ge<u>p</u>flügt / geeggt nach Maisernte [Flubendazol; (<u>AP</u>); 15.11.2005]</p> <p>ge<u>g</u>rubbert nach Weizenernte [Enrofloxacin; (<u>AG</u>); 5.9.2006]</p> <p>ge<u>p</u>flügt / geeggt nach Weizenernte [Tylosin; (<u>AP</u>); 7.8.2007]</p> <p>ge<u>p</u>flügt / geeggt nach Weizenernte [Chlortetracyclin; (<u>AP</u>); 23.10.2007]</p>
<p><b>W</b>iese:</p> <p>Ammermoos, Lkr. Weilheim/Schongau</p> <p><u>T</u>orfboden</p> <p>Sulfadimidin; (<u>WT</u>); 10.8.2004</p>

<p><b>Wiese:</b></p> <p>Ammeraue, Lkr. Weilheim/Schongau</p> <p>Auengley</p> <p>Sulfadimidin; Parzelle 1 (<u>W1</u>); 11.10.2006</p> <p>Flubendazol; Parzelle 1 (<u>W1</u>); 11.10.2005</p> <p>Enrofloxacin; Parzelle 1, 2 (<u>W1</u>; <u>W2</u>); 25.7., 17.8.2006</p> <p>Tylosin; Parzelle 1, 2 (<u>W1</u>; <u>W2</u>); 24.7., 31.7.2007</p> <p>Chlortetracyclin; Parzelle 1, 2 (<u>W1</u>; <u>W2</u>); 9.10., 16.10.2007</p>
<p><b>Halbschalenlysimeter unter Grünland:</b></p> <p>Ammeraue, Lkr. Weilheim/Schongau</p> <p>Auengley</p> <p>[Sulfadimidin; (<u>LY</u>); 13.7.2004]</p> <p>[Flubendazol; (<u>LY</u>); 4.10.2005]</p> <p>[Tylosin; (<u>LY</u>); 17.7.2007]</p>
<p><b>Fassungsbereich eines ehemaligen <u>Trink</u>wassersammlers:</b></p> <p>Jungmoräne, Lkr. Rosenheim</p> <p>Tiefenumbruchboden mit hohem Kiesanteil</p> <p>Brache [Sulfadimidin; (<u>TW</u>); 22.9.2004]</p> <p>Brache [Flubendazol; (<u>TW</u>); 30.8.2005]</p> <p>Brache [Tylosin; (<u>TW</u>); 26.6.2007]</p>

Tab. 1 (Fortsetzung): Beschreibung der Versuchsflächen einschließlich Zeitpunkt der Gülleausbringung und untersuchte Tierarzneimittel.

### 2.1.1 Beregnungsanlage

Mit Hilfe einer Beregnungsanlage nach KARL und TOLDRIAN (Bunza et al., 1985) wurden Versuchsflächen von 10 m x 30 m gleichmäßig beregnet. Die Wasserversorgung der Anlage erfolgte über C-Schläuche aus einem Hydranten, ein 5 m<sup>3</sup> fassender Gummicontainer diente als Zwischenpuffer (Abb. 1). Der für die Beregnung notwendige Wasserdruck von 4 bar wurde von einer Pumpe erzeugt. Die eigentliche Beregnungsanlage bestand aus U-förmig zusammengesetzten Rohrstücken, auf die 70 cm hohe Standrohre mit Verteilerdüsen aufgeschraubt waren. Über die Anzahl der Düsen wurde die Niederschlagsintensität eingestellt.

### 2.1.2 Beregnungsversuche gedränte Flächen

Der Großteil der Beregnungsversuche wurde auf gedränten, landwirtschaftlich genutzten Flächen durchgeführt. Die Versuchsflächen von 10 m x 30 m wurden derart ausgewählt, dass sie in der Mitte von einem Dränstrang (Tiefe 70 - 120 cm) durchzogen wurden (Abb. 1). Die Dränen bestanden aus einem perforierten flexiblen Kunststoffrohr mit einem Durchmesser von 8-10 cm. Bei den Versuchsansätzen wurde Schweinegülle nach der Schleppschauchmethode streifenförmig ausgebracht. Die Düngemenge betrug nach Empfehlung der Düngeverordnung 25 m<sup>3</sup>/ha Gülle (750 l pro 300 m<sup>2</sup> Versuchsfläche). Eine genaue Dosierung wurde durch manuelles Ausbringen des Wirtschaftsdüngers mit Hilfe einer Tauchpumpe im Güllefass und einer Schlauchleitung gewährleistet.

Durch Aufsetzen von 14 Standrohren mit Verteilerdüsen wurde eine homogene Niederschlagsintensität von 20 mm/h eingestellt. Mit einer Beregnungsdauer von 2,5 Stunden pro Versuch wurde ein Niederschlag von 50 mm simuliert, was einem Starkregen entspricht. Diese Wassermenge versickerte vollständig auf den Flächen, ein Oberflächenabfluss fand somit nicht statt. Die Beregnung wurde innerhalb einer Stunde nach dem Ausbringen der Gülle begonnen. Vor der Beregnung führten die Dränen in der Regel kein Wasser. Zur Quantifizierung des unterirdischen lateralen Abflusses wurde der Teil des infiltrierten Wassers herangezogen, der unmittelbar nach der Beregnung über die Dränleitung abfloss. Der Dränablauf wurde an einem 60° V-Wehr aufgestaut und die Durchflussmenge mit Hilfe eines Druckpegelsensors und eines Datenloggers kontinuierlich aufgezeichnet (Abb. 1). Ein automatischer Probennehmer hat 30-Minuten-Mischproben (zeitproportional, 5 Min.) entnommen, die anschließend in 1-Liter Glasflaschen in das Labor transportiert wurden. Die Konzentrationen der eingesetzten Arzneimittelwirkstoffe und deren Metaboliten wurden mittels LC-MS/MS ermittelt und die Frachten unter Berücksichtigung der Abflussmengen berechnet.

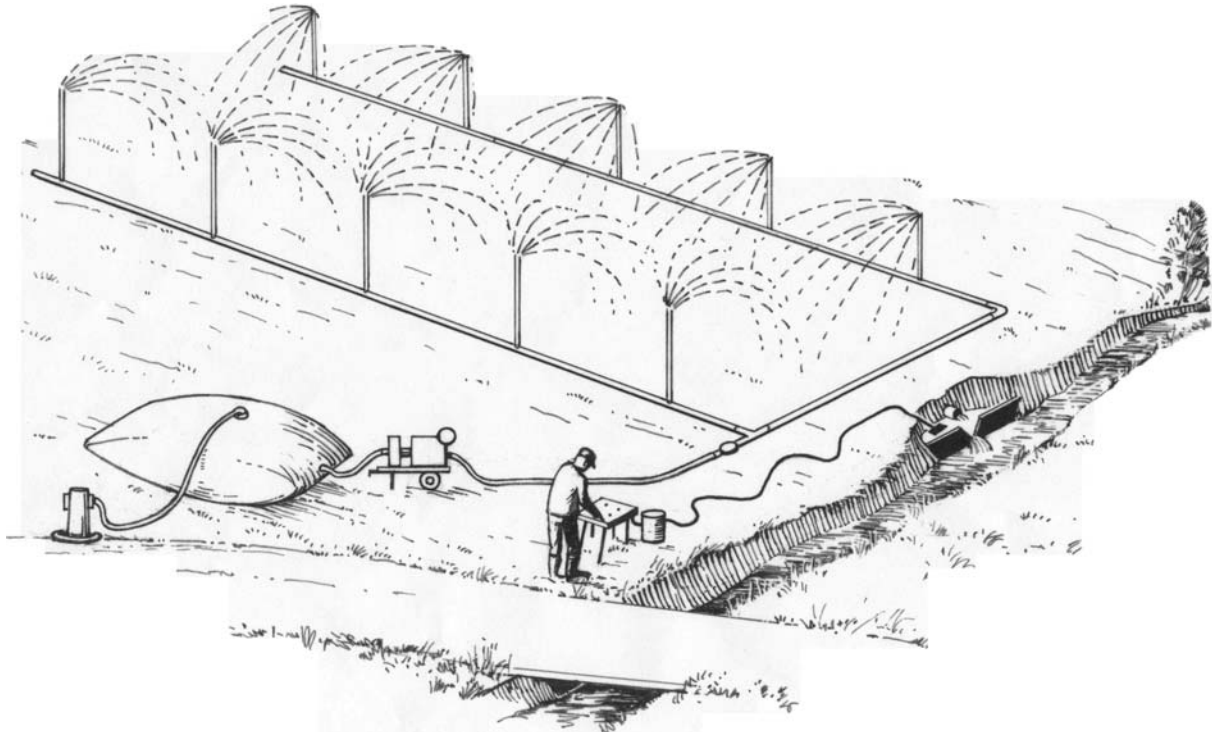


Abb. 1: Beregnungsanlage.

#### **2.1.2.1 Beregnungsversuche tertiäres Hügelland**

Acht Kilometer westlich von Scheyern (Landkreis Pfaffenhofen, Oberbayern) wurden Beregnungsversuche auf der Ackerfläche eines ökologisch geführten Betriebes durchgeführt (vgl. Tab. 1). Die Flächen wurden seit mehreren Jahren nicht mehr gedüngt. Auf der leicht geneigten Ackerfläche (ca. 5 %) herrschen Braunerden aus Lösslehm vor, im unteren Hangbereich teilweise pseudovergleyt. Der Bodenkörper war gut durchwurzelt und bis 40 cm Tiefe von Schrumpfrissen durchzogen.

#### **2.1.2.2 Beregnungsversuche Ammerau**

In der Ammerau (Landkreis Weilheim/Schongau, Oberbayern) wurden Beregnungsversuche auf einem Acker- und einem Grünlandstandort (Wiese) durchgeführt (vgl. Tab. 1). Das Gebiet ist durch Aufschüttungen und Ablagerungen aus Flusssedimenten der Ammer entstanden. Diese Auenböden (alluviale Böden) sind von tonigen und fein-, mittel- bis grobsandigen Substraten geprägt, die sich je nach Sedimentation in verschiedenen mächtigen linsen- und bänderförmigen Formationen abgelagert haben. Insbesondere auf Grünland hat sich durch Regenwurm-, Maus- und Maulwurf-tätigkeiten ein ausgeprägtes Makroporensystem im Boden entwickelt.

#### **2.1.2.3 Beregnungsversuch Ammermoos**

Nahe Weilheim/Oberbayern wurde das Auswaschungsverhalten von Sulfadimidin auf einer Grünlandfläche im Ammermoos untersucht (vgl. Tab. 1). Der Standort zeichnet sich durch reinen Torfboden mit einer Mächtigkeit von über einem Meter aus. Der aus einzelnen kurzen Tonröhren zusammengesetzte Dränstrang liegt in 50–60 cm Tiefe.

#### **2.1.3 Beregnungsversuche Trinkwassersammler**

Im Fassungsgebiet der aufgelassenen Trinkwasserversorgung Höhenrain (Landkreis Rosenheim, Oberbayern) wurden Beregnungsversuche über einem Trinkwassersammler durchgeführt (Tab. 1). Der aus nord-östlicher Richtung kommende Grundwasserstrom wird am auslaufenden Hangfuß in perforierten Tonrohren gesammelt und zu einer zentralen Wasserfassung weitergeleitet. Die vor ca. 30 Jahren durchgeführten Verlegearbeiten zerstörten die Schichtung des aus Jungmoräne entstandenen Bodenkörpers. Somit handelt es sich auf diesem Standort um einen anthropogen beeinflussten Bodentyp bzw. Tiefenumbruchboden mit hohem Kiesanteil. Schwache Quellaustritte am Hangfuß lassen vernässte Flächen mit Nassgleymerkmalen entstehen. Im Einzugsbereich der Wasserfassung wird auf den Hanglagen mit tiefgründigen Parabraunerden intensive Landwirtschaft betrieben; eine Grünlandnutzung ist untergeordnet. Die Beregnungsversuche wurden auf einer nicht bewirtschafteten Grünfläche über einem 4,50 m tief gelegenen Trinkwassersammler durchgeführt. Abflussmessungen und Probenahme fanden in der 100 m entfernten zentralen Wasserfassung statt.

#### **2.1.4 Beregnungsversuche Halbschalenlysimeter**

Die Außenstelle des Bayerischen Landesamtes für Umwelt liegt etwa 50 km südlich von München in Wielenbach bei Weilheim/Oberbayern. Auf dem Versuchsgelände wurde im Jahr 2000 ein Halbschalenlysimeter mit verschiedenen Mess- und Probenahmeeinrichtungen zur Erfassung des Sickerwassers installiert (Bastawos, 2003). Ausgehend von einem Schacht wurden in 90 cm und 150 cm Tiefe jeweils drei PVC-Halbschalen mit einer Länge von 5 m (Auffangfläche 0,6 m<sup>2</sup>) leicht ansteigend in den Boden getrieben. Die Schalen verlaufen im Winkel von 60° strahlenförmig auseinander, wobei beide Ebenen um 30° zueinander versetzt liegen. Das Halbschalenlysimeter befindet sich in extensiv bewirtschaftetem Grünland. Der Standort ist durch Ablagerungen aus Flusssedimenten der Ammer entstanden. Diese Auenböden (alluviale Böden) sind von fein-, mittel- und grobsandigen Substraten geprägt, die sich je nach Sedimentation in verschiedenen mächtigen linsen- und bänderförmigen Formationen abgelagert haben. Intensive Durchwurzlung und Wurmtätigkeit führten im Boden zu einem ausgeprägten Makroporensystem. Die Versuchsfläche von 10 m x 10 m wurde derart ausgewählt, dass alle Halbschalen im Sickerbereich des Beregnungswassers lagen. Pro Versuch wurden 250 Liter Schwei-



negülle ausgebracht. Aus sechs Standrohren wurde über 2,5 Stunden mit einer Niederschlagsintensität von 20 mm/h berechnet. Das über die Halbschalen austretende Sickerwasser wurde mit Hilfe von Kippwaagenzählern und einem Datenlogger quantifiziert.

## 2.2 Analytik

### 2.2.1 Sulfadimidin

Die nahezu faserfreien Gülleproben (Gehalt an Trockensubstanz TS 1–2 %) wurden mit Leitungswasser 1:10 verdünnt und zur Messung gebracht.

Das Sickerwasser wurde in Glasflaschen abgefüllt und im Kühlschrank bei 4 °C maximal 5 Tage bis zur Extraktion aufbewahrt. 100 ml einer Probe wurden 1 g NaCl und ein interner Standard (Benzanilid) zugefügt. Die Festphasenextraktion erfolgte mit Polymerphase gefüllten Säulen (Chromabond Easy 6 ml, 200 mg Füllmenge, Macherey Nagel), die mit 5 ml Methanol konditioniert worden waren. Nach dem Durchlauf der Probe wurde die Phase im Stickstoffstrom getrocknet und mit 4 ml Acetonitril und 6 ml Methanol eluiert. Das Eluat wurde im Stickstoffstrom eingeeengt und der Rückstand mit 1 ml 50 %iger wässriger Methanollösung aufgenommen und zur Messung gebracht.

Die Messungen wurden an einem LC–MS/MS der Firma Thermo Finnigan (MS Quantum; Surveyor HPLC System; Vorsäule: Phenomenex Polar 4x2 mm; Trennsäule: Phenomenex Synergy Polar 150x2 mm, 80 Å) und an einem LC–MS/MS–Ion–Trap der Firma Thermo Finnigan durchgeführt (MS DUO; Jasco HPLC System; Vorsäule: Phenomenex Polar 4x2 mm; Trennsäule: Phenomenex Synergy Polar 150x2 mm, 80 Å). Das Injektionsvolumen betrug 20 µl, die Flussrate 0,2 ml/min und die Säulentemperatur 12 °C. Die mobile Phase A bestand neben HPLC-Wasser aus 5 % Methanol und 0,05 % Ameisensäure, die mobile Phase B aus 95 % Methanol und 0,05 % Ameisensäure (0–30 min: 10 % A; 30–38 min: 90 % A; 38–45 min: 10 % A). Bei jeder Messserie wurde die Methode sowie die Wiederfindungsrate mit den Standards SDM und N<sup>4</sup>-Acetyl-Sulfadimidin, dem internen Standard Benzanilid (alle Sigma-Aldrich) sowie Blindproben überprüft. Die durchschnittliche Wiederfindungsrate lag bei 75 % für Sulfadimidin und 95 % für N<sup>4</sup>-Acetyl-Sulfadimidin.

### 2.2.2 Enrofloxacin

Die Gülleproben (TS 1–2 %) wurden mit Münchener Leitungswasser 1:10 verdünnt. 100 ml davon wurden mit 150 µl Schwefelsäure (25 %ig), 2 ml Citratpuffer (Citronensäure 1 mol/l, gemischt mit 1-molarer Natronlauge; pH 2,9) und dem internen Standard Norfloxacin (1 mg/l) versetzt. Anschließend erfolgte die Festphasenextraktion mit Polymerphase gefüllten Säulen (Chromabond Easy 6 ml, 200 g Füllmenge, Macherey Nagel), die mit 5 ml Methanol konditioniert worden waren. Nach Durchlauf der Probe wurde die Phase im Stickstoffstrom getrocknet und mit 4 ml Acetonitril (1 %ig ameisensauer) und 4 ml Methanol (1 %ig ameisensauer) eluiert. Das Eluat wurde im Stickstoffstrom getrocknet und mit 1 ml Citratpuffer (1:10-Gemisch aus 1-molarem Citratpuffer und Methanol) aufgenommen. Verunreinigungen wurden bei 30.000 g abzentrifugiert. Der Überstand wurde zur Messung gebracht.

Jeweils 1.000 ml Sickerwasser wurde in Glasflaschen abgefüllt und im Kühlschrank bei 4 °C maximal fünf Tage bis zur Extraktion aufbewahrt. Mit Ausnahme des Extraktionsvolumens von 1.000 ml entspricht das Extraktionsverfahren demjenigen für Gülle (s.o.).

Die Messungen wurden an einem LC–MS/MS–Ion–Trap der Firma Thermo Finnigan durchgeführt (MS DUO; Jasco HPLC System; Vorsäule: Phenomenex Polar 4x2 mm; Trennsäule: Phenomenex Synergy Polar 150x2 mm, 80 Å). Das Injektionsvolumen betrug 5–20 µl, die Flussrate 0,2 ml/min und die Säulentemperatur 12 °C. Die mobile Phase A bestand neben HPLC-Wasser aus 95 % Methanol und 0,05 % Ameisensäure, die mobile Phase B aus 5 % Methanol und 0,05 % Ameisensäure (0–10 min:

50 % A; 10–15 min: 90 % A; 15–25 min: 50 % A). Bei jeder Messserie wurde die Methode sowie die Wiederfindungsrate mit dem Standard <sup>13</sup>C–Ciprofloxacin, dem internen Standard Norfloxacin sowie Blindproben überprüft (Standards von Promochem). Die gemittelten Wiederfindungsraten von <sup>13</sup>C–Ciprofloxacin und Norfloxacin schwankten zwischen 16 % und 100 %.

### 2.2.3 Tylosin

Die Gülleproben (TS 1–2 %) wurden 20 min bei 30.000 g zentrifugiert. Vom Überstand wurden 0,5 ml zur Messung gebracht.

Das Sickerwasser wurde in Glasflaschen abgefüllt und im Gefrierschrank bei –18 °C bis zur Extraktion aufbewahrt. 100 ml einer Sickerwasserprobe wurden dekantiert und ein interner Standard (Clarythromycin, von Promochem) zugefügt. Die Festphasenextraktion erfolgte mit Polymerphase gefüllten Säulen (Chromabond Easy 6 ml, 200 mg Füllmenge, Macherey Nagel), die mit 5 ml Methanol konditioniert worden waren. Nach dem Durchlauf der Probe wurde die Phase im Stickstoffstrom getrocknet und mit 8 ml Methanol (1 %ig essigsauer) eluiert. Das Eluat wurde im Stickstoffstrom eingeeengt und der Rückstand mit 1 ml 10 %iger wässriger Methanollösung aufgenommen und zur Messung gebracht. Verunreinigungen wurden vorab bei 30.000 g abzentrifugiert.

Die Messungen wurden an einem LC–MS/MS der Firma Applied Biosystems durchgeführt (Sciex 4000 Q-Trap; Jasco HPLC System; Vorsäule: Phenomenex Polar 4x2 mm; Trennsäule: Phenomenex Synergy Polar 150x2 mm, 80 Å). Das Injektionsvolumen betrug 10–100 µl, die Flussrate 0,3 ml/min und die Säulentemperatur 30 °C. Die mobile Phase A bestand neben HPLC-Wasser aus 95 % Methanol und 0,05 % Ameisensäure, die mobile Phase B aus 5 % Methanol und 0,05 % Ameisensäure (0–18 min: 10 % A; 18–24 min: 90 % A; 24–31 min: 10 % A). Bei jeder Messserie wurde die Methode sowie die Wiederfindungsrate mit Blindproben, internem Standard, den Standards Tylosin A und B (beide bezogen von „Katholieke Universiteit Leuven“, Belgien) sowie mit Standardaddition überprüft. Die Wiederfindungsrate lag im Mittel bei 80 % für Tylosin A und 83 % für Tylosin B.

### 2.2.4 Chlortetracyclin

Die Gülleproben (TS 1–2 %) wurden unmittelbar nach Entnahme im Verhältnis 9:1 mit Citratpuffer versetzt (Citronensäure 1 mol/l, 9:1 mit Methanol verdünnt, mit 20 %iger Natronlauge pH 2–3 eingestellt) und 20 min bei 30.000 g zentrifugiert. Vom Überstand wurden 0,5 ml zur Messung gebracht.

In 1 Liter Probenehmerflaschen (PP) wurden jeweils 100 ml Citratpuffer (s.o.) vorgelegt. Das Sickerwasser mit Puffer wurde in Glasflaschen abgefüllt und im Gefrierschrank bei –18 °C bis zur Extraktion aufbewahrt. 1.000 ml einer Sickerwasserprobe wurden dekantiert. Die Festphasenextraktion erfolgte mit Polymerphase gefüllten Säulen (Chromabond Easy 6 ml, 200 mg Füllmenge, Macherey Nagel), die mit 5 ml Methanol konditioniert worden waren. Nach dem Durchlauf der Probe wurde die Phase im Stickstoffstrom getrocknet und mit 8 ml Methanol (1 %ig essigsauer) eluiert. Das Eluat wurde im Stickstoffstrom eingeeengt und der Rückstand mit 1 ml Citratpuffer aufgenommen und zur Messung gebracht. Verunreinigungen wurden vorab bei 30.000 g abzentrifugiert.

Die Messungen wurden an einem LC-MS/MS-Ion-Trap der Firma Thermo Finnigan durchgeführt (MS DUO; Jasco HPLC System; Vorsäule: Phenomenex Polar 4x2 mm; Trennsäule: Phenomenex Synergy Polar 150x2 mm, 80 Å). Das Injektionsvolumen betrug 20 µl, die Flussrate 0,2 ml/min und die Säulentemperatur 12 °C. Die mobile Phase A bestand neben HPLC-Wasser aus 95 % Methanol und 0,1 % Ameisensäure, die mobile Phase B aus 5 % Methanol und 0,1 % Ameisensäure (0–30 min: 90 % A; 30–45 min: 10 % A). Bei jeder Messserie wurde die Methode sowie die Wiederfindungsrate mit Blindproben, einem Chlortetracyclin–Standard (Sigma-Aldrich) und Standardaddition überprüft. Die Wiederfindungsraten von Chlortetracyclin lagen im Mittel bei 80 %.

### 2.2.5 Flubendazol

Die Gülleproben (TS 1–2 %) wurden mit 50 %igem Methanol (1 %ig essigsauer) 1:1 verdünnt und 20 min bei 30.000 g zentrifugiert. Vom Überstand wurden 0,5 ml zur Messung gebracht.

Das Sickerwasser wurde in Glasflaschen abgefüllt und im Kühlschrank bei 4 °C maximal 5 Tage bis zur Extraktion aufbewahrt. 1.000 ml einer Sickerwasserprobe wurden 10 g NaCl und ein interner Standard (Benzanilid) zugefügt. Die Festphasenextraktion erfolgte mit Polymerphase gefüllten Säulen (Chromabond Easy 6 ml, 200 mg Füllmenge, Macherey Nagel), die mit 5 ml Methanol konditioniert worden waren. Nach dem Durchlauf der Probe wurde die Phase im Stickstoffstrom getrocknet und mit 8 ml Methanol (1 %ig essigsauer) eluiert. Das Eluat wurde im Stickstoffstrom eingengt und der Rückstand mit 0,5 ml 50 %iger wässriger Methanollösung aufgenommen und zur Messung gebracht. Verunreinigungen wurden vorab bei 30.000 g abzentrifugiert.

Die Messungen wurden an einem LC–MS/MS-Ion-Trap der Firma Thermo Finnigan durchgeführt (MS DUO; Jasco HPLC System; Vorsäule: Phenomenex Polar 4x2 mm; Trennsäule: Phenomenex Synergy Polar 150x2 mm, 80 Å). Das Injektionsvolumen betrug 5–20 µl, die Flussrate 0,2 ml/min und die Säulentemperatur 12 °C. Die mobile Phase A bestand neben HPLC–Wasser aus 95 % Methanol und 0,05 % Ameisensäure, die mobile Phase B aus 5 % Methanol und 0,05 % Ameisensäure (0–10 min: 50 % A; 10–15 min: 90 % A; 15–25 min: 50 % A). Bei jeder Messserie wurde die Methode sowie die Wiederfindungsrate mit den Standards Flubendazol, Aminoflubendazol, Hydroxyflubendazol, dem internen Standard Benzanilid sowie Blindproben überprüft (Hydroxyflubendazol von Chiro Block GmbH, alle anderen von Sigma–Aldrich). Die Wiederfindungsrate lag im Mittel bei 98 % für Flubendazol und 107 % für Aminoflubendazol.

## 2.3 Bakteriologisch-hygienische Untersuchungen

Zusätzlich zu den fünf ausgewählten Arzneimittelwirkstoffen wurden Fäkalindikatorbakterien als vergleichbares Maß für die Rückhaltefunktion des Bodens herangezogen. Als Fäkalindikatorbakterien gelten gesamtcoliforme Bakterien, die einen Hinweis auf eine fäkale Verunreinigung geben, da sie nicht ausschließlich aus dem Darm von Warmblütlern stammen. Fäkalcoliforme Bakterien (*Escherichia coli*) und fäkale Enterokokken werden als Beweis für eine fäkale Belastung eines Gewässers angesehen, da sie nur im Warmblüterdarm vorkommen.

### 2.3.1 Probenahme, Transport und Aufbewahrung der Proben

Die Probenahme und der Transport erfolgten gemäß DIN 38411–1 (Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung). Die Proben wurden in sterilisierten Glasflaschen gekühlt ins Labor transportiert und bis zur Untersuchung bei 4 °C im Kühlschrank aufbewahrt. Die Verarbeitung der Proben erfolgte je nach Zeitpunkt der Entnahme entweder am selben Tag oder am darauffolgenden Morgen.

### 2.3.2 Bestimmung der fäkalcoliformen Bakterien

Der Nachweis der fäkalcoliformen Bakterien erfolgte nach der sogenannten MPN–Methode (most probable number), einem Mehrfach–Verdünnungsansatz in Röhrchen mit Flüssignährmedium. Als Nährlösung wurde MUG–Laurylsulfat–Bouillon (Merck 12588; Schindler, 1991) verwendet und beide Bakteriengruppen in einem 3fach–Ansatz mit verschiedenen Verdünnungsstufen bestimmt. Die Berechnung der „höchst wahrscheinlichen Anzahl“ erfolgte anhand der Auswerte–Tabelle nach deMan (1983), bezogen auf 100 ml Probevolumen [MPN/100 ml].

### 2.3.3 Bestimmung der fäkalen Enterokokken

Die Bestimmung der fäkalen Enterokokken erfolgte nach Slanetz und Bartley mittels der Membranfiltermethode (Nachweis und Zählung von intestinalen Enterokokken, DIN EN ISO 7899–2). Die ermittel-

ten Konzentrationen wurden als koloniebildende Einheiten pro 100 ml Probevolumen [KBE/100 ml] angegeben.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Sulfadimidin

##### 3.1.1 Gülle

In der Schweinegülle ließen sich bis zu 50 % des verabreichten Antibiotikums Sulfadimidin nachweisen, davon anteilig wiederum zwischen 20 % und 50 % als pharmakologisch inaktiver Metabolit N<sup>4</sup>-Acetyl-Sulfadimidin. Ähnliche Wiederfindungsraten sind in der Literatur beschrieben (Berger et al., 1986; Plate, 1991). Es wurden maximal 1,7 mg/l Sulfadimidin und 1 mg/l Metabolit in der Gülle gefunden (Tab. 2).

Tab. 2: Konzentrationen von Sulfadimidin (Zeile 2) und Acetyl-Sulfadimidin (Zeile 3) in der ausgebrachten Gülle [alle Werte in µg/l].

Acker Roggen AR1	Acker Roggen AR2	Acker Roggen AR3	Acker Klee gras AK	Wiese Torf WT	Wiese Aue W1	Wiese Lysimeter LY	Trinkwasser-Sammler TW
900	600	650	1200	700	1700	140	1700
700	700	500	500	200	300	120	1000

Während einer 2-monatigen Güllelagerung gingen die Konzentrationen von Sulfadimidin von 1700 µg/l, die des Metaboliten von 1.000 µg/l auf jeweils 500 µg/l zurück (Abb. 2). Die Halbwertszeit liegt bei 35–40 Tagen und gleicht somit dem von Langhammer et al. (1988) ermittelten Wert von fünf Wochen. Hier zeigt sich, dass eine mehrwöchige Lagerung von Gülle den Gehalt an unerwünschten Arzneimitteln senken kann.

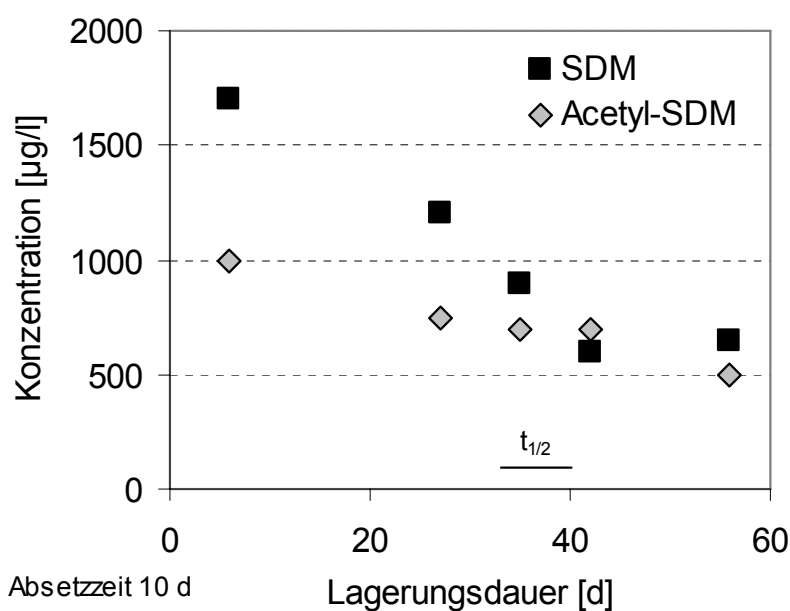


Abb. 2: Abbauverhalten von Sulfadimidin (SDM) und Metabolit bei der Güllelagerung.

### 3.1.2 Sickerwasserfluss

Die einsetzende Wasserführung in den Dränen kurz nach Beregnungsbeginn und der unmittelbare Rückgang der Dränschüttung nach Beenden der Beregnung (Abb. 3) weisen auf einen schnellen Wasserfluss (preferential flow) im Boden hin, wie er ausschließlich in Grobporen erfolgen kann. Die drei nebeneinander liegenden Versuchspartzellen AR1–3 auf dem Ackerstandort mit Winterroggen waren in ihrem Abflussverhalten sehr ähnlich. Auf Dauergrünland (W1) lies die Vielzahl an Makroporen (v.a. Mausgänge) den Drän schon nach wenigen Minuten Beregnung anspringen und den Abfluss sehr schnell auf Werte von über 1 l/s anschwellen. Die vergleichsweise niedrige Abflussspitze am Wiesenstandort im Ammermoos (WT) ist auf die hohe Wasseraufnahmekapazität des Torfbodens zurückzuführen. Der Anstieg des Basisabflusses im Trinkwassersammler (TW) zeigt, dass auch noch in 4,5 m Tiefe mit einem Makroporenfluss zu rechnen ist. Insgesamt flossen in den Dränen zwischen 28 % und 65 %, im Trinkwassersammler 36 % der ausgebrachten Wassermenge ab.

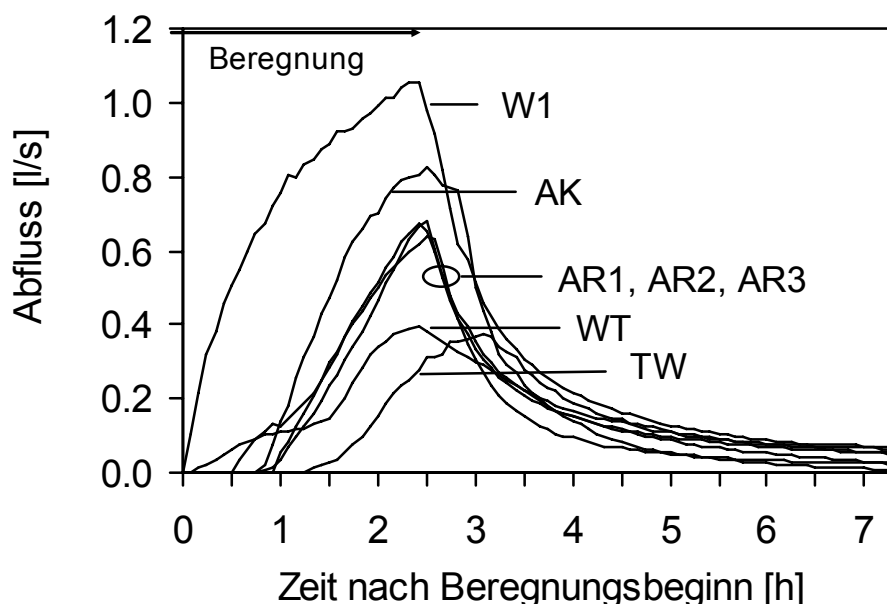


Abb. 3: Abflussganglinien der Dränen und des Trinkwassersammlers Mai bis Oktober 2004 (Beschreibung der Versuchsfelder in Tabelle 1).

### 3.1.3 Acker tertiäres Hügelland (AR1, AR2, AR3)

Am Ackerstandort mit Winterroggen (Parzelle AR1, 2004) wurden mit der Gülle 675 mg Sulfadimidin und 525 mg Acetyl-Sulfadimidin auf der Versuchsfeldfläche ausgebracht. Die auf den Parzellen AR2 und AR3 ausgebrachten Mengen lagen bis zu 30 % unter diesen Werten. Während der Beregnung nahmen die Konzentrationen an Sulfadimidin und Metabolit im Dränabfluss nahezu kontinuierlich von ca. 13 µg/l auf 1 µg/l ab (Abb. 4). Bei einer erreichten Beregnungsmenge von 20 mm wurden über den Dränabfluss bereits 2,5 mg Sulfadimidin ausgewaschen. Insgesamt wurden mit dem Dränabfluss 18 mg Sulfadimidin (= 600 mg/ha) bzw. 14 mg Metabolit (= 460 mg/ha) pro Beregnungsversuch ausgewaschen. Die Sickerwässer der unmittelbar benachbarten Parzellen AR2 und AR3 waren trotz der sehr ähnlichen Abflussmengen (vgl. Abb. 3) um den Faktor 4 weniger mit Sulfadimidin und Metabolit belastet als AR1 (Abb. 5 und 6).

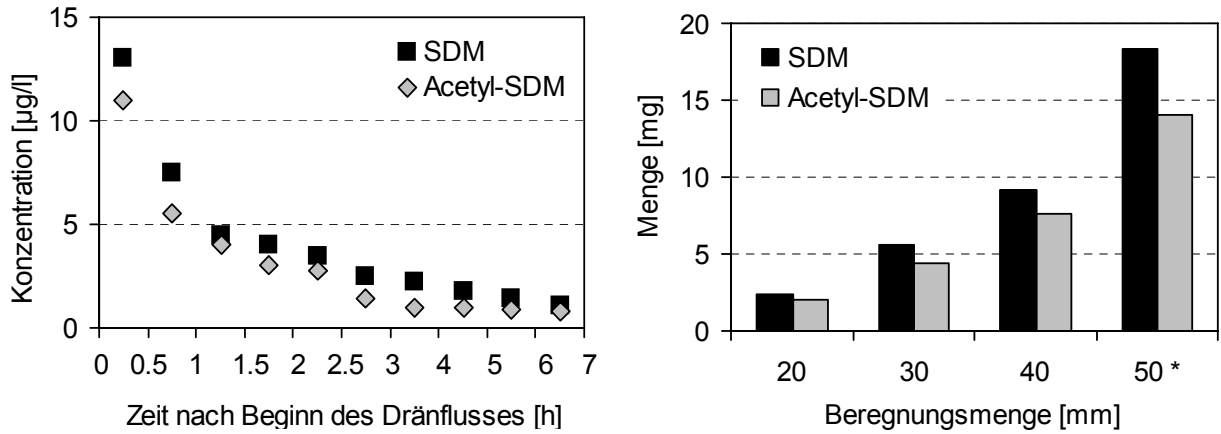


Abb. 4: Konzentrationen und Mengen von Sulfadimidin (SDM) und Metabolit im Dränabfluss eines Ackerstandortes mit Roggen (Parzelle AR1).  
(1/2 stündliche bzw. stündliche Mischproben)  
(50\*: Gesamter Austrag einschließlich Drännachlauf)

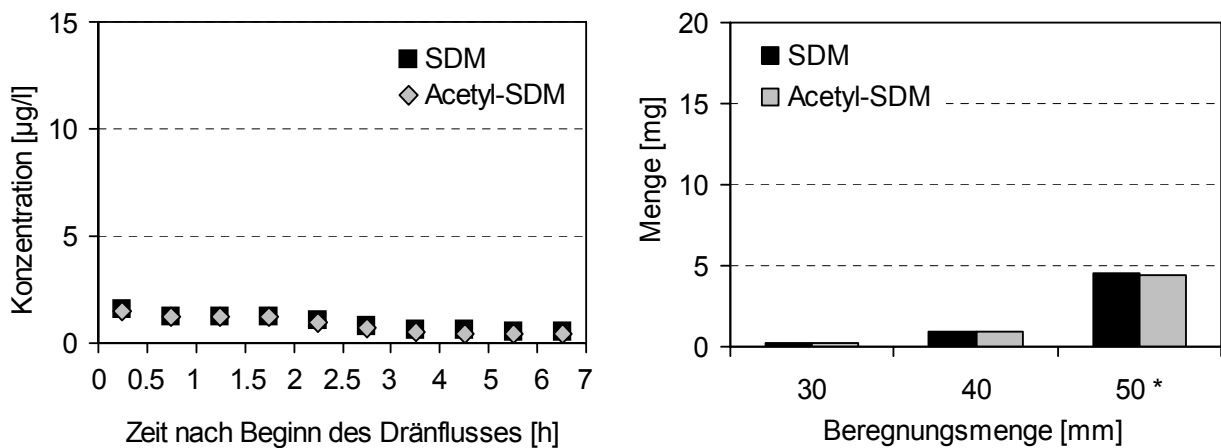


Abb. 5: Konzentrationen und Mengen von Sulfadimidin (SDM) und Metabolit im Dränabfluss eines Ackerstandortes mit Roggen (Parzelle AR2).

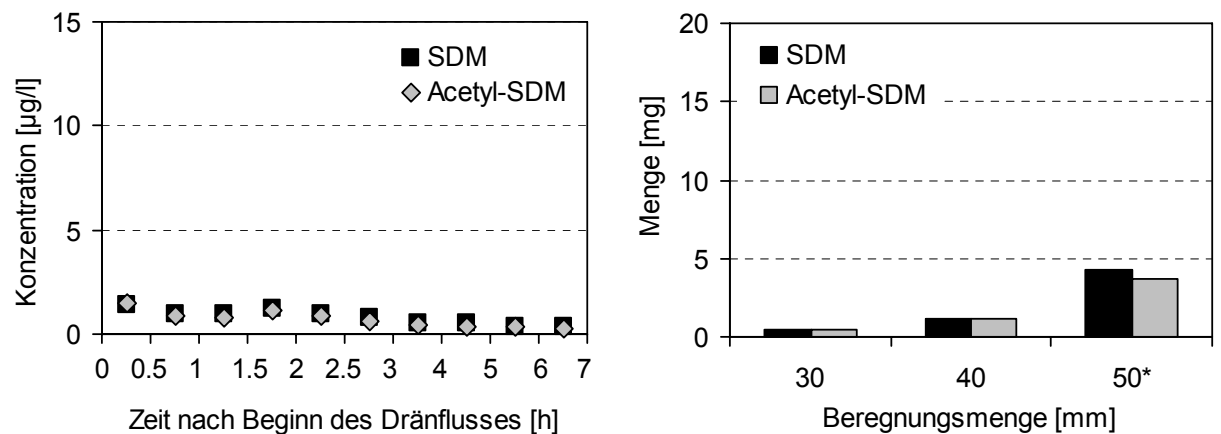


Abb. 6: Konzentrationen und Mengen von Sulfadimidin (SDM) und Metabolit im Dränabfluss eines Ackerstandortes mit Roggen (Parzelle AR3).

Als mögliche Ursachen für die Unterschiede im Auswaschungsverhalten zwischen Parzelle AR1 und Parzellen AR2, AR3 kommen einerseits unterschiedliche Anteile an Makroporenfluss und Bodenmatrixfluss am Sickerwassergesamtfluss in Betracht (siehe 3.5.3). Andererseits können auch Unterschiede in der Korngrößenverteilung, im Boden-pH, im organischen Gehalt des Bodens sowie in der Bodenfeuchte eine Rolle spielen (Kahle & Stamm, 2007). Während die relative Feuchte, gemittelt über 0–70 cm Tiefe, in Parzelle AR1 vor den Beregnungen 13 % betrug, lag sie in Parzelle AR2 bei 17 % und Parzelle AR3 bei 18 %. Nach Thiele (2000) weist ein feuchter Boden stärkere Sorptionseigenschaften gegenüber Sulfonamiden auf als ein trockener Boden. Durch die Beregnungen erhöhte sich die mittlere Bodenfeuchte (0–70 cm Tiefe) jeweils nur um ein Prozent. Dies ist ein weiterer Hinweis, dass der Sickerwasserfluss bei Starkregen überwiegend über Makroporen erfolgt und der Anteil des Matrixflusses untergeordnet ist.

Der Schluffanteil im Boden der Parzelle AR1 lag im Mittel bei 32 %, der Tonanteil bei 12 %. Auf der benachbarten Parzelle AR2 war der Feinkornanteil um durchschnittlich 10 % und auf Parzelle AR3 um durchschnittlich 17 % höher. Thiele-Bruhn (2003) beschreibt, dass die Sorption von zahlreichen Tierarzneimitteln an Ton deutlich 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 AR1 mit der vergleichsweise hohen Arzneimittelfracht im Sickerwasser einen nahezu konstanten Boden-pH von 7,5 aufweist, wurden auf den Parzellen AR2 und AR3 ab 50 cm Tiefe schwach saure Werte bis pH 6 gemessen.

### 3.1.4 Acker Ammerau mit Kleegrasanbau (AK)

Am Ackerstandort mit 3-jährigem Kleegras (AK) war die Belastung des Sickerwassers mit Sulfadimidin trotz unterschiedlicher Abflussganglinien (siehe Abb. 3) vergleichbar mit den Parzellen AR2, AR3 des Standortes im tertiären Hügelland. Hier wird erneut deutlich, dass die Abflussmenge im Drän keinen direkten Einfluss auf die Auswaschung von Sulfadimidin hat. Das ähnliche Auswaschungsverhalten spiegelt sich in den pH-Werten des Bodens und in der Korngrößenverteilung der verschiedenen Flächen wider (s.o.). Mit der Gülle wurden 900 mg Sulfadimidin und 375 mg Acetyl-Sulfadimidin auf der Versuchsfläche ausgebracht. Hiervon wurden insgesamt 4,4 mg Sulfadimidin (= 145 mg/ha) und 2,4 mg Metabolit (= 80 mg/ha) pro Beregnungsversuch ausgewaschen (Abb. 7).

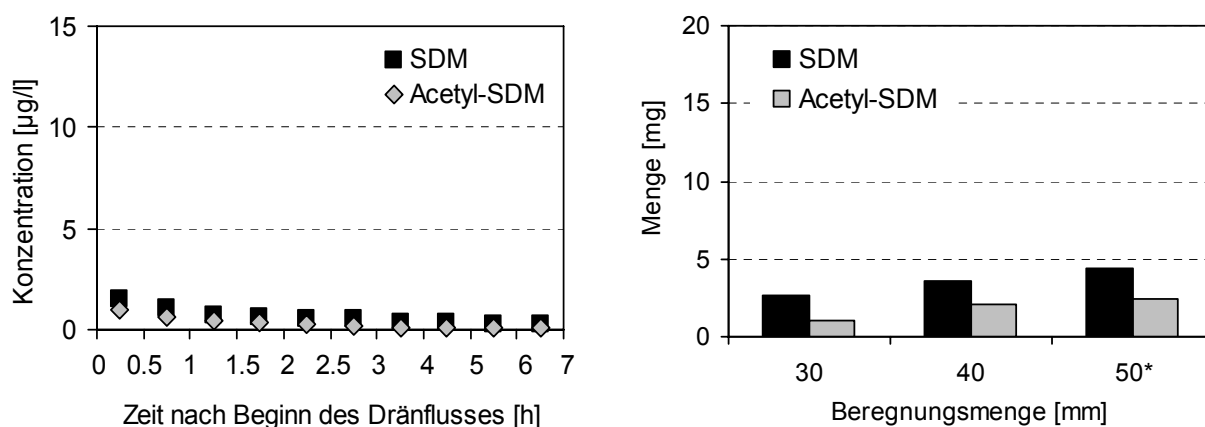


Abb. 7: Konzentrationen und Mengen von Sulfadimidin (SDM) und Metabolit im Dränabfluss eines Ackerstandortes mit Kleegras (AK).

(1/2 stündliche bzw. stündliche Mischproben)

(50\*: Gesamter Austrag einschließlich Drännachlauf)



### 3.1.5 Wiese Ammermoos (WT)

Auf dem Wiesenstandort im Ammermoos wurden mit der Gülle 525 mg Sulfadimidin und 150 mg Acetyl-Sulfadimidin ausgebracht. Im Dränabfluss stiegen die Konzentrationen von Sulfadimidin und Metabolit im Laufe der Beregnung auf Werte von 4 µg/l bzw. 1 µg/l an (Abb. 8). Die Hauptfracht an Arzneimittelwirkstoff wurde erst nach mehr als 40 mm Niederschlag ausgewaschen. Diese gegenüber den Ackerstandorten unterschiedlichen Verläufe sind dem hohen Wasserspeichervermögen des Torfbodens zuzuschreiben. Insgesamt wurden über den Dränabfluss 10 mg Sulfadimidin (= 330 mg/ha) und 3 mg Metabolit (= 100 mg/ha) pro Beregnungsversuch ausgewaschen.

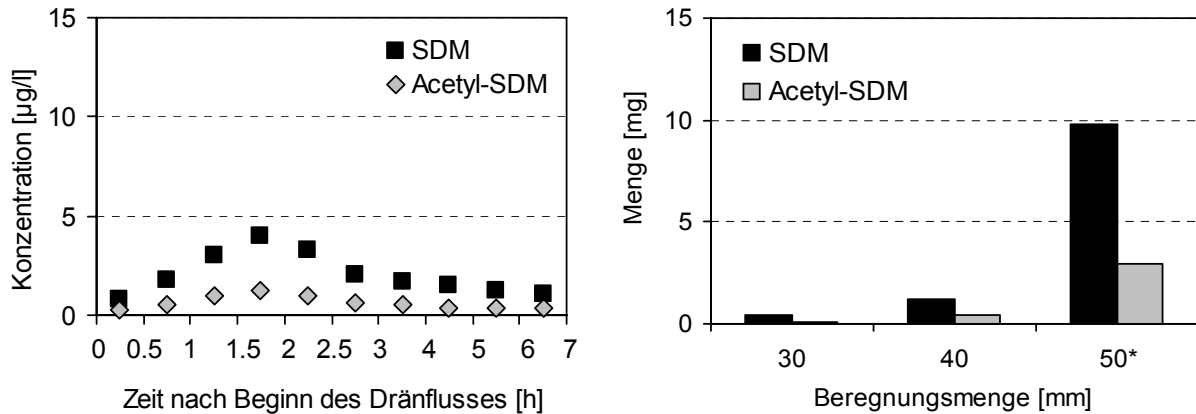


Abb. 8: Konzentrationen und Mengen von Sulfadimidin (SDM) und Metabolit im Dränabfluss einer Wiese mit Torfboden (WT).

(1/2 stündliche bzw. stündliche Mischproben)

(50\*: Gesamter Austrag einschließlich Drännachlauf)

### 3.1.6 Wiese Ammerau (W1)

Wie schon unter 3.1.2 erwähnt, weist die Dauergrünlandfläche aufgrund der fehlenden Bodenbearbeitung ein ausgeprägtes Makroporensystem bis zur Grasnarbe hin auf. Dies hatte hohe Konzentrationen und Frachten an Arzneimittelwirkstoff im Sickerwasser zur Folge. Insgesamt wurden 1270 mg Sulfadimidin mit dem Wirtschaftsdünger ausgebracht. Bereits nach 15 mm Niederschlag wurde der Wirkstoff über den Drän ausgewaschen (Abb. 9). Die Gesamtfracht des Sulfonamids Sulfadimidin erreichte im Dränabfluss mit 68 mg pro Beregnungsversuch (= 2240 mg/ha) die höchsten Werte von allen untersuchten Standorten.

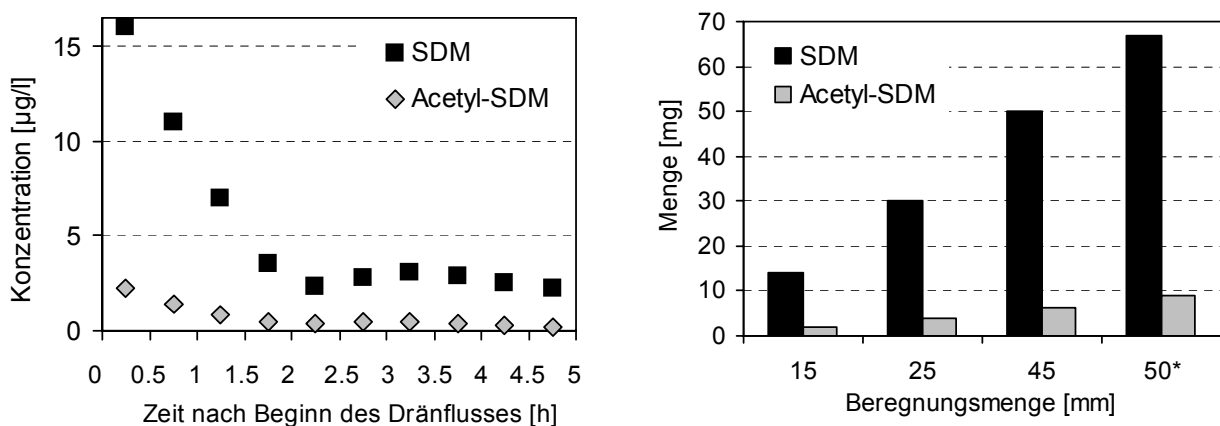


Abb. 9: Konzentrationen und Mengen von Sulfadimidin (SDM) und Metabolit im Dränabfluss einer Wiese mit Auenboden (Parzelle W1).

### 3.1.7 Halbschalenlysimeter unter Grünland (LY)

Bei einer Beregnungsmenge von 7.500 Litern auf 150 m<sup>2</sup> Versuchsfläche flossen insgesamt 450 Liter über die Halbschalen ab. Das unterschiedliche Abflussverhalten der einzelnen Halbschalen ist auf die verschieden stark ausgeprägte Anbindung an das Makroporensystem unter der Versuchsfläche zurückzuführen. Die in 150 cm Tiefe liegenden Halbschalen IV bis VI wiesen durchwegs höhere Schüttungen auf als die in 90 cm Tiefe befindlichen Schalen I bis III (Abb. 10). Der Sickerwasserfluss setzte ca. 1 Stunde nach Beregnungsbeginn (= 30 mm Niederschlag) ein und versiegte ca. 3 Stunden nach Beregnungsende.

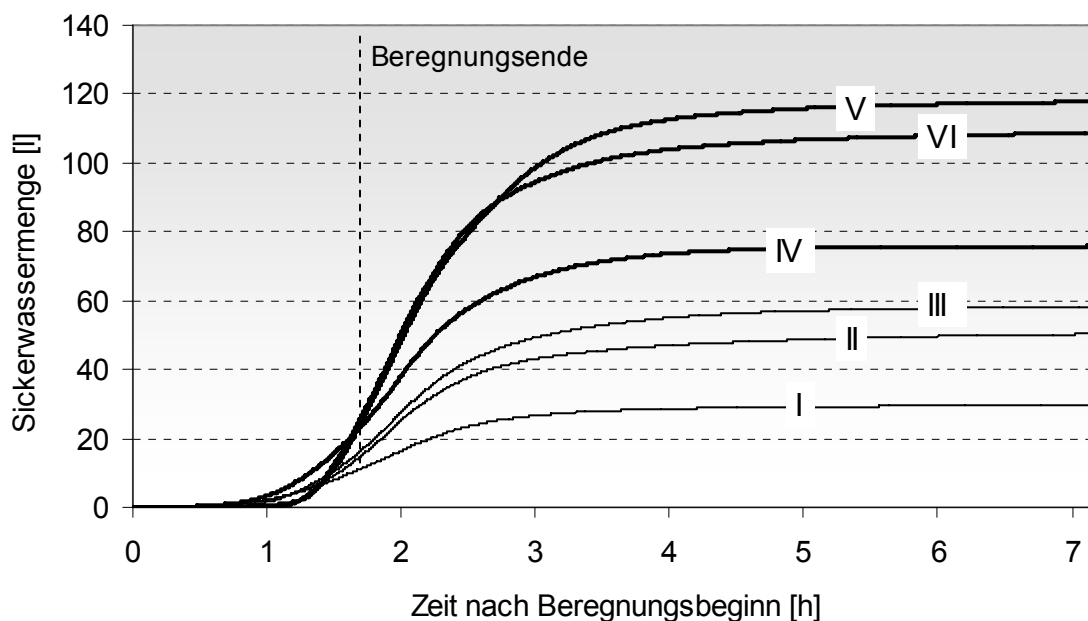


Abb. 10: Kumulativer Halbschalenabfluss während und nach Beregnung des Lysimeters.

Auf der Lysimeter-Versuchsfläche wurden mit der Gülle 35 mg Sulfadimidin und 30 mg Acetyl-Sulfadimidin ausgebracht. In 90 cm Tiefe nahmen die Konzentrationen von Sulfadimidin und Metabolit im Sickerwasser nahezu kontinuierlich von maximal 24 µg/l auf 3 µg/l ab (Abb. 11). Dagegen zeigte sich in den um 60 cm tiefer liegenden Halbschalen IV bis VI nur eine geringe Dynamik im Konzentrationsverlauf bei Werten von fast durchwegs unter 5 µg/l Arzneimittelwirkstoff. Als mögliche Erklärungen sind zum einen Verdünnungseffekte durch stärkeren Sickerwasserfluss in der Tiefe, zum anderen die längere Fließstrecke durch das Makroporensystem mit einer Zunahme von Sorptionsmöglichkeiten an Bodenpartikel anzuführen.

Die weitaus größte Fracht an Sulfadimidin und Metabolit wurde während der ersten beiden Stunden des Sickerwasserflusses registriert (Abb. 11). Halbschale III und die etwas versetzt darunterliegende Schale VI lieferten die höchsten Werte. Insgesamt wurden 2 mg Sulfadimidin (= 136 mg/ha) und 1,3 mg Acetyl-Sulfadimidin (= 85 mg/ha) pro Beregnungsversuch über die sechs Halbschalen ausgewaschen.

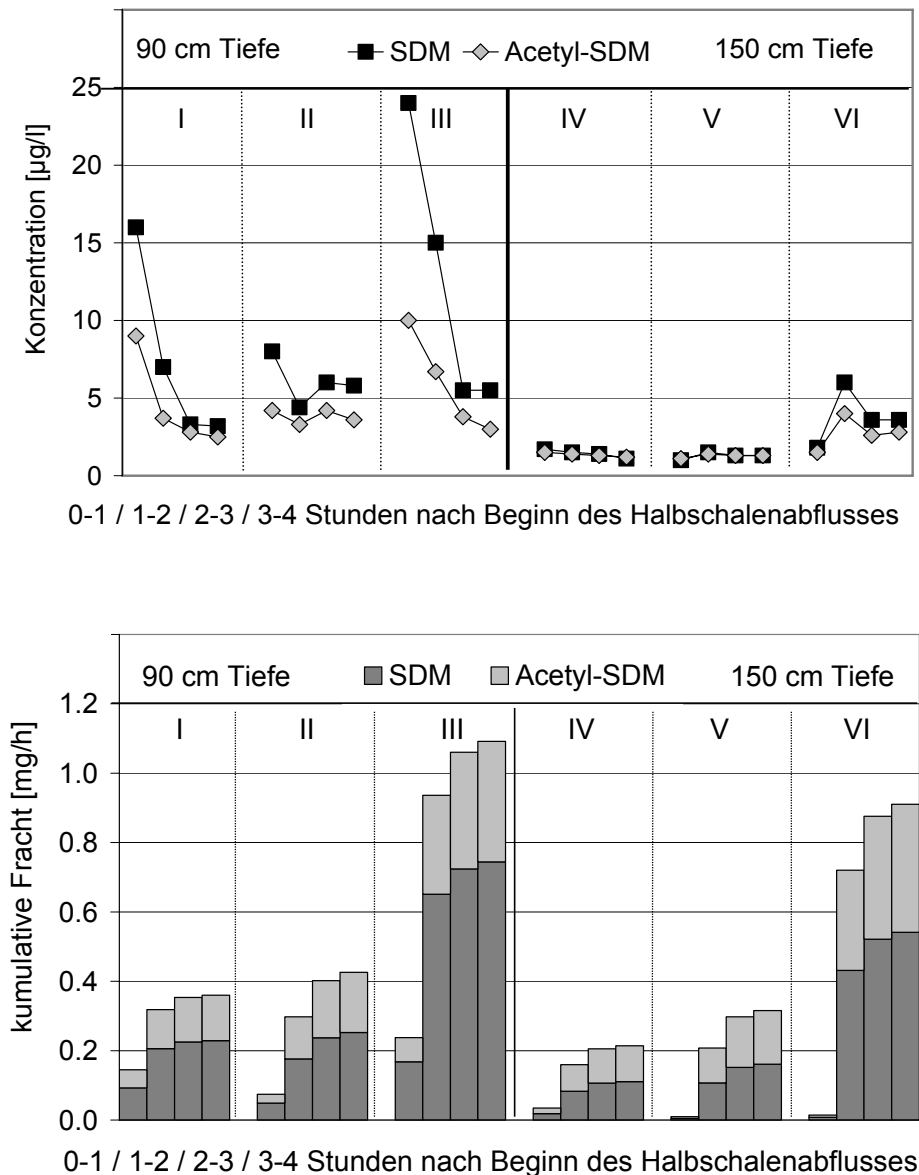


Abb. 11: Konzentrationen und kumulative Frachten von Sulfadimidin (SDM) und Metabolit in den Lysimeter-Halbschalenabflüssen I–VI unter Grünland (LY).

### 3.1.8 Trinkwassersammler (TW)

Selbst im 4,5 m tief gelegenen Trinkwassersammler wurden Sulfadimidin-Konzentrationen bis zu 4 µg/l gemessen (Abb. 12). Der im Gegensatz zu den Dränabflüssen annähernd glockenförmige Konzentrationsverlauf ist auf einen Verdünnungseffekt durch den Basisabfluss (0,1 l/s) zurückzuführen. Aufgrund der im Vergleich zu den gedrähten Standorten großen Tiefe bricht der Arzneimittelwirkstoff erst bei einer Niederschlagsmenge von über 40 mm in den Sammler durch. Im ausgebrachten Wirtschaftsdünger waren 850 mg Sulfadimidin und 500 mg Acetyl-Sulfadimidin enthalten. Mit einer Gesamtfracht von 11 mg Sulfadimidin (= 360 mg/ha) und 7 mg Metabolit (= 230 mg/ha) pro Beregnungsversuch lag die Belastung des Sammlerabflusses im Bereich der oberflächennahen Dränabflüsse von Ackerstandorten.

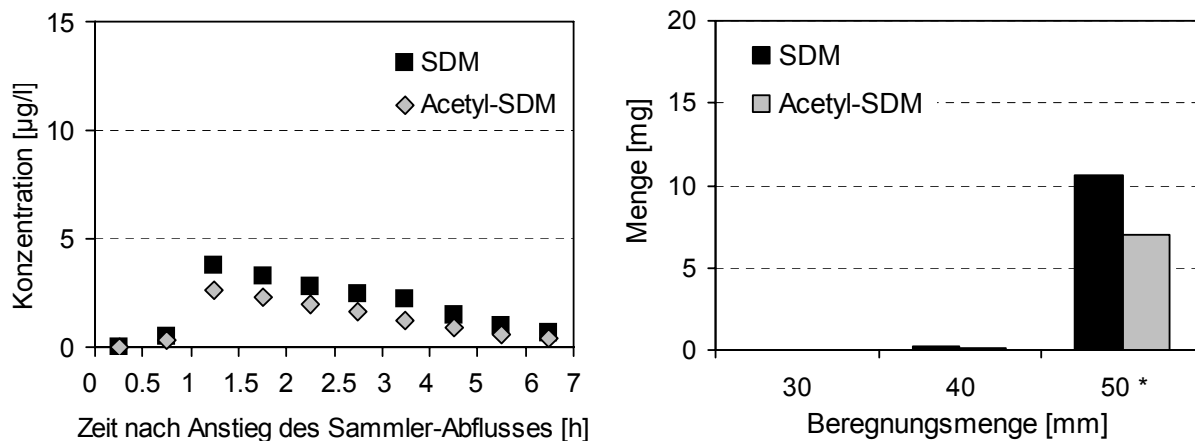


Abb. 12: Konzentrationen und Mengen von Sulfadimidin (SDM) und Metabolit im Abfluss eines Trinkwassersammlers (TW).

(1/2 stündliche bzw. stündliche Mischproben)

(50\*: Gesamter Austrag einschließlich Sammlernachlauf)

### 3.1.9 Wiederfindungsraten

Der niedrige Sorptionskoeffizient von  $k_d=1-3$  ml/g für Sulfadimidin lässt auf eine gewisse Mobilität im Boden schließen. Über alle untersuchten Standorte betrachtet wurden im Sickerwasser zwischen 0,5 % und 5,8 % des mit der Gülle ausgebrachten Sulfadimidin gefunden (Abb. 13). Die Wiederfindungsraten für fäkalcoliforme Bakterien lagen im Mittel bei 20 % und damit weit über den Werten des Arzneimittelwirkstoffes. Dies lässt darauf schließen, dass das Rückhaltevermögen des Bodens für diese Bakterien geringer ausgeprägt ist als für das Sulfonamidantibiotikum. Die unterschiedlichen Wiederfindungsraten bei den Versuchspartizellen AR1 bis AR3 machen die Schwankungsbreite im Auswaschungspotenzial auf einem einzigen Standort deutlich. Auffällig sind die hohen Wiederfindungsraten auf der Versuchsfäche mit Dauergrünland (W1), die auf eine starke Verfrachtung von Tierarzneimitteln über ein weitgehend ungestörtes Makroporensystem zurückzuführen sind. Dem ebenfalls hohen Lysimeterwert (LY) wurde die Wiederfindungsrate aus allen sechs Halbschalen summarisch zugrundegelegt. Weiterhin erwähnenswert ist, dass Sulfadimidin im 4,5 m tief gelegenen Trinkwassersammler (TW) in ähnlicher Größenordnung wiedergefunden wurde wie in 1 m Tiefe liegenden Dränen.

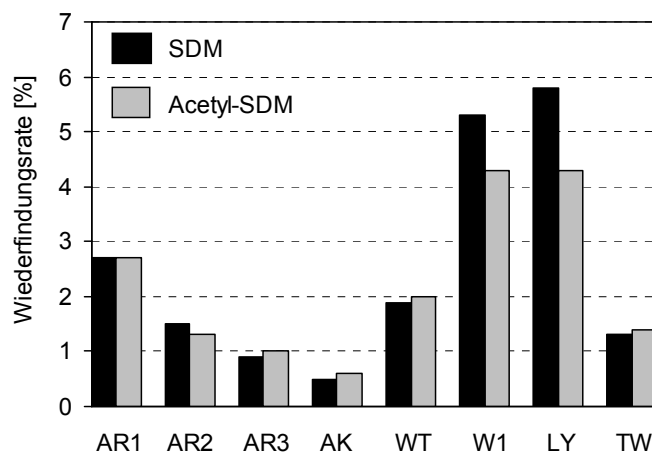


Abb. 13: Wiederfindungsraten von Sulfadimidin (SDM) und Metabolit in Dränabflüssen und im Abfluss eines Halbschalenlysimeters und Trinkwassersammlers (Beschreibung der Versuchsfächen in Tabelle 1).

## 3.2 Enrofloxacin

### 3.2.1 Gülle

In der Schweinegülle wurden zwischen 7 % und 17 % des verabreichten Antibiotikums Enrofloxacin nachgewiesen, davon anteilig wiederum zwischen 10 % und 50 % als pharmakologisch aktiver Metabolit Ciprofloxacin. Die ermittelten Ausscheidungsraten von Enrofloxacin liegen deutlich unter dem von Wetzstein (2001) beschriebenen Wert von 75 %. Nach Gans & Sattelberger (2005) wird Enrofloxacin bei Schweinen bis zu 50 % in Ciprofloxacin umgewandelt. In der Humanmedizin wird Ciprofloxacin als Antibiotikum verwendet, weshalb eventuell auftretende Resistenzbildungen gegenüber diesem Metaboliten als besonders kritisch zu sehen wären. Es wurden maximal 116 µg/l Enrofloxacin und 28 µg/l Metabolit in der Gülle gefunden (Tab. 3). Die Halbwertszeit von Chinolonen in Gülle wird mit 100 Tagen angegeben (Gans & Sattelberger, 2005).

Tab. 3: Konzentrationen von Enrofloxacin und Ciprofloxacin in der ausgebrachten Gülle [alle Werte in µg/l].

	Acker Senf AS1	Acker Senf AS1	Acker gegruppert AG	Wiese Aue W1	Wiese Aue W2
Enrofloxacin	50	53	116	90	64
Ciprofloxacin	5	10	19	13	28

### 3.2.2 Sickerwasserfluss

Wie bereits unter 3.1.2 beschrieben, weisen die einsetzende Wasserführung in den Dränen kurz nach Beregnungsbeginn und der unmittelbare Rückgang der Dränschüttung nach Beenden der Beregnung (Abb. 14) auf einen schnellen Wasserfluss (preferential flow) im Boden hin, wie er ausschließlich in Grobporen erfolgen kann.

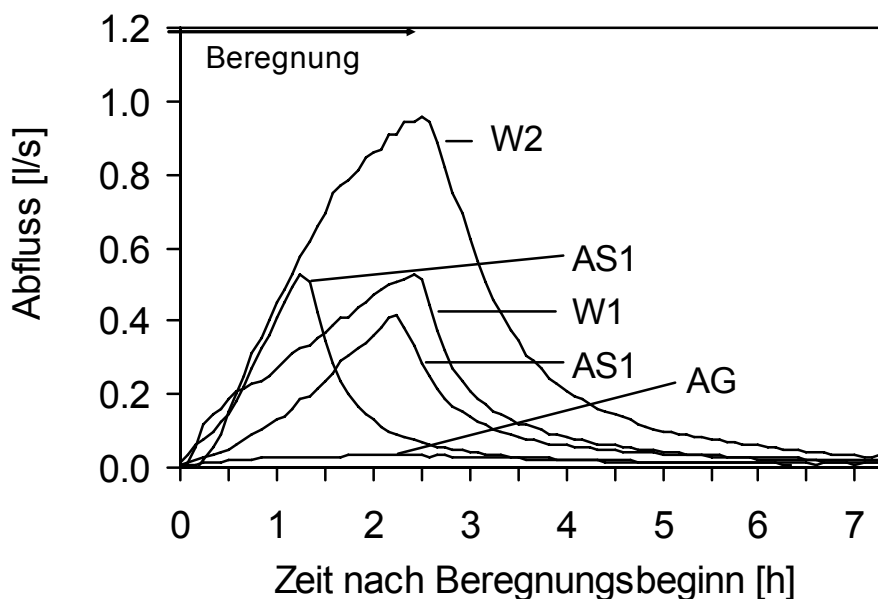


Abb. 14: Abflussganglinien der Dränen Mai bis Sept. 2006 (Beschreibung der Versuchsflächen in Tabelle 1).

Insgesamt betrachtet liegen die Abflussmengen der einzelnen Versuchsflächen unter den Werten von 2004 (vgl. Abb. 3). Besonders auffallend ist die sehr niedrige Sickerwassermenge auf der Versuchsfläche AG (Acker nach Ernte gegrubbert). Durch die Bearbeitung des Oberbodens wurden die Makroporen oberflächennah zerstört und der durchgehende Wasserfluss zum Drän unterbrochen. Weiterhin bietet ein feinkrümeliger Boden eine große Oberfläche zum Rückhalt des Beregnungswassers. Die vorangegangene 3-jährige Klee-grasnutzung ohne Bodenbearbeitung (AK, Abb. 3) lies dagegen einen ungestörten Sickerwasserfluss mit maximal 0,8 l/s zu.

### 3.2.3 Ackerstandorte (AS1, AG)

Die Konzentrationen von Enrofloxacin und des Metaboliten Ciprofloxacin lagen im Dränabfluss der Ackerstandorte durchwegs unter der Bestimmungsgrenze von 20 ng/l. Dies bestätigt den Befund von Wetzstein (2001), nach dem Enrofloxacin stark an Bodenpartikel bindet und somit eine Gefahr der Versickerung als gering einzustufen ist.

### 3.2.4 Wiese Ammerau (W1, W2)

Auf der Parzelle W1 wurden mit der Gülle 67 mg Enrofloxacin ausgebracht, auf der Parzelle W2 waren es 48 mg des Wirkstoffes. Während die Konzentrationen an Enrofloxacin im Sickerwasser der Ackerstandorte unter der Bestimmungsgrenze lagen, wurden auf der Wiesenparzelle W1 zu Beginn des Dränabflusses Werte bis 1 µg/l gemessen (Abb. 15). In Parzelle W2 trat diese ausgeprägte Durchbruchspitze nicht auf. Insgesamt wurde in W2 mit 1 mg Enrofloxacin (= 33 mg/ha) jedoch doppelt soviel verfrachtet wie in W1. Der Metabolit Ciprofloxacin konnte in keiner Probe nachgewiesen werden.

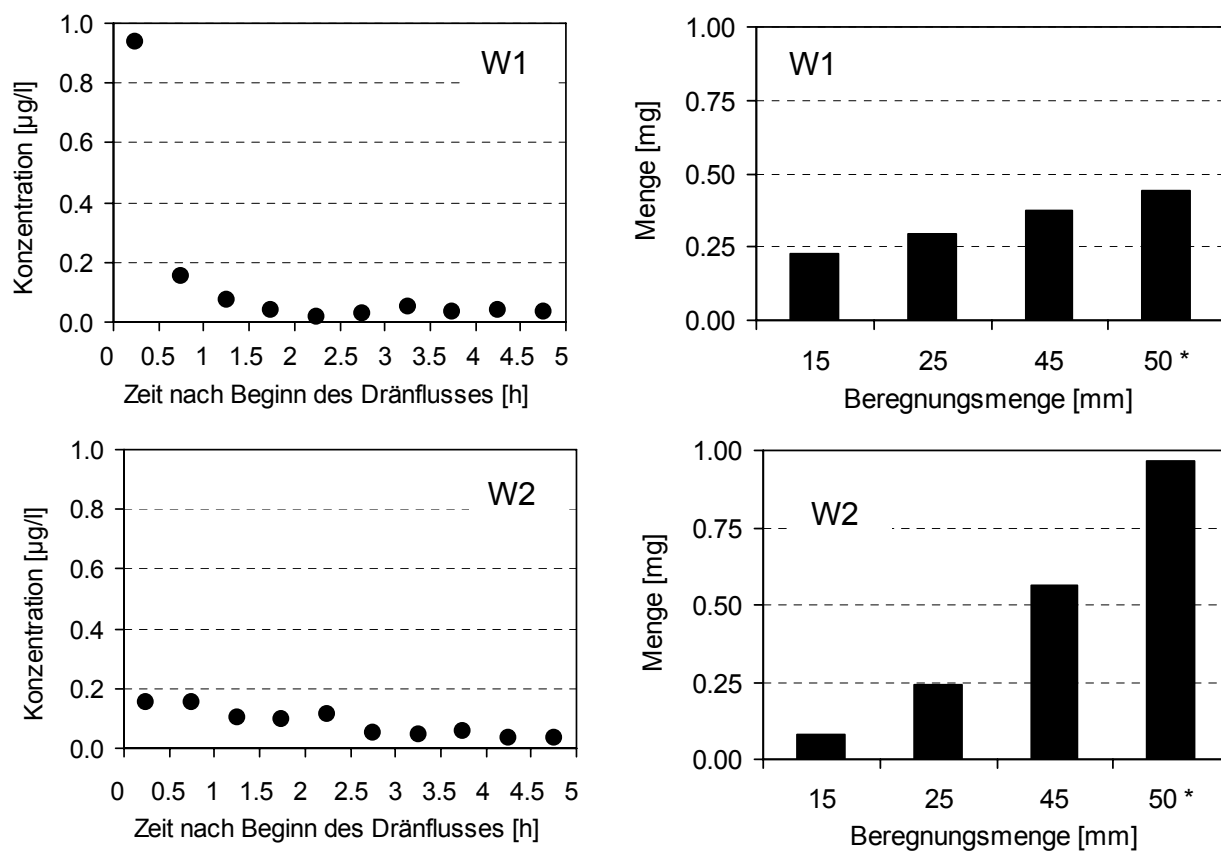


Abb. 15: Konzentrationen und Mengen von Enrofloxacin im Dränabfluss einer Wiese mit Auenboden (Parzellen W1, W2). (1/2 stündliche Mischproben) (50\*: Gesamter Austrag einschließlich Drännachlauf)

Diese positiven Befunde von Enrofloxacin im Sickerwasser machen deutlich, dass bei einem schnellen Wasserfluss durch ein ungestörtes Porensystem selbst stark sorbierende Substanzen wie Enrofloxacin nicht die Kontaktzeit finden, an Bodenpartikel zu binden. Während Grünland in Hinblick auf Erosionsschutz Ackerstandorten weit überlegen ist, muss auf Wiesen mit Makroporen jedoch mit einer erhöhten Verfrachtung von unerwünschten Substanzen über die Bodenpassage gerechnet werden.

### 3.2.5 Wiederfindungsraten

Enrofloxacin wurde in bestimmbar Mengen lediglich im Sickerwasser des Wiesenstandortes gefunden. Trotz des hohen Sorptionskoeffizienten von  $k_d=260\text{--}5600\text{ ml/g}$  lag die Wiederfindungsrate bei 0,6 % (W1) bzw. 1,9 % (W2). Der Metabolit Ciprofloxacin war nicht nachweisbar.

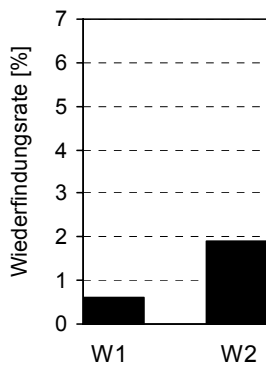


Abb. 16: Wiederfindungsraten von Enrofloxacin in Dränabflüssen (Beschreibung der Versuchsfelder in Tabelle 1).

## 3.3 Tylosin

### 3.3.1 Gülle

Das im Handel befindliche Tylosin setzt sich aus vier Verbindungen (Tylosin A, B, C, D) zusammen. Die Hauptkomponente Tylosin A macht dabei über 80 % aus, Tylosin B ist mit mehr als 10 % vertreten. In einem ähnlichen Mischungsverhältnis sind die beiden Komponenten Tylosin A und Tylosin B in der ausgebrachten Schweinegülle ermittelt worden (Tab. 4). Tylosin C und D wurden wegen ihres geringen Mengenanteils in der Bilanzierung des Stofftransportes nicht berücksichtigt. Circa 50 % des verabreichten Tylosins werden beim Schwein vor allem über den Kot ausgeschieden. Die höchsten in der Gülle gemessenen Konzentrationen an Tylosin A einschließlich B lagen bei 320  $\mu\text{g/l}$  (AH1, AH2) bei einer Lagerungsdauer von 6 bzw. 13 Tagen. Um ein Vielfaches höhere Werte bis zu 116  $\text{mg/l}$  wurden dagegen von De Liguoro et al. (2003) in frischer Gülle gemessen. In Laborversuchen wurde die Halbwertszeit von Tylosin in Gülle mit 3-8 Tagen ermittelt (Ingerslev & Halling-Sorensen, 2001).

Tab. 4: Konzentrationen von Tylosin A (Zeile 2) und Tylosin B (Zeile 3) in der ausgebrachten Gülle [alle Werte in  $\mu\text{g/l}$ ].

Acker Hafer AH1	Acker Hafer AH2	Acker Hafer AH3	Acker gepflügt AP	Wiese Aue W1	Wiese Aue W2	Wiese Lysimeter LY	Trinkwasser-Sammler TW
270	280	90	190	155	140	120	170
50	40	40	15	40	35	10	45

Kolz et al. (2005) fanden einen 90 % Abbau innerhalb 30–130 Stunden. Nach eigenen Untersuchungen wurden innerhalb von 7 Tagen bis zu 90 % des Tylosin in der Gülle abgebaut.

### 3.3.2 Sickerwasserfluss

Wie bereits unter 3.1.2 beschrieben, weisen die einsetzende Wasserführung in den Dränen kurz nach Beregnungsbeginn und der unmittelbare Rückgang der Dränschüttung nach Beenden der Beregnung (Abb. 17) auf einen schnellen Wasserfluss (preferential flow) im Boden hin, wie er ausschließlich in Grobporen erfolgen kann. Auch im Versuchsjahr 2007 wies der Grünlandstandort mit den Parzellen W1 und W2 aufgrund seines ausgeprägten Makroporensystems den stärksten Dränabfluss auf. Am Ackerstandort AP floss dagegen nur 1 % des Beregnungswassers über den Drän ab. Hier wurde der Oberboden nach der Weizenernte gepflügt und geeeggt und das Makroporensystem oberflächennah unterbrochen. Weiterhin bot der feinkrümlige Boden ein großes Volumen zum Rückhalt des Niederschlags. Während 2004 auf dem Ackerstandort mit den Parzellen AR1 bis AR3 nahezu identische Abflussganglinien registriert wurden (Abb. 3), wurden 2007 an gleicher Stelle zwischen 11 % und 29 % des Beregnungswassers im Dränabfluss gemessen (AH1–AH3). Hier wird deutlich, dass sich unmittelbar benachbarte Versuchspartellen stark im Sickerwassergeschehen unterscheiden können, und dass diese Schwankungsbreite von Jahr zu Jahr starken Veränderungen unterliegen kann.

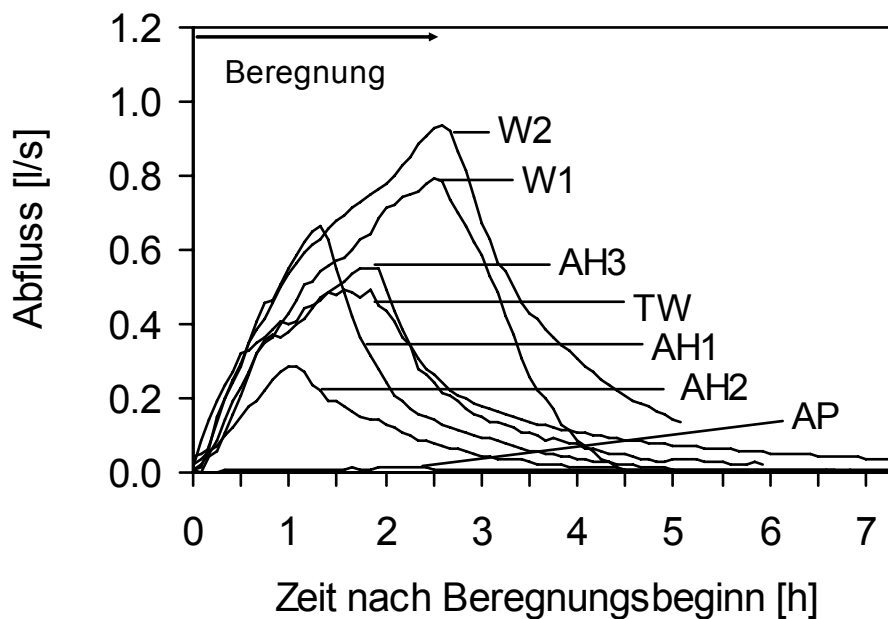


Abb. 17: Abflussganglinien der Dränen und des Trinkwassersammlers Mai bis August 2007 (Beschreibung der Versuchsfelder in Tabelle 1).

### 3.3.3 Acker tertiäres Hügelland (AH1, AH2, AH3)

Am Ackerstandort mit Hafer wurden mit dem Wirtschaftsdünger 90 mg (AH3) bis 280 mg (AH1,2) Tylosin A und 40 mg (AH2,3) bis 50 mg (AH1) Tylosin B ausgebracht. Zu Beginn des Dränabflusses wurden bis zu 3,8 µg/l Tylosin A im Sickerwasser gemessen (Abb. 18–20). Im weiteren Verlauf nahmen die Konzentrationen nahezu kontinuierlich auf Werte um 0,1 µg/l ab. Die Konzentrationen von Tylosin B lagen durchwegs unter den Werten von Tylosin A, was größtenteils auf die niedrigeren Konzentrationen in der ausgebrachten Gülle zurückzuführen ist (vgl. Tab. 4).



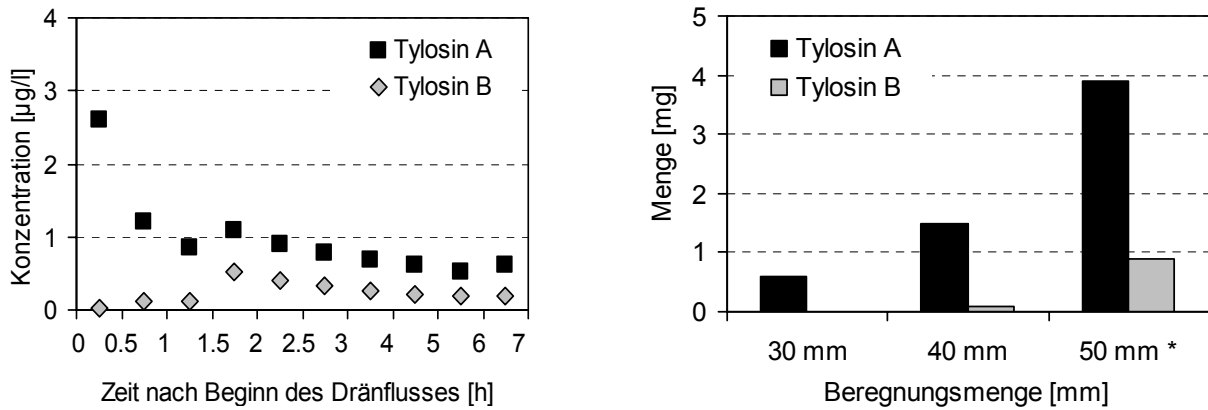


Abb. 18: Konzentrationen und Mengen von Tylosin A und B im Dränabfluss eines Ackerstandortes mit Hafer (Parzelle AH1).  
(1/2 stündliche bzw. stündliche Mischproben)  
(50\*: Gesamter Austrag einschließlich Drännachlauf)

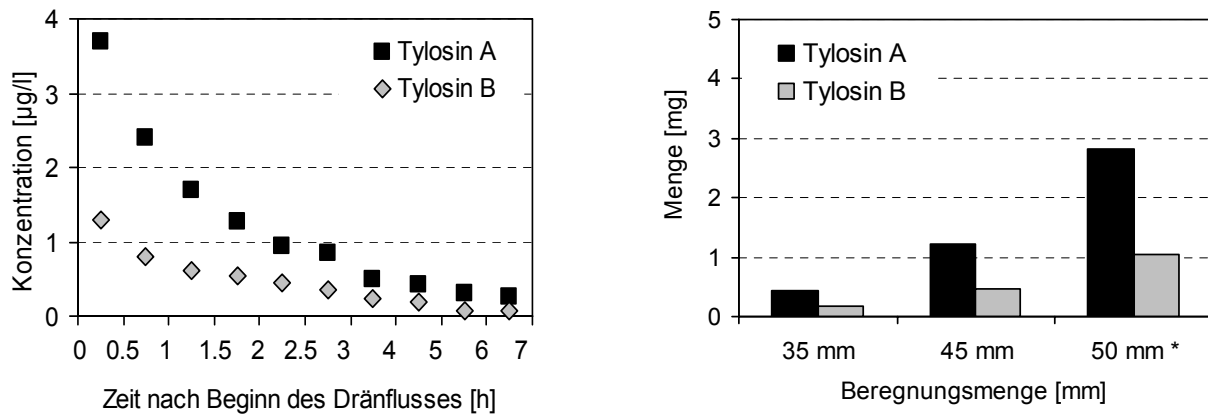


Abb. 19: Konzentrationen und Mengen von Tylosin A und B im Dränabfluss eines Ackerstandortes mit Hafer (Parzelle AH2).

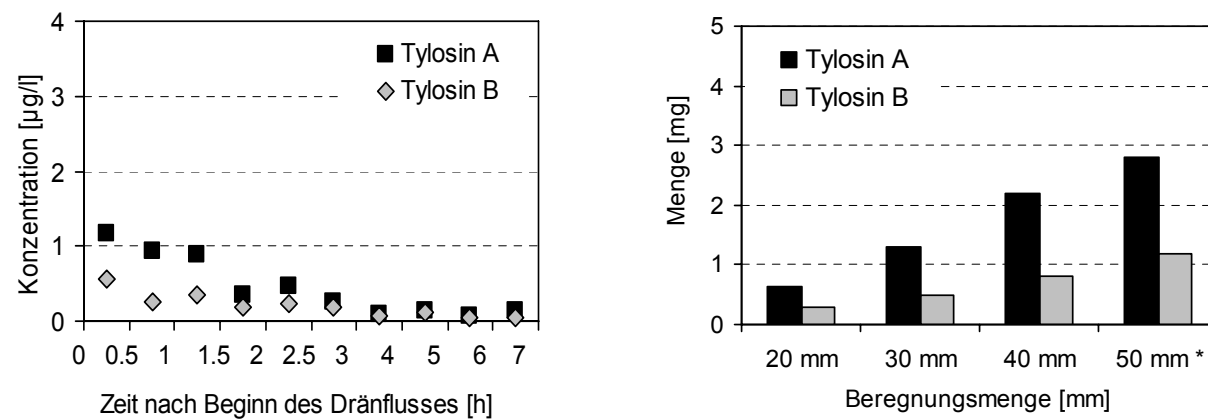


Abb. 20: Konzentrationen und Mengen von Tylosin A und B im Dränabfluss eines Ackerstandortes mit Hafer (Parzelle AH3).

Bereits nach 20 mm Niederschlag wurden bis zu 1 mg Tylosin mit dem Sickerwasser verfrachtet. Insgesamt wurden über den Dränabfluss bis zu 4 mg Tylosin A (= 130 mg/ha) und 1,2 mg Tylosin B (= 40 mg/ha) pro Beregnungsversuch ausgewaschen. Im Gegensatz zum Versuchsjahr 2004 mit Sulfadimidin traten keine großen Unterschiede in den Frachten zwischen den Parzellen AH1–AH3 auf. Unter Berücksichtigung der Abflussganglinien (siehe 3.3.2) wird deutlich, dass die Arzneimittelfracht in keinem direkten Zusammenhang mit der Sickerwassermenge steht.

### 3.3.4 Acker Ammerau gepflügt / geeggt (AP)

Der Ackerstandort mit gepflügtem und geeggtm Oberboden wurde mit 140 mg Tylosin A und 11 mg Tylosin B beaufschlagt. Wie unter 3.3.2 erwähnt, floss nur 1 % des Beregnungswassers über den Drän ab. Aufgrund der geringen Verdünnung wurden Tylosin A Konzentrationen bis zu 5,3 mg/l und Tylosin B Konzentrationen bis zu 2,5 mg/l im Ablauf gemessen (Abb. 21). Innerhalb der ersten vier Stunden nach Beginn des Dränabflusses gingen die Konzentrationen nahezu kontinuierlich zurück. Im weiteren Verlauf stiegen sie jedoch wieder bis nahezu auf die Ausgangswerte an. Ein derartiger Konzentrationsverlauf wurde in den Beregnungsversuchen nicht mehr beobachtet. Entsprechend der sehr geringen Sickerwassermenge blieben die Tylosin–Frachten gering. Insgesamt wurde nur 0,6 mg Tylosin (= 20 mg/ha) pro Beregnungsversuch über den Drän ausgewaschen.

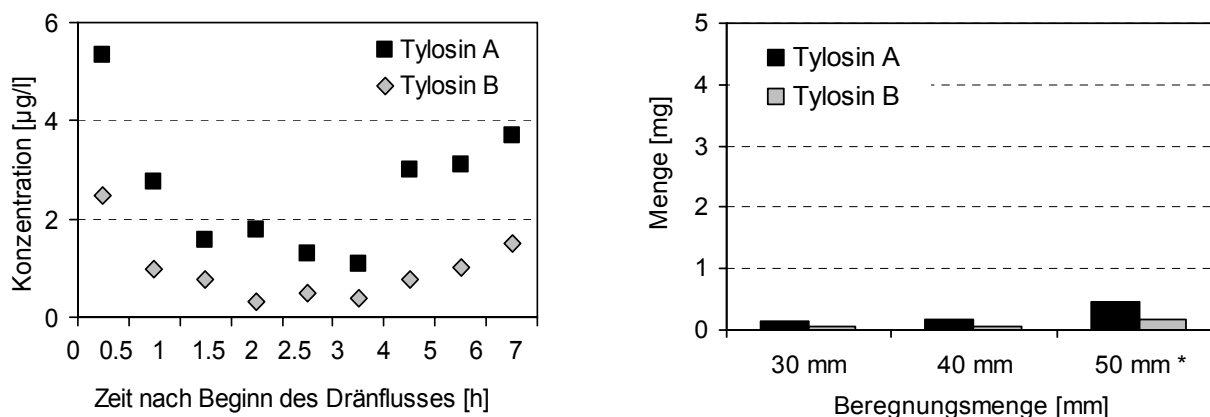


Abb. 21: Konzentrationen und Mengen von Tylosin A und B im Dränabfluss eines Ackerstandortes nach Bodenbearbeitung mit Pflug und Egge (AP).

### 3.3.5 Wiese Ammerau (W1, W2)

Auf den beiden Wiesenparzellen W1 und W2 (ausgebrachte Menge Tylosin A: 115 mg bzw. 105 mg; Tylosin B: 30 mg bzw. 26 mg) mit vergleichbarem Abflussgeschehen (Abb. 17) wiesen die Konzentrationen von Tylosin B im Sickerwasser einen ähnlichen Verlauf auf (Abb. 22). Kurz nach Einsetzen des Dränabflusses wurden Werte bis zu 0,8 µg/l erreicht, im weiteren Verlauf gingen die Konzentrationen nahezu kontinuierlich bis zu 0,05 µg/l zurück. Während auf Parzelle W1 die Tylosin A Konzentrationen nur gering über den Werten von Tylosin B lagen, wurde auf Parzelle W2 zu Beginn des Dränabflusses eine starke Zunahme der Tylosin A Konzentrationen auf Werte bis zu 3,1 µg/l verzeichnet. Im weiteren Verlauf näherten sich die Tylosin A und Tylosin B Konzentrationen an. Bereits nach 15 mm Niederschlag wurde Tylosin mit dem Sickerwasser verfrachtet. Insgesamt wurden bis zu 13 mg Tylosin A (= 430 mg/ha) und 5 mg Tylosin B (= 65 mg/ha) pro Beregnungsversuch ausgewaschen.

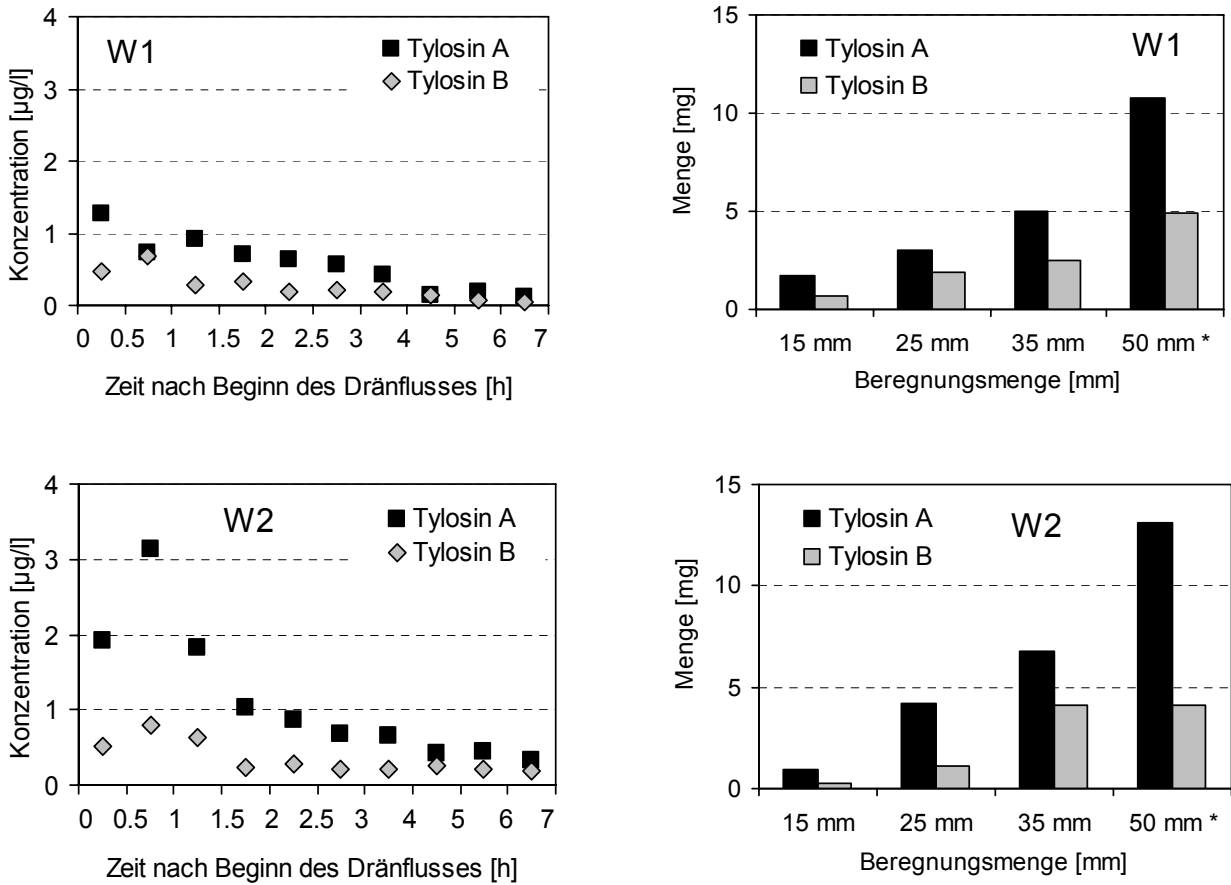


Abb. 22: Konzentrationen und Mengen von Tylosin A und B im Dränabfluss einer Wiese mit Auenboden (Parzellen W1, W2).  
 (1/2 stündliche bzw. stündliche Mischproben)  
 (50\*: Gesamter Austrag einschließlich Drännachlauf)

### 3.3.6 Halbschalenlysimeter unter Grünland (LY)

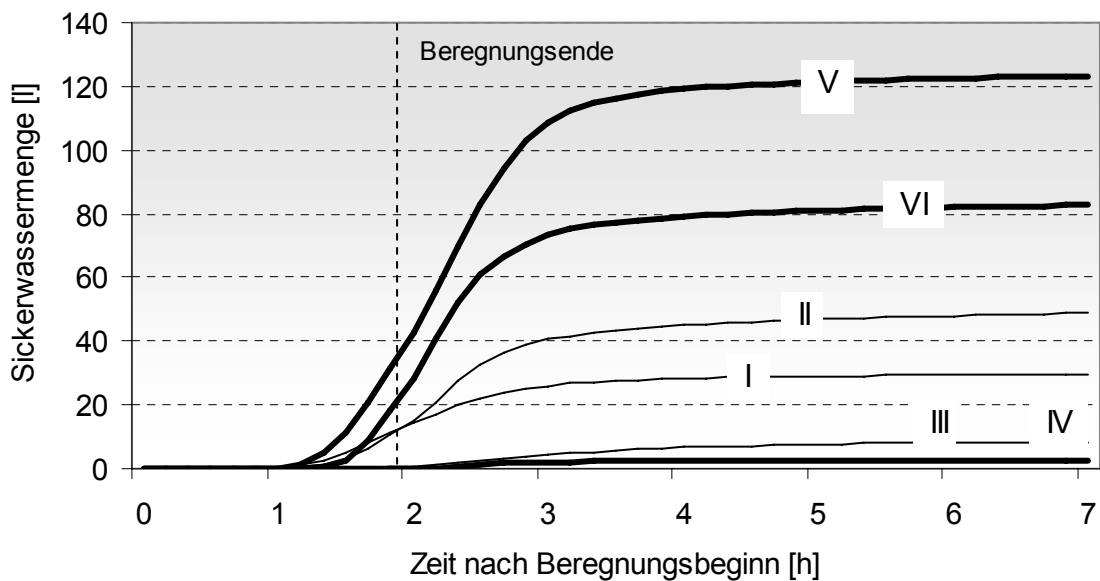


Abbildung 23: Kumulativer Halbschalenabfluss während und nach Beregnung des Lysimeters

Bei einer Beregnungsmenge von 7.500 Litern auf 150 m<sup>2</sup> Versuchsfläche flossen insgesamt 300 Liter über die Halbschalen ab. Das unterschiedliche Abflussverhalten der einzelnen Halbschalen ist auf die verschieden stark ausgeprägte Anbindung an das Makroporensystem unter der Versuchsfläche zurückzuführen. Die in 150 cm Tiefe liegenden Halbschalen V und VI wiesen durchwegs höhere Schüttungen auf als die in 90 cm Tiefe befindlichen Schalen I bis III (Abb. 23). Eine Ausnahme bildete die in 150 cm Tiefe liegende Halbschale IV. Ihr Gesamtabfluss von lediglich 2,5 Litern lässt darauf schließen, dass keine Anbindung an das Makroporensystem im Boden vorliegt. Der Sickerwasserfluss setzte ca. 1 Stunde nach Beregnungsbeginn (= 25 mm Niederschlag) ein und versiegte ca. 3–4 Stunden nach Beregnungsende.

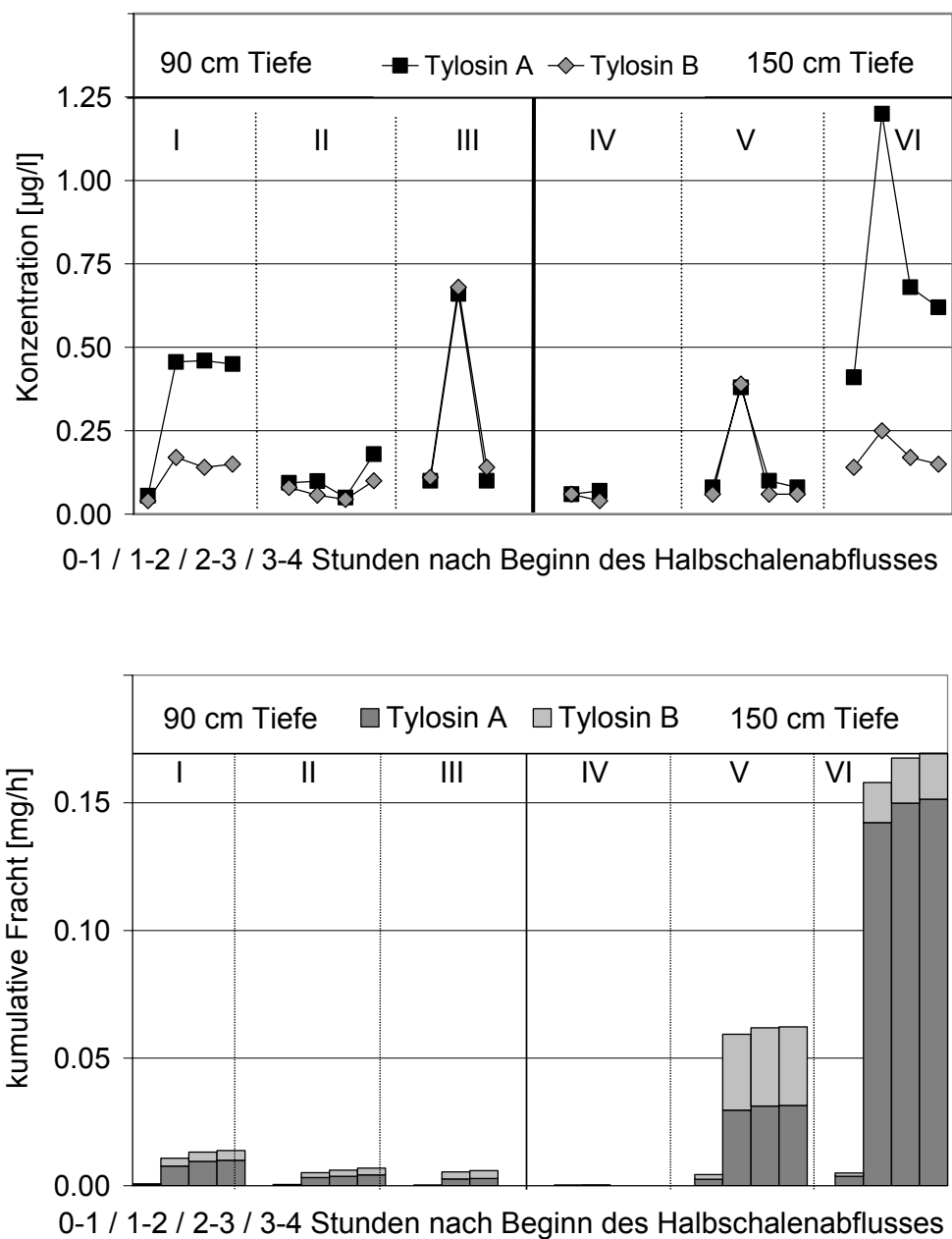


Abb. 24: Konzentrationen und kumulative Frachten von Tylosin A und Tylosin B in den Lysimeter-Halbschalenabflüssen I–VI unter Grünland (LY).

Auf dem Lysimeter wurden mit dem Wirtschaftsdünger 36 mg Tylosin A und 3 mg Tylosin B ausgebracht. In den Halbschalenabflüssen wurden unabhängig von der Tiefe zum Teil erhebliche Unterschiede im Konzentrationsverlauf von Tylosin beobachtet (Abb. 24). Während die Konzentrationen bei den Halbschalen II und IV nicht über 0,2 µg/l stiegen, erreichte Tylosin A in der Halbschale VI einen Wert von 1,2 µg/l. Bei den Halbschalen I und VI lagen die Tylosin A Konzentrationen deutlich über den Tylosin B Werten; in den Halbschalenabflüssen II bis V wurden dagegen nahezu identische Tylosin A und Tylosin B Werte gemessen. Ein Vergleich mit den Untersuchungen zum Sickerverhalten von Sulfadimidin im Halbschalenlysimeter (Abb. 11) zeigt nur geringe Ähnlichkeiten im Konzentrationsverlauf.

Über die in 90 cm Tiefe liegenden Halbschalen wurden in der Summe 27 µg Tylosin ausgewaschen. Aufgrund der hohen Abflussmengen und Arzneimittelkonzentrationen in den Halbschalen V und VI (Abb. 23) wurden in 150 cm Tiefe mit dem Sickerwasser insgesamt 230 µg Tylosin verfrachtet.

### 3.3.7 Trinkwassersammler (TW)

Selbst im 4,5 m tief gelegenen Trinkwassersammler wurden Tylosin A Konzentrationen bis zu 1 µg/l gemessen (ausgebrachte Menge Tylosin A: 130 mg, Tylosin B: 34 mg; Abb. 25). Der im Gegensatz zu den Dränabflüssen annähernd glockenförmige Konzentrationsverlauf ist auf einen Verdünnungseffekt durch den Basisabfluss (0,3 l/s) zurückzuführen. Ähnlich wie bei den Sickerversuchen mit Sulfadimidin lag mit einer Gesamtfracht von 5,4 mg Tylosin (= 180 mg/ha) pro Beregnungsversuch die Belastung des Sammlerabflusses im Größenbereich der oberflächennahen Dränabflüsse von Ackerstandorten.

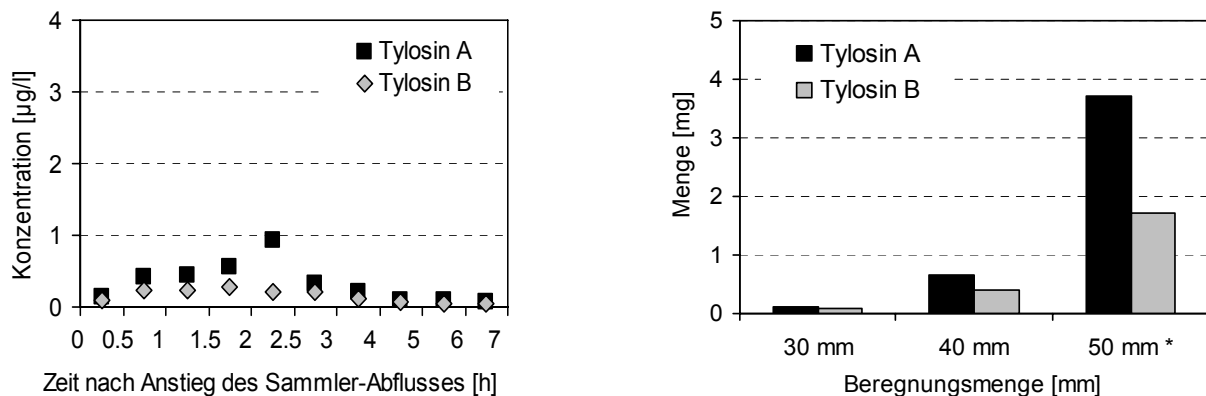


Abb. 25: Konzentrationen und Mengen von Tylosin A und Tylosin B im Abfluss eines Trinkwassersammlers (TW) (1/2 stündliche bzw. stündliche Mischproben).

(50\*: Gesamter Austrag einschließlich Sammlernachlauf)

### 3.3.8 Wiederfindungsraten

Obwohl der Sorptionskoeffizient für Tylosin mit  $k_d=2-128$  ml/g deutlich über den Werten von Sulfadimidin liegt (vgl. 3.1.9), wurden prozentual größere Anteile des Tylosins mit dem Sickerwasser ausgewaschen als im Falle des Sulfadimidins. Über alle untersuchten Standorte betrachtet wurden im Sickerwasser zwischen 0,3 % und 12 % des mit der Gülle ausgebrachten Tylosin A und zwischen 1,6 % und 16 % Tylosin B gefunden (Abb. 26). Die Wiederfindungsraten für fäkalcoliforme Bakterien lagen im Mittel bei 17 % und damit deutlich über den Werten des Arzneimittelwirkstoffes. Dies lässt darauf schließen, dass das Rückhaltevermögen des Bodens für diese Bakterien geringer ausgeprägt ist als für das Makrolidantibiotikum. Zwischen den unmittelbar nebeneinander liegenden Ackerparzellen AH 1 bis AH 3 differierten die Wiederfindungsraten von Tylosin um mehr als den Faktor 2. Wie bereits im Falle von Sulfadimidin beobachtet (Abb. 13), macht dies die Schwankungsbreite im

Auswaschungspotenzial auf einem Standort deutlich. Wiederum auffällig sind die extrem hohen Wiederfindungsraten auf der Versuchsfläche mit Dauergrünland (W1, W2), die auf eine starke Verfrachtung von Tierarzneimitteln über ein weitgehend ungestörtes Makroporensystem zurückzuführen sind. Die ermittelten Werte überstiegen die Wiederfindungsraten von Sulfadimidin um mehr als das Doppelte. Das ebenfalls unter Grünland liegende Halbschalenlysimeter zeigte vergleichsweise sehr niedrige Wiederfindungsraten (Summe aus den sechs Halbschalen). Weiterhin erwähnenswert ist, dass Tylosin im 4,5 m tief gelegenen Trinkwassersammler (TW) in ähnlicher Größenordnung wiedergefunden wurde wie in gedrähten Ackerflächen.

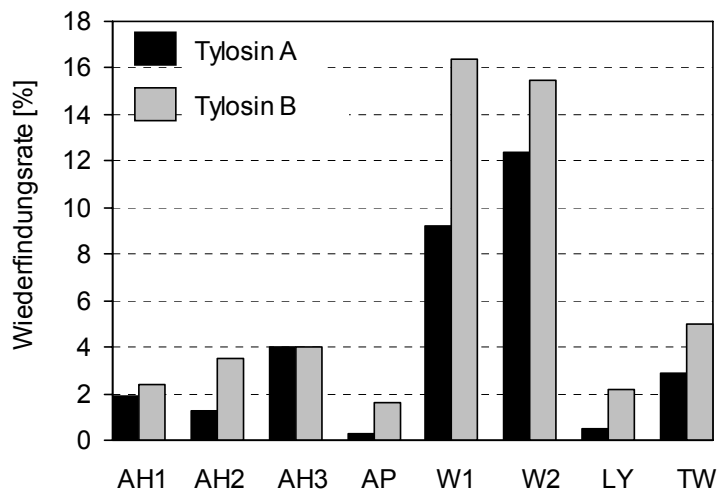


Abb. 26: Wiederfindungsraten von Tylosin A und Tylosin B in Dränabflüssen und im Abfluss eines Halbschalenlysimeters und Trinkwassersammlers (Beschreibung der Versuchsflächen in Tabelle 1).

### 3.4 Chlortetracyclin

#### 3.4.1 Gülle

Tetracycline werden im Tier nur geringfügig metabolisiert und gelangen zu hohen Anteilen in die Wirtschaftsdünger. Bei oraler Gabe werden innerhalb von zwei Tagen bis zu 72 % unverändert über Urin und Fäces ausgeschieden (Winckler & Grafe, 2001). Winckler und Grafe (2000) stellten für Tetracycline eine hohe Lagerstabilität in Schweinegülle fest. Die Autoren gaben eine Halbwertszeit für Tetracycline im Bereich von 46 bis 106 Tagen an. In eigenen Untersuchungen wurden eine maximale Chlortetracyclin-Konzentrationen in Frischgülle von 7 mg/l berechnet, nach einer Güllelagerung von 35 Tagen wurden jedoch deutlich niedrigere Werte gemessen. Genaue Messwerte können aufgrund einer starken Stoffverschleppung im LC-MS/MS nicht angegeben werden. Gans und Sattelberger (2005) fanden Chlortetracyclin in 30 untersuchten Schweinegülleproben in Konzentrationen von 0,005 bis 3,66 mg/kg.

Tab. 5: Konzentrationen von Chlortetracyclin in der ausgebrachten Gülle [alle Werte in µg/l].

Acker gepflügt /geeggt AP	Wiese Aue W1	Wiese Aue W2
600	2000	1100

### 3.4.2 Sickerwasserfluss

Wie bereits unter 3.1.2 beschrieben, weisen die einsetzende Wasserführung in den Dränen der beiden Wiesenparzellen W1 und W2 kurz nach Beregnungsbeginn und der unmittelbare Rückgang der Dränschüttung nach Beenden der Beregnung (Abb. 27) auf einen schnellen Wasserfluss (preferential flow) im Boden hin, wie er ausschließlich in Grobporen erfolgen kann. Auf beiden Parzellen flossen jeweils 30 % der Beregnungsmenge über den Drän ab, womit die Werte um ca. 35 % unter den Sickerwasserraten der Beregnungsversuche im Juli 2008 lagen (vgl. Abb. 17). Am Ackerstandort AP flossen dagegen nur 2 % des Beregnungswassers über den Drän ab. Hier wurde der Oberboden nach der Weizenernte gepflügt und geeggt und das Makroporensystem oberflächennah unterbrochen. Weiterhin bietet ein feinkrümeliger Boden eine große Oberfläche zum Rückhalt des Beregnungswassers.

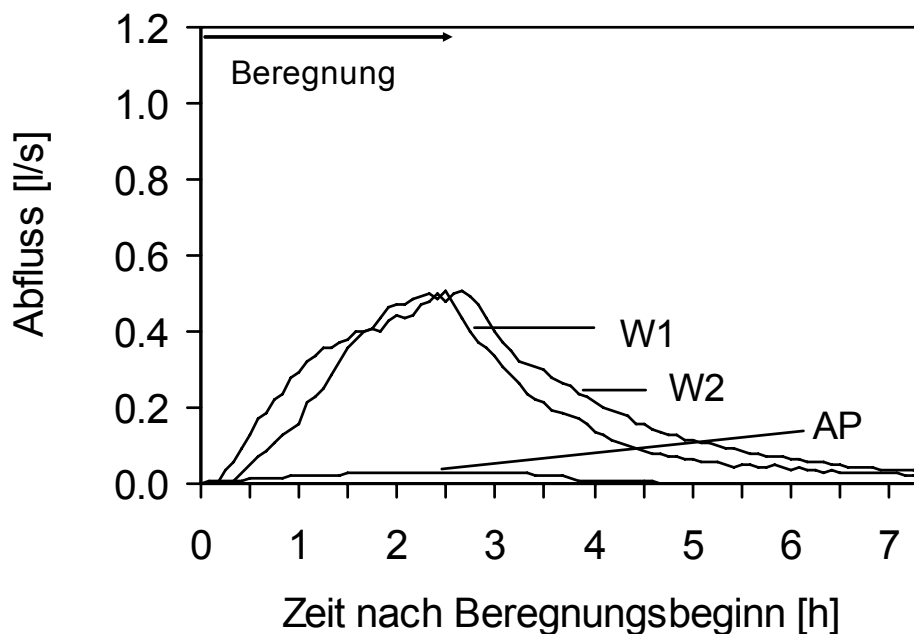


Abb. 27: Abflussganglinien der Dränen Oktober 2007 (Beschreibung der Versuchsfelder in Tabelle 1)

### 3.4.3 Acker Ammerau gepflügt / geeggt (AP)

In zahlreichen Publikationen wird darauf hingewiesen, dass für die Wirkstoffgruppe der Tetracycline aufgrund ihrer geringen Bodenmobilität keine Gefahr einer Kontamination des Grundwassers ausgeht. Gans und Sattelberger (2005) fanden in sieben der 30 begüllten Flächen Chlortetracyclin im Boden. Sie lagen, bis auf zwei Werte, über dem „Phase I Schwellenwert“ der EMEA-Leitlinie (CVMP/VICH/592/98–FINAL) von 0,1 mg/kg für Rückstände von Veterinärarzneimitteln im Boden. Die analytischen Befunde im Boden erhärten somit den Verdacht der Persistenz dieses Wirkstoffes in der Bodenmatrix. Bei mehrmals wiederholter Gülleausbringung ist mit einer kontinuierlichen Belastung bzw. Anreicherung des Bodens mit diesem Stoff zu rechnen.

Eine Verlagerung der Substanzklasse der Tetracycline bis in das Grundwasser wurde trotz der sehr starken Sorption im Oberboden von Hamscher (2005) beschrieben. Kay et al. (2004) fanden Tetracycline mit einer Konzentration von 36 µg/l im Dränwasser. Eigene Untersuchungen zeigten dagegen keinerlei Befunde an Chlortetracyclin im Dränabfluss des Ackerstandortes AP.

### 3.4.4 Wiese Ammerau (W1, W2)

Auf dem durch ein ausgeprägtes Porensystem charakterisierten Wiesenstandort W1 / W2 wurde ebenfalls kein Chlortetracyclin im Dränabfluss nachgewiesen. Während im Falle des Enrofloxacin (Sorptionskoeffizient  $K_d=260\text{--}5600\text{ ml/g}$ ) eine Wiederfindungsrate im Dränwasser bis zu 2 % ermittelt wurde (vgl. 3.2.5), konnte bei Chlortetracyclin ( $K_d=1280\text{--}2300\text{ ml/g}$ ) keine Verfrachtung mit dem Sickerwasser registriert werden. Obwohl die Sorptionskoeffizienten der beiden Wirkstoffe in einem ähnlichen Größenbereich liegen, wurde auf dem Wiesenstandort (Makroporenfluss mit kurzem Bodenkontakt) ein unterschiedliches Auswaschungsverhalten der beiden Wirkstoffgruppen beobachtet.

## 3.5 Flubendazol

### 3.5.1 Gülle

Laut Literatur werden über 50 % Flubendazol vom behandelten Tier wieder unverändert ausgeschieden (EMEA, 1997). In eigenen Untersuchungen (Weiss et al., 2008) wurden, verglichen mit der verabreichten Menge des Antiparasitikums, ca. 40 % einschließlich der beiden gemessenen Metaboliten im Schweinekot nachgewiesen. Von diesen 40 % konnten nur noch 4–8 % nach einer Lagerungsdauer von 2–4 Wochen in der Gülle wiedergefunden werden. Unter Berücksichtigung der Konzentrationen im Frischkot und der Verdünnung im Güllekanal würden die maximal möglichen Anfangskonzentrationen in der Gülle rein rechnerisch bei 1.200 µg/l Flubendazol, 500 µg/l Aminoflubendazol und 100 µg/l Hydroxyflubendazol liegen. Die niedrigen Konzentrationen von Flubendazol und seinen Metaboliten in der Gülle (18–110 µg/l; Tab. 6) deuten möglicherweise einen raschen Abbau über die Amino- und Hydroxymetaboliten hinaus während der Lagerung an. Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen fanden Kreuzig et al. (2007) in Laborversuchen 72 % der Anfangsmenge an Flubendazol nach 102 Tagen Lagerung wieder.

Tab. 6: Konzentrationen von Flubendazol (Zeile 2), Aminoflubendazol (Zeile 3) und Hydroxyflubendazol (Zeile 4) in der ausgebrachten Gülle [alle Werte in µg/l].

Acker Erbse / Hafer AE1	Acker Erbse / Hafer AE2	Acker Erbse / Hafer AE3	Acker gepflügt/ geeggt AP	Wiese Aue W1	Wiese Lysimeter LY	Trinkwasser- Sammler TW
49	25	22	20	33	50	56
110	40	43	57	32	85	94
38	19	18	32	22	65	75

### 3.5.2 Sickerwasserfluss



Wie bereits unter 3.1.2 beschrieben, weisen die einsetzende Wasserführung in den Dränen kurz nach Beregnungsbeginn und der unmittelbare Rückgang der Dränschüttung nach Beenden der Beregnung (Abb. 28) auf einen schnellen Wasserfluss (preferential flow) im Boden hin, wie er ausschließlich in Grobporen erfolgen kann. Am Wiesenstandort W1 mit seinem ausgeprägten Makroporensystem setzte die Dränschüttung bereits nach 5 mm Niederschlag ein und erreichte nach 50 mm Niederschlag Abflusswerte von 1 l/s. Insgesamt flossen hier 57 % des ausgebrachten Beregnungswassers ab. Deutlich geringer fiel der Dränabfluss an den Ackerstandorten aus. Durch Bodenbearbeitung mit Pflug und Egge wurden die Makroporen im Oberboden zerstört und die Abflussmenge im Drän gedrittelt. Stamm et al. (2002) beobachteten auf begüllten Flächen, dass es während Starkregenfällen zur oberflächlichen Pfützenbildung und dadurch zu einem verstärkten Makroporenabfluss im Einzugsbereich der Dränen kam. In eigenen Untersuchungen konnte dieses Phänomen sowohl auf gedüngten als auch auf ungedüngten Flächen beobachtet werden.

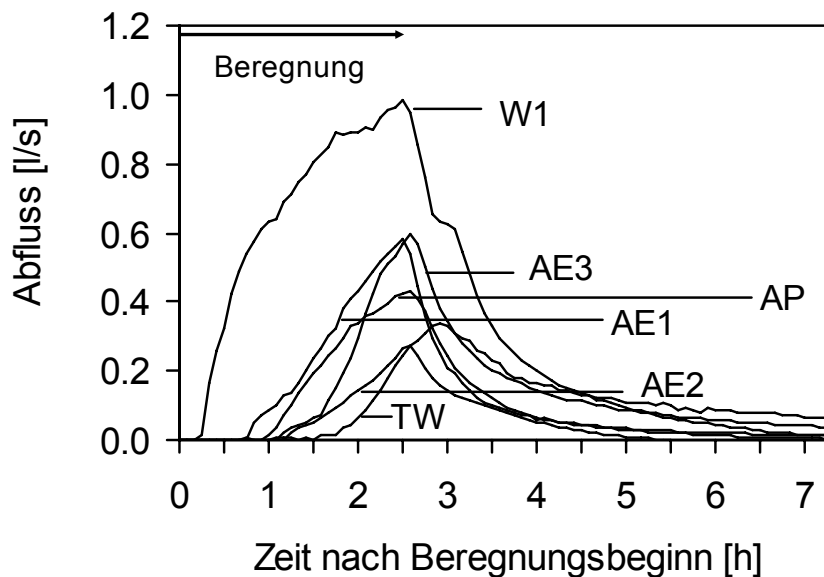


Abb. 28: Abflussganglinien der Dränen und des Trinkwassersammlers 2005 (Beschreibung der Versuchsfelder in Tab. 1).

### 3.5.3 Acker tertiäres Hügelland (AE1, AE2, AE3)

Im Jahr 2005 wurde auf dem Ackerstandort ein Erbse/Hafer-Gemisch angebaut. Auf den Versuchspartellen wurden mit der Gülle 19 mg bis 37 mg Flubendazol, 30 mg bis 82 mg Aminoflubendazol sowie 13 mg bis 28 mg Hydroxyflubendazol ausgebracht (vgl. Tab. 6). Die Konzentrationen von Flubendazol und den beiden gemessenen Metaboliten gingen im Dränabfluss der Parzelle AE1 ebenso kontinuierlich zurück (Abb. 29) wie im Falle des Sulfadimidin im Vorjahr (vgl. 3.1.3). Allerdings lagen die Werte um das ca. 60-fache unter den Konzentrationen von Sulfadimidin. Ein Grund hierfür ist die deutlich niedrigere Belastung der Gülle mit Flubendazol (vgl. Tab. 2 und 6), ein weiterer die vermutlich stärkere Sorption von Flubendazol an Bodenpartikel. Kreuzig et al. (2007) untersuchte das Verhalten von Flubendazol in gedüngten Böden. Entsprechend eines Sorptionskoeffizienten von  $K_{oc} > 1100$  l/kg sind die Voraussetzungen für ein hohes Auswaschungspotenzial nicht gegeben. Im Gegensatz dazu deuten die  $K_{oc}$ -Werte im Bereich von 80–170 l/kg für Sulfadimidin (Langhammer & Büning-Pfaue, 1989) auf eine Mobilität im Boden hin. In den benachbarten Parzellen AE2 und AE3 lagen die Gesamtfrachten an ausgewaschenem Flubendazol und Metaboliten um ca. Faktor 10 unter den Werten von AE1 (Abb. 30, 31). Die im Vorjahr beobachtete große Variabilität dieses Standorts wurde hiermit bestätigt.

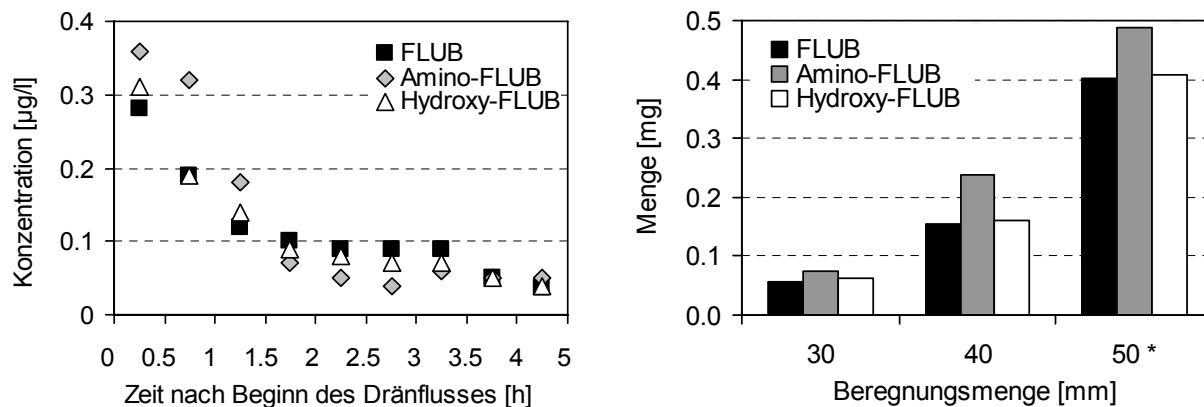


Abb. 29: Konzentrationen und Mengen von Flubendazol (FLUB) und Metaboliten im Dränabfluss eines Ackerstandortes mit Erbse/Hafer (Parzelle AE1).  
(1/2 stündliche bzw. stündliche Mischproben)  
(50\*: Gesamter Austrag einschließlich Drännachlauf)

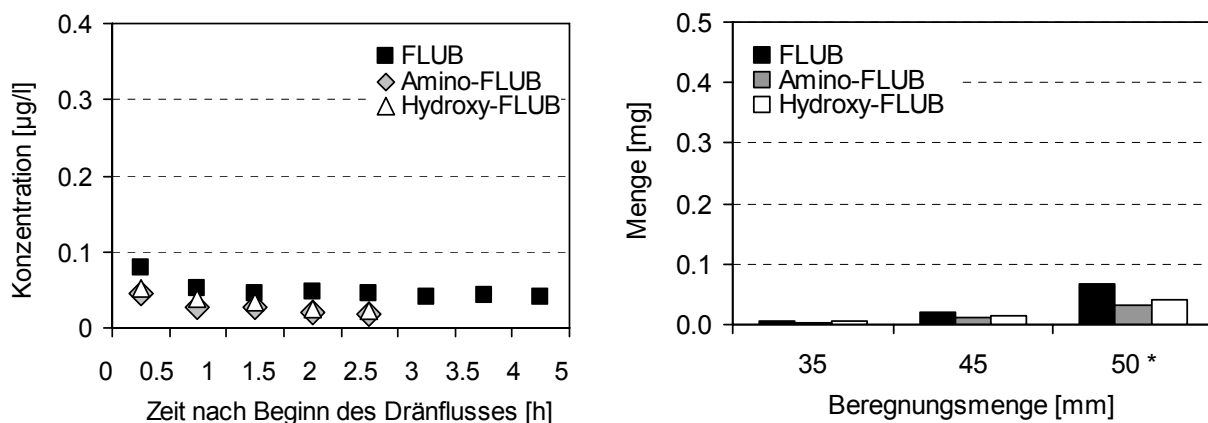


Abb. 30: Konzentrationen und Mengen von Flubendazol (FLUB) und Metaboliten im Dränabfluss eines Ackerstandortes mit Erbse/Hafer (Parzelle AE2).

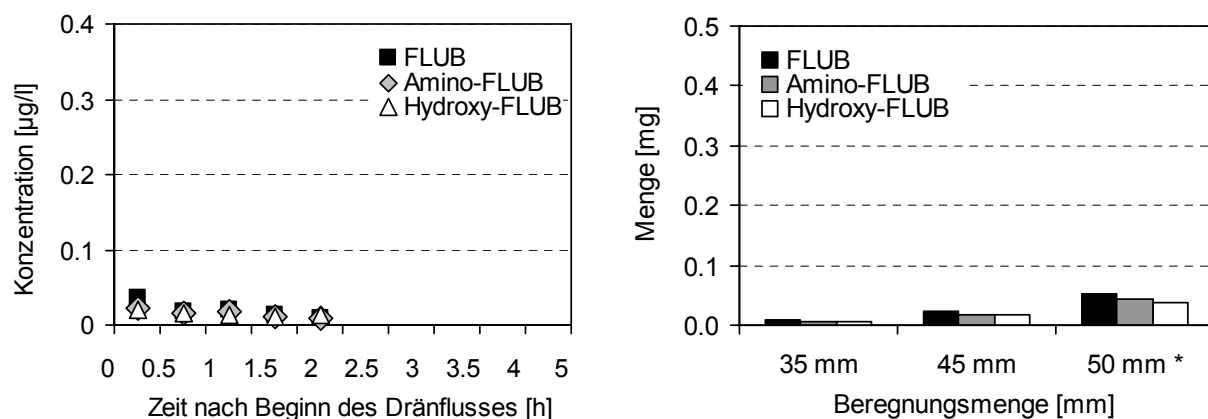


Abb. 31: Konzentrationen und Mengen von Flubendazol (FLUB) und Metaboliten im Dränabfluss eines Ackerstandortes mit Erbse/Hafer (Parzelle AE3).

Unter 3.1.3 wurde bereits aufgezeigt, dass für die großen Abweichungen im Auswaschungsverhalten zwischen Parzelle 1 sowie Parzellen 2 und 3 Unterschiede in der Korngrößenverteilung, im Boden-pH, im organischen Gehalt des Bodens sowie in der Bodenfeuchte eine Rolle spielen könnten. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit sind unterschiedliche Anteile im Dränabfluss an belastetem Beregnungswasser und unbelastetem Porenwasser aus der Bodenmatrix. Matrixfluss und Makroporenfluss beeinflussen die Konzentrationsdynamik im Sickerwasser erheblich. Für Gülle sind sehr hohe Chlorid-Konzentrationen charakteristisch. Da Chlorid als konservativer Tracer im Boden verwendbar ist, kann sein Durchbruch über Konzentrationsmessungen oder über die elektrische Leitfähigkeit ermittelt werden. Die elektrische Leitfähigkeit der auf den Versuchsflächen ausgebrachten Gülle variierte zwischen 12.000 und 18.000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , das Beregnungswasser hatte Werte von 650  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , das Porenwasser von ca. 400  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Unmittelbar nach Einsetzen des Dränabflusses wurden auf Parzelle 1 (AR1, AE1) Werte über 1.000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  gemessen (Abb. 32). Im Gegensatz dazu lagen die Werte auf Parzelle 2 (AR2, AE2) zwischen 520 und 670  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Dies gibt einen Hinweis über die relative Verteilung von gelösten Gülleanteilen im Dränablauf der beiden Parzellen. Die höchsten Leitfähigkeitswerte im Sickerwasser wurden auf dem Wiesenstandort W1 registriert. Ein schneller Transport an gelösten Substanzen von der Bodenoberfläche zu den Dränen zeigt an, dass das Wasser zum größten Teil an der Bodenmatrix vorbeifließt. Dieser Transport über Makroporen ist durch ein nahezu vollständiges Fehlen an chemischen und physikalischen Interaktionen während des Sickerwasserflusses charakterisiert (Flury et al., 1994). Folglich zeigen hohe Werte in der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit (AR1, AE1, W1) ein bevorzugtes Auswaschen von gelösten Substanzen einschließlich Arzneimitteln über Makroporen an.

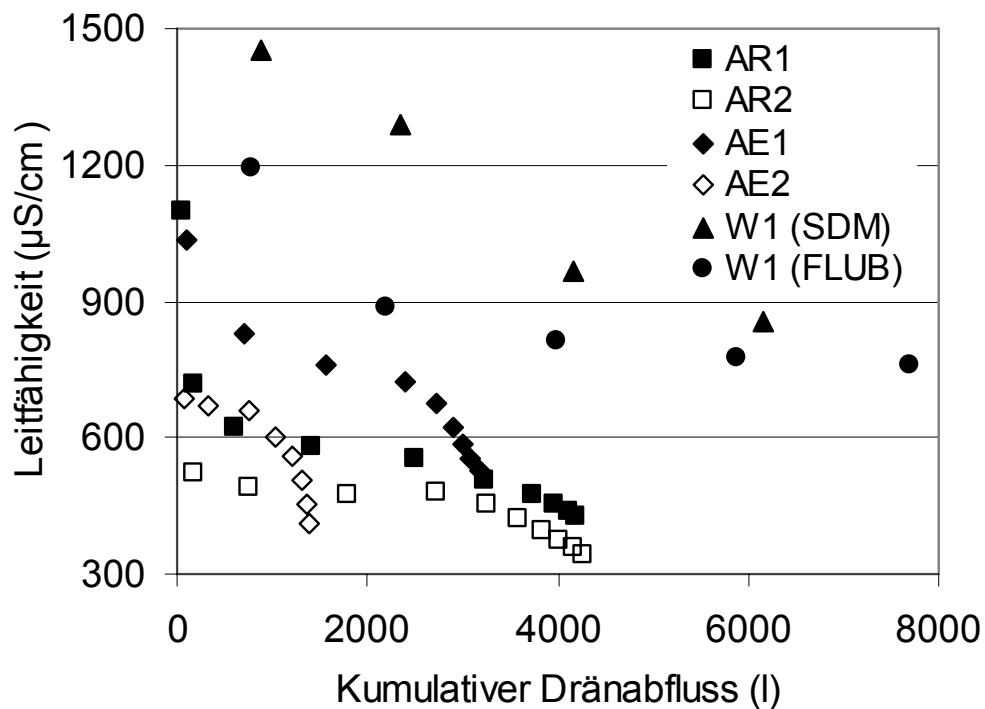


Abb. 32: Spezifische elektrische Leitfähigkeit (Bezugstemperatur 25 °C) von Dränabflüssen auf den Ackerparzellen und einem Wiesenstandort (Beschreibung der Versuchsflächen in Tabelle 1).

### 3.5.4 Acker Ammerau gepflügt / geeggt (AP)

Am Ackerstandort in den Ammerauen wurden mit dem Wirtschaftsdünger 15 mg Flubendazol, 43 mg Aminoflubendazol und 24 mg Hydroxyflubendazol ausgebracht. Die Belastung des Sickerwassers mit Flubendazol und seinen beiden Metaboliten (Abb. 33) war vergleichbar mit den Parzellen 2 und 3 des Ackerstandortes im tertiären Hügelland (vgl. Abb. 30, 31). Das ähnliche Auswaschungsverhalten spiegelt sich auch in den pH-Werten des Bodens und in der Korngrößenverteilung der verschiedenen Flächen wider. Die Konzentrationen an Flubendazol, Aminoflubendazol und Hydroxyflubendazol lagen im Dränabfluss durchwegs unter 50 ng/l. Insgesamt wurden 0,2 mg Flubendazol (= 6,5 mg/ha) einschließlich der beiden aktiven Metaboliten während des Beregnungsversuches ausgewaschen.

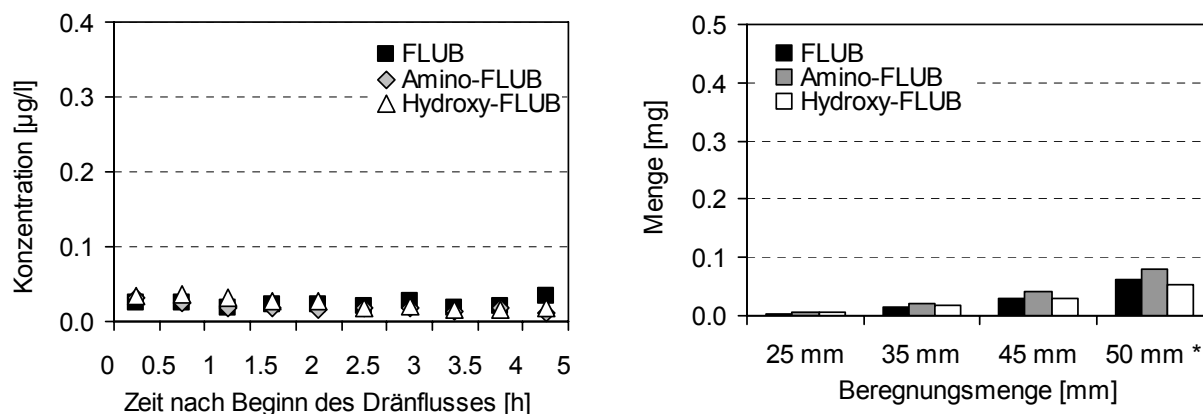


Abb. 33: Konzentrationen und Mengen von Flubendazol (FLUB) und Metaboliten im Dränabfluss eines Ackerstandortes nach Bodenbearbeitung mit Pflug und Egge (AP). (1/2 stündliche bzw. stündliche Mischproben) (50\*: Gesamter Austrag einschließlich Dränachlauf)

### 3.5.5 Wiese Ammerau (W1)

Wie bereits unter 3.5.2 erwähnt, weist die Dauergrünlandfläche aufgrund der fehlenden Bodenbearbeitung ein ausgeprägtes Makroporensystem bis zur Grasnarbe hin auf. Dies hatte einen starken Sickerwasserfluss mit hohen Konzentrationen und Frachten an Arzneimittel zur Folge. Bereits nach 15 mm Niederschlag wurde Arzneimittelwirkstoff über den Drän ausgewaschen. Bei den Fluorchinolonen wurde der pharmakologisch wirksame Metabolit Hydroxyflubendazol am stärksten verfrachtet

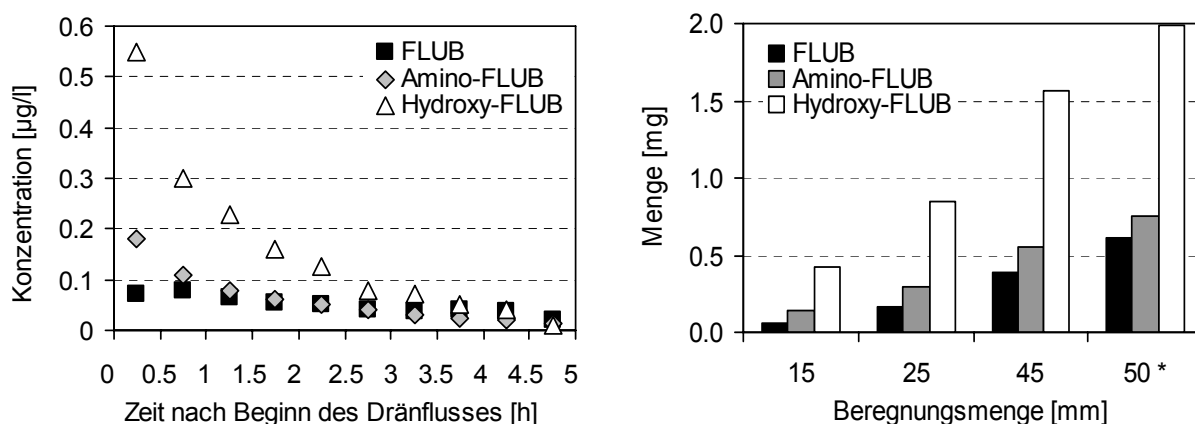


Abb. 34: Konzentrationen und Mengen von Flubendazol (FLUB) und Metaboliten im Dränabfluss einer Wiese mit Auenboden (Parzelle W1).

(Abb. 34). Trotz der geringeren Konzentration in der ausgebrachten Gülle (vgl. Tab. 6) lagen die Frachten im Sickerwasser um den Faktor 3 über den Werten von Flubendazol. Mit nahezu 0,6 µg/l erreichte der Metabolit die höchste Belastung im Sickerwasser. Insgesamt wurden im Beregnungsversuch von den ausgebrachten 65 mg Wirkstoff / Metabolite 3,4 mg Flubendazol (112 mg/ha) einschließlich der Metabolite im Dränabfluss gefunden.

### 3.5.6 Halbschalenlysimeter unter Grünland (LY)

Bei einer Beregnungsmenge von 7.500 Litern auf 150 m<sup>2</sup> Versuchsfläche flossen insgesamt 890 Liter über die Halbschalen ab. Das unterschiedliche Abflussverhalten der einzelnen Halbschalen ist auf die verschieden stark ausgeprägte Anbindung an das Makroporensystem unter der Versuchsfläche zurückzuführen. Im Gegensatz zu den Beregnungsversuchen mit Sulfadimidin (3.1.7) und Tylosin (3.3.6) wiesen die in 90 cm Tiefe liegenden Halbschalen I bis III durchwegs höhere Schüttungen auf als die in 150 cm Tiefe befindlichen Schalen IV bis VI (Abb. 35). Der Sickerwasserfluss setzte bei allen Halbschalen ca. 1 Stunde nach Beregnungsbeginn (= 20 mm Niederschlag) ein und versiegte ca. 3–4 Stunden nach Beregnungsende.

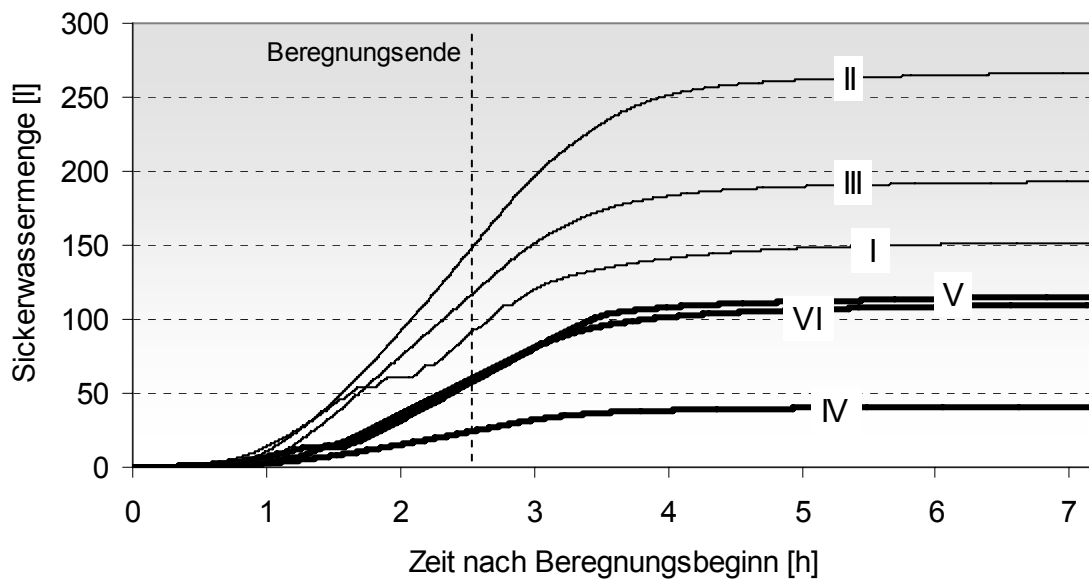


Abb. 35: Kumulativer Halbschalenabfluss während und nach Beregnung des Lysimeters.

In Abbildung 36 ist der prozentuale Anteil der Halbschalenabflüsse am Lysimetergesamtabfluss von den Beregnungsversuchen 2002 bis 2007 dargestellt. Hier wird nochmals deutlich, dass die Halbschalen unabhängig von der Tiefe sehr unterschiedliche Schüttungen aufweisen. Die Halbschalenabflüsse variieren zum Teil auch erheblich von Beregnungsversuch zu Beregnungsversuch. Dies bedeutet, dass sich das Makroporensystem des Bodens in einem ständigen Umbruch befindet. Poren kollabieren und andererseits entstehen neue Poren durch Rissbildung oder der Aktivität von Bodenorganismen und Wurzeln. Während der Abflussanteil der Halbschale I lediglich von 5 bis 18 % schwankte, lag der Schwankungsbereich der benachbart liegenden Halbschale II zwischen 11 und 48 %. Eine ähnlich große Schwankungsbreite ist bei der versetzt unter der Halbschale II liegenden Schale V zu erkennen.

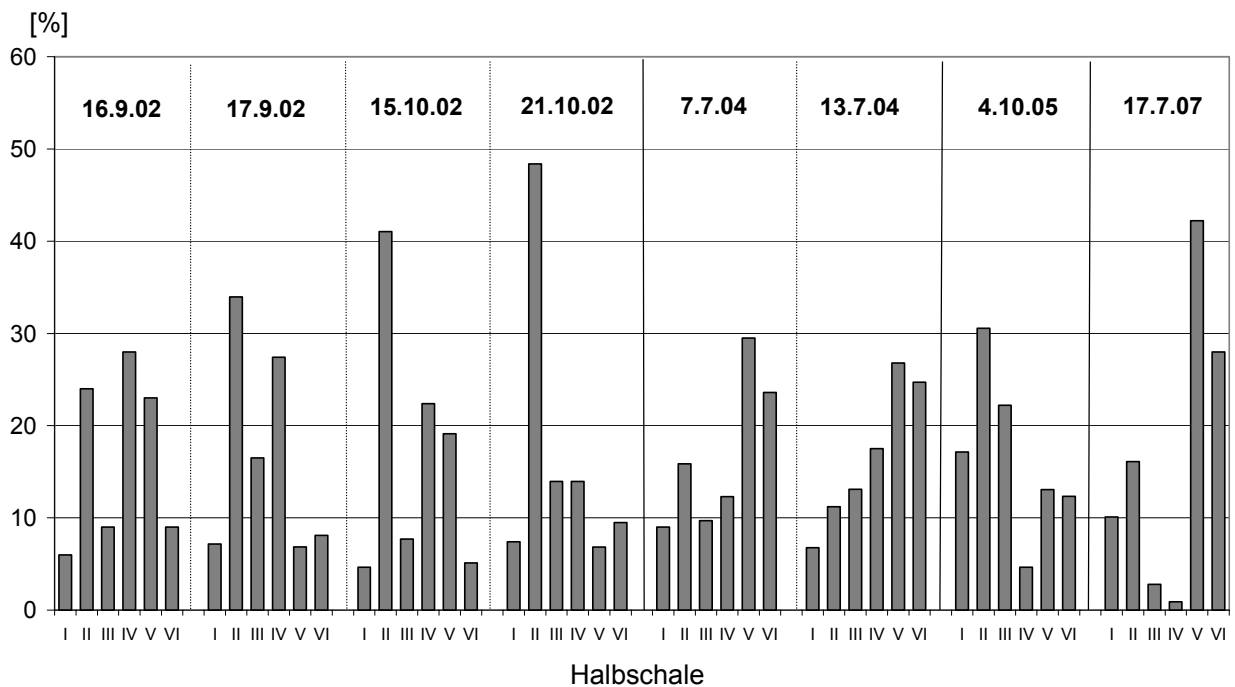


Abb. 36: Prozentualer Anteil der Halbschalenabflüsse am Lysimetergesamtabfluss (es sind die Abflussdaten der Beregnungsversuche zwischen 2002 und 2007 aufgeführt).

Auf der Lysimeter-Versuchsfläche wurden mit der Gülle 37 mg Flubendazol, 64 mg Aminoflubendazol sowie 49 mg Hydroxyflubendazol ausgebracht. Während die Konzentrationen an Flubendazol und Aminoflubendazol im Halbschalenabfluss nur geringen Schwankungen unterlagen (Maximum 0,6 µg/l), wurden bei Hydroxyflubendazol Werte von 0,1 µg/l bis zu 1,5 µg/l gemessen (Abb. 37). Wie im Falle des Wiesenstandortes W1 (vgl. 3.5.5) wurde in dem ebenfalls unter Grünland liegenden Lysimeter der Metabolit Hydroxyflubendazol am stärksten ausgewaschen, gefolgt von Aminoflubendazol und dem Wirkstoff Flubendazol. Die in 90 cm Tiefe gemessenen Konzentrationen lagen zum Teil erheblich über den Werten von 150 cm Tiefe. Tendenziell sind hier Ähnlichkeiten mit dem Konzentrationsverlauf von Sulfadimidin zu erkennen (vgl. Abb. 11), während Tylosin keinen eindeutigen Unterschied zwischen den beiden Tiefenbereichen aufwies (Abb. 24). Über die in 90 cm Tiefe liegenden Halbschalen wurde insgesamt 1 mg Flubendazol einschließlich der beiden Metaboliten ausgewaschen, in 150 cm Tiefe konnten lediglich 0,2 mg registriert werden. Die Hälfte der mit dem Sickerwasser verfrachteten Menge an Arzneimittel fiel auf den Hydroxy-Metaboliten, der somit erneut die größte Mobilität im Boden zeigte.

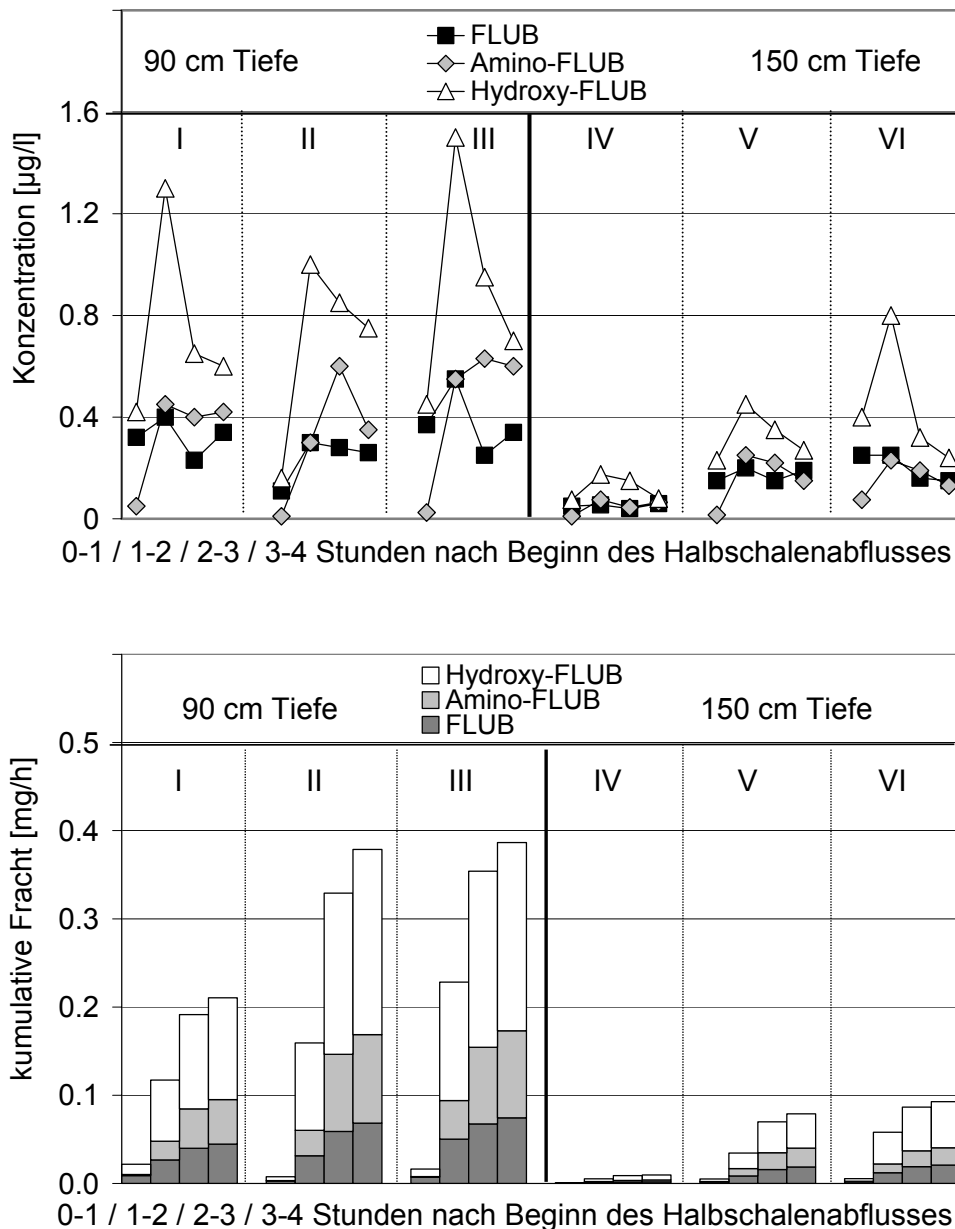


Abb. 37: Konzentrationen und kumulative Frachten von Flubendazol (FLUB) und Metaboliten in den Lysimeter-Halbschalenabflüssen I–VI unter Grünland (LY).

### 3.5.7 Trinkwassersammler (TW)

Mit Konzentrationen bis zu  $0,015 \mu\text{g/l}$  Flubendazol und  $0,013 \mu\text{g/l}$  Aminoflubendazol (Abb. 38; Hydroxyflubendazol konnte nicht ausgewertet werden) lag die Arzneimittelbelastung des Trinkwassersammlers um ca. zwei Zehnerpotenzen unter den Werten von Sulfadimidin und Tylosin. Der im Gegensatz zu den Dränabflüssen annähernd glockenförmige Konzentrationsverlauf ist auf einen Verdünnungseffekt durch den Basisabfluss ( $0,6 \text{ l/s}$ ) zurückzuführen. Aufgrund der im Vergleich zu den gedrähten Standorten großen Tiefe bricht der Arzneimittelwirkstoff erst bei einer Niederschlagsmenge von  $40 \text{ mm}$  in den Sammler durch. Mit einer Gesamtfracht von  $0,1 \text{ mg}$  Flubendazol (ausgebracht  $28 \text{ mg}$ ) und  $0,1 \text{ mg}$  Aminoflubendazol (ausgebracht  $47 \text{ mg}$ ) lag die Belastung des Sammlerabflusses im Bereich der oberflächennahen Dränabflüsse von Ackerstandorten.

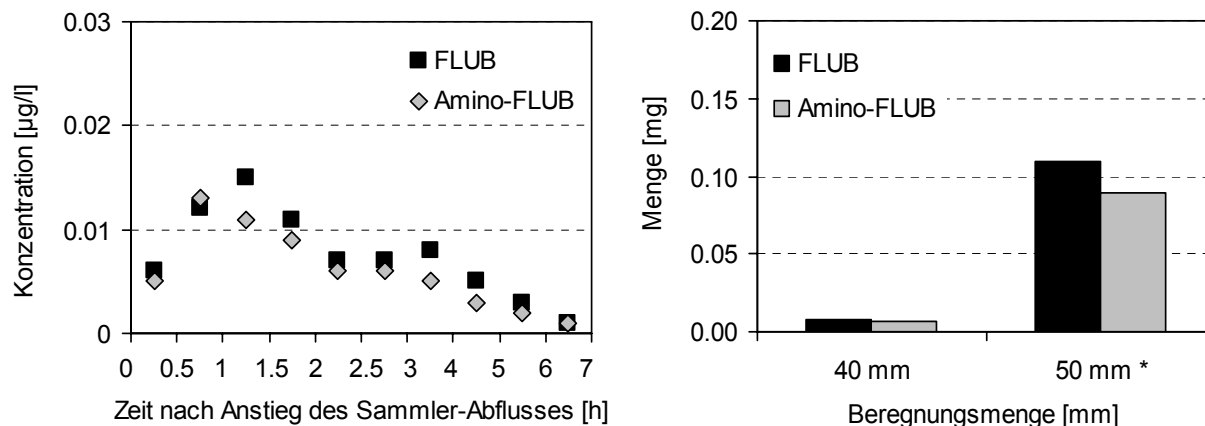


Abb. 38: Konzentrationen und Mengen von Flubendazol (FLUB) und Metaboliten im Abfluss eines Trinkwassersammlers (TW).  
(1/2 stündliche bzw. stündliche Mischproben)  
(50\*: Gesamter Austrag einschließlich Sammlernachlauf)

### 3.5.8 Wiederfindungsraten

Der Sorptionskoeffizient von Flubendazol liegt mit  $k_d=90-140$  ml/g (Kreuzig et al., 2007) über den Werten von Sulfadimidin und Tylosin (vgl. 3.1.9 und 3.3.8) und die Wiederfindungsraten im Dränabfluss entsprechend unter den Werten von Sulfadimidin und Tylosin. Über alle untersuchten Standorte betrachtet wurden im Sickerwasser zwischen 0,4 % und 2,4 % des mit der Gülle ausgebrachten Flubendazols wiedergefunden (Abb. 39). Während der Metabolit Aminoflubendazol durchwegs mit einer ähnlichen Rate ausgewaschen wurde, wurden bei Hydroxyflubendazol auf Grünland Wiederfindungsraten bis zu 11 % bilanziert. Dieses im Vergleich zu Flubendazol stark erhöhte Auswaschungspotenzial konnte jedoch auf den Ackerstandorten nicht beobachtet werden. Weiterhin erwähnenswert ist, dass Flubendazol im 4,5 m tief gelegenen Trinkwassersammler (TW) in ähnlicher Größenordnung wiedergefunden wurde wie in gedränten Ackerflächen. Die Wiederfindungsraten für fäkalcoliforme Bakterien lagen im Mittel bei 14 %, auf dem Grünlandstandort W1 wurden bis zu 57 % ermittelt. Die hohen Werte machen deutlich, dass das Rückhaltevermögen des Bodens für diese Bakterien geringer ausgeprägt ist als für das Antiparasitikum.

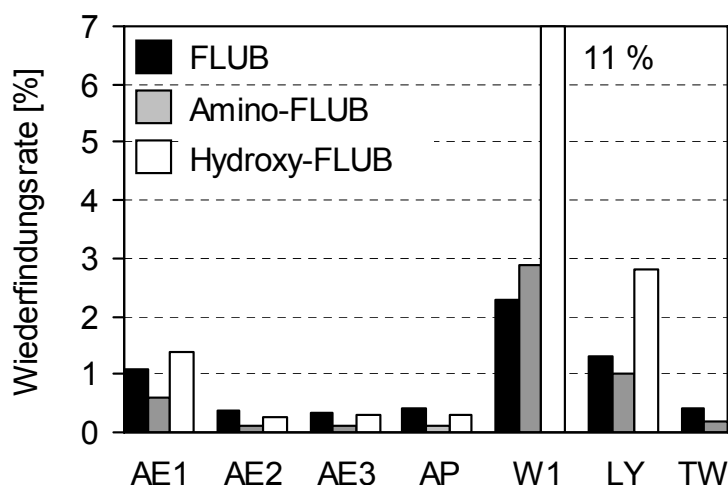


Abb. 39: Wiederfindungsraten von Flubendazol (FLUB) und Metaboliten in Dränabflüssen und im Abfluss eines Halbschalenlysimeters und Trinkwassersammlers (Beschreibung der Versuchsflächen in Tabelle 1).



## 4 Abschlussdiskussion

Können Tierarzneimittel aus organischem Wirtschaftsdünger über den Weg des Sickerwassers in das oberflächennahe Grundwasser oder in oberirdische Gewässer gelangen? Diese Frage wird in der neueren Literatur mit „ja“ beantwortet. Positive Befunde von Arzneimitteln in Sickerwasser, Grundwasser und oberirdischen Gewässern stammen in der Regel aus Einzelmessungen oder überregionalen Messprogrammen. Bislang gibt es jedoch nur spärliche Informationen über das Ausmaß einer Belastung mit Arzneimittelwirkstoffen und deren Metaboliten sowie über ein eventuelles ökotoxikologisches Gefährdungspotenzial für die Umwelt.

Veterinärarzneimittel aus der intensiven Tierhaltung können aufgrund ihrer Persistenz in beachtlichen Konzentrationen in organischen Wirtschaftsdüngern (Jauche, Gülle, Mist) gefunden werden. In Deutschland werden ca. 2500 t Tierarzneimittelwirkstoffe pro Jahr verabreicht, davon 700 t Antibiotika (Stand 2002). Da ebenso wie in der humanmedizinischen Applikation große Teile der Wirkstoffe den Organismus nicht oder nur wenig verändert verlassen, können bis zu 80 % der verabreichten Mengen in Urin und Fäzes auftreten. Die Arzneimittelwirkstoffe gelangen mit dem Wirtschaftsdünger auf landwirtschaftlich genutzte Flächen bzw. werden von den Tieren in Weidehaltung unmittelbar in die Umwelt ausgeschieden. Von den mit Wirtschaftsdünger beaufschlagten Flächen können Arzneimittel einerseits durch oberflächliche Abschwemmung in oberirdische Gewässer eingetragen werden. Ein weiterer Auswaschungspfad führt durch Infiltration mit dem Sickerwasser in das oberflächennahe Grundwasser oder bei lateraler Ableitung über Dränen in oberirdische Gewässer.

Die Ergebnisse vieler Autoren zeigen, dass ein großer Teil des Niederschlagswassers durch Grobporen an der Bodenmatrix vorbei rasch in den Unterboden abgeleitet wird. Makroporen entstehen durch biogene Aktivität (z.B. Maulwürfe, Mäuse, Regenwürmer, Pflanzenwurzeln), durch die Quellschrumpfdynamik austrocknender tonhaltiger Böden oder durch Verwitterungsprozesse (Bouma, 1981; Schwarz & Kaupenjohann, 2001). So werden nach Bischoff et al. (1999) auf den meisten Standorten über 60 % der Stofffrachten mit dem schnellen Fluss bewegt. Diese schnellen „präferenziellen“ Flüsse sind eine wichtige Einflussgröße für die Auswaschung von Nährstoffen, Pestiziden und Mikroorganismen in das oberflächennahe Grundwasser, insbesondere bei stark sorbierenden Substanzen. Entsprechende Kenntnisse werden jedoch bei Labor- und Feldexperimenten häufig nicht beachtet, weil viele Methoden zur Erfassung des Sickerwasserflusses diese Phänomene nicht erfassen können. In künstlich geschichteten Lysimetern wird ein Grobporenfluss verhindert und die Stoffverlagerung somit erheblich unterschätzt. Mit dem gleichen Problem ist auch bei kleinräumigen Freilandlysimetern zu rechnen (Bischoff et al., 1999). Saugkerzen oder die Entnahme von Bodenproben sind zur Erfassung von Stoffausträgen ebenfalls nicht geeignet, wenn der Makroporenfluss einen wesentlichen Beitrag zum Stoffaustrag liefert (Flury, 1996; Schwarz & Kaupenjohann, 2000).

Weiterreichende Erkenntnisse zum Versickerungs- und Auswaschungsverhalten von Nährstoffen, Pestiziden und Mikroorganismen auf der Ebene von Landschaftsausschnitten oder Einzugsgebieten werden häufig über sogenannte Monitoring-Programme gewonnen (z.B. Anderson et al., 1997; Deely et al., 1997; McMath & Holt, 2000; Kistemann et al., 2002). Wie sich in eigenen Untersuchungen zeigte, machen es Probenahmen in mehrwöchigen Abständen schwierig, von einer repräsentativen Datengrundlage zu sprechen, die Trockenwetter und Starkregenereignisse unter Einbeziehung der Flächenbewirtschaftung gleichermaßen berücksichtigt. Weiterhin lassen ermittelte Stoffkonzentration in Dränen und Vorfluter ohne Kenntnis von Abflussmenge und Belastung des ausgebrachten Düngers keine Bilanzierung der Auswaschung aus landwirtschaftlich genutzten Flächen zu. Dies kann nur über eine quantitative Erfassung von Frachten erreicht werden, wobei Untersuchungen auf gedränten Flächen mit weitgehender Steuerung der Rahmenbedingungen und mengenmäßiger Erfassung der Einzelkomponenten als zielführend anzusehen sind.

Unter dem Begriff Dränung wird im Allgemeinen die künstliche Absenkung der Grundwasseroberfläche zur Verbesserung eines Standortes hinsichtlich seines landwirtschaftlichen Produktionspotenzials verstanden (Göbel, 2000). Die positiven Auswirkungen betreffen in erster Linie die physikalischen Eigenschaften des Bodens wie z.B. Luftdurchlässigkeit, Bodenstruktur und Wasserhaltekapazität. Diese bewirken letztendlich eine Erhöhung der Ertragsfähigkeit, weshalb etwa ein Fünftel der landwirtschaftlich genutzten Fläche in Deutschland (alte Bundesländer) gedränt ist (Eggelsmann, 1981). Da eine Dränung gewissermaßen einen Kurzschluss im Wasser- und Stoffkreislauf bedeutet, wird im Dränabfluss der Zustand des Sickerwassers und des oberflächennahen Grundwassers widergespiegelt.

Der Einsatz einer Beregnungsanlage zur Simulierung von Niederschlagsereignissen, das Ausbringen einer definierten Menge an organischem Wirtschaftsdünger vor Beregnungsbeginn sowie genaue Kenntnis von Standort, Bodenstruktur und Bewirtschaftung im Einzugsbereich des Dräns lassen eine gewisse Steuerung und Standardisierung der Rahmenbedingungen zu.

Unter Berücksichtigung der o.g. Versuchsbedingungen wurde die Auswaschung der Antibiotika Sulfadimidin, Enrofloxacin, Tylosin und Chlortetracyclin sowie des Antiparasitikums Flubendazol über das Sickerwasser bilanziert. In den Dränabflüssen wurden zwischen 1 % und 17 % der mit dem Wirtschaftsdünger ausgebrachten Arzneimittelwirkstoffe einschließlich deren Metaboliten wiedergefunden. Lediglich Chlortetracyclin wurde im Sickerwasser nicht nachgewiesen. Ähnliche Wiederfindungsraten sind in der Literatur u.a. auch für Pflanzenschutzmittel, Phosphat und Chlorid beschrieben (Gächter et al., 1988; Richard & Steenhuis, 1988; Flury, 1996; Lennartz et al., 1997). Kennzeichnend für den schnellen Stofftransport in Böden ist, dass unterschiedlich reaktive Stoffe unabhängig von ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften mit vergleichbarer Geschwindigkeit im Boden verlagert werden. Interaktionen zwischen Stoff und Boden sowie Abbauprozesse spielen bei der Stoffverlagerung keine wesentliche Rolle (Dils & Heathwaite, 1999).

Die Wiederfindungsraten für Fäkalbakterien (fäkalcoliforme Bakterien, fäkale Streptokokken) lagen im Mittel bei 17 % (vgl. Weiß, 2004) und damit über den Werten der Arzneimittelwirkstoffe. Der Vergleich zeigt auf, dass das Rückhaltevermögen des Bodens für Fäkalbakterien geringer ausgeprägt ist als für Arzneimittel.

Die Beregnung ließ auch den Durchfluss eines 4,5 m tief gelegenen Trinkwassersammlers ähnlich dem der Dränen ansteigen. Hieraus lässt sich der Schluss ziehen, dass noch in dieser Tiefe mit einem Makroporenfluss zu rechnen ist. Edwards et al. (1989) fanden Regenwurmröhren bis 3 m Tiefe. Nach Beven & Germann (1982) wurden Grobporen sogar bis 10 m Tiefe nachgewiesen. Die Tatsache, dass bis zu 4 % der in der Gülle enthaltenen Arzneimitteln mit dem Sickerwasserstrom auf 4,5 m Tiefe verfrachtet wurde, macht das Risiko bei der Ausbringung von organischem Wirtschaftsdünger im Einzugsgebiet von Trinkwasserfassungen mit oberflächennahem Grundwasser deutlich.

Es zeigte sich, dass die Variabilität in der Auswaschung von Arzneimitteln auf benachbarten Ackerparzellen eines Standortes in der gleichen Größenordnung liegt wie auf weit entfernt liegenden Standorten mit vergleichbarer Bodenbearbeitung. Dieser Befund macht die enorme Bodenheterogenität innerhalb eines Standortes deutlich, die selbst bei Untersuchungsflächen von 300 m<sup>2</sup> Größe zum Ausdruck kommt. Unter Grünland wurden weit höhere Auswaschungsraten von Tierarzneimitteln bilanziert als auf Ackerstandorten. Eine fehlende Bodenbearbeitung begünstigt das Entstehen bzw. den Erhalt von Makroporen wie Trockenrissen, Mäusegängen oder Regenwurmröhren (Edwards et al., 1989; Isensee et al., 1990; Singh & Kanwar, 1991; Simard et al., 2000) und führt somit zu einem gegenüber Ackerflächen erhöhten Auswaschungspotenzial. Unter Berücksichtigung, dass der Dränabfluss bei den Beregnungsversuchen im Durchschnitt bereits nach 10 mm Niederschlag auf den Grünlandstandorten bzw. 20 mm auf den Ackerstandorten einsetzte, ist schon bei vergleichsweise schwachen Regenereignissen mit einer Verfrachtung von Arzneimitteln in Oberflächengewässer und oberflächennahe Grundwässer zu rechnen.

Zur näheren Charakterisierung von Substanzen in Hinblick auf ihre Mobilität im Untergrund kann der Sorptionskoeffizient ( $K_d$ -Wert) herangezogen werden. Er beschreibt das Verhältnis der Konzentration eines Stoffs im Boden zu der Konzentration im Wasser. Der Sorptionskoeffizient gibt somit einen Anhaltspunkt dafür, wie stark ein Stoff durch Anlagerung an die Feststoffmatrix im Untergrund zurückgehalten bzw. in seiner Ausbreitung verzögert werden kann. Entsprechend wurden bei den Arzneimittelwirkstoffen mit niedrigen Sorptionskoeffizienten (Sulfadimidin, Tylosin, Flubendazol) die höchsten Wiederfindungsraten im Dränabfluss ermittelt. Substanzen mit hohem  $K_d$ -Wert wurden nur im Sickerwasser von gut durchlässigen Wiesenstandorten (Enrofloxacin) oder in keinen Sickerwasserproben (Chlortetracyclin) nachgewiesen.

Eine wirkungsvolle Methode, die Belastung des Sickerwassers mit Tierarzneimitteln zu verringern, liegt in der Reduzierung des Arzneimitteleinsatzes in der Tierhaltung auf das absolut notwendige therapeutische Maß. Auf prophylaktische Anwendungen sollte nach Möglichkeit verzichtet werden. Durch eine hohe Tiergesundheit in den Beständen lässt sich der Tierarzneimitteleinsatz niedrig halten. Dies kann nicht nur durch eine Optimierung von Haltungs- und Managementbedingungen erreicht werden sondern auch durch gezielte Weiterbildungsmaßnahmen der in diesem Bereich tätigen Personen. Das Ausbringen von Wirtschaftsdüngern mit einer reduzierten Konzentration an Arzneimitteln ist eine weitere Möglichkeit, die Belastung von Grundwasser und oberirdischen Gewässern zu minimieren. Diese Reduktion ist bei einer Vielzahl an Substanzen mit der Lagerung von Wirtschaftsdünger zu erreichen. Die Halbwertszeit der untersuchten Arzneimittelwirkstoffe in Gülle liegt zwischen wenigen Tagen (Tylosin, Flubendazol) und drei Monaten (Enrofloxacin, Chlortetracyclin). Somit würde eine Lagerungsdauer von sechs Monaten - über diese Speicherkapazität sollten Güllegruben verfügen, um eine bedarfsgerechte Ausbringung des Wirtschaftsdüngers zu gewährleisten – zu einer weitreichenden Reduktion bis hin zur Elimination der Arzneimittelwirkstoffe führen. Ebenfalls eine wirkungsvolle Methode, die Belastung des Sickerwassers mit Tierarzneimitteln zu verringern, ist die Bewirtschaftung nach den Grundsätzen der guten fachlichen Praxis (siehe §17 des Bundes-Bodenschutzgesetzes). Ein Aspekt der landwirtschaftlichen Bodennutzung ist die nachhaltige Sicherung der Bodenfruchtbarkeit und Leistungsfähigkeit des Bodens als natürlicher Ressource. Hierin eingeschlossen ist eine Reduzierung der Düngemenge auf die für die Bodenfruchtbarkeit benötigte Menge. Weiterhin ist im Sinne eines vorbeugenden Boden- und Grundwasserschutzes 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.

Ein potenzielles Risiko für die Umwelt kann noch nicht vollständig abgeschätzt werden, da bislang kaum Daten zur Langzeitwirkung der untersuchten Arzneimittelwirkstoffe in den ermittelten Konzentrationen auf Boden- und Wasserorganismen vorliegen. Fragen der Induzierung und Verbreitung antibiotikaresistenter Keime und möglichen Übertragungswegen zu Mensch und Tier ist nachzugehen. Chlortetracyclin wird in Böden stark und schnell sorbiert und konnte somit in den Sickerwasserproben nicht nachgewiesen werden. Eine Gefährdung für das Grundwasser kann somit als marginal eingestuft werden. Auf Grund seiner hohen Einsatzmenge in der Landwirtschaft, seiner vergleichsweise hohen Persistenz, die auch zur Akkumulation in Böden führen kann, sowie der regelmäßigen Befunde in Wirtschaftsdüngern und Böden ist Chlortetracyclin als umweltrelevant einzustufen (LANUV-Fachbericht 2, 2007). Enrofloxacin wird in Böden ebenfalls stark sorbiert und konnte nur im Sickerwasser von gut durchlässigen Wiesenstandorten nachgewiesen werden. Sein Metabolit Ciprofloxacin, der als Wirkstoff in der Humanmedizin eingesetzt wird, wurde in keiner Wasserprobe gefunden. Während Ciprofloxacin auf Grund seiner hohen Bakterientoxizität als ökologisch relevant zu betrachten ist, fehlen systematische Untersuchungen zum Umweltverhalten des chemisch nahe verwandten Enrofloxacin. Das Sulfonamid Sulfadimidin erreichte von allen untersuchten Wirkstoffen mit 16 µg/l die höchsten Konzentrationen im Sickerwasser, was auf eine hohe Mobilität im Boden schließen lässt. Höper et al. (2003) fanden wiederholt bis zu 0,12 µg/l Sulfadimidin in oberflächennahen Grundwasserproben, womit des Risikopotenzial der Verlagerung in Richtung Grundwasser bestätigt wird. Eine Bewertung

der ökotoxikologischen Relevanz kann aufgrund der schlechten Datenlage nicht vorgenommen werden. Sulfadimidin ist jedoch wegen der vergleichsweise hohen Einsatzmengen, der regelmäßigen Befunde in Wirtschaftsdünger, Böden und Oberflächengewässern, vor allem aber wegen vereinzelter Befunde in Grundwasserproben als umweltrelevant zu bezeichnen (LANUV-Fachbericht 2, 2007). Das Makrolidantibiotikum Tylosin und das Antiparasitikum Flubendazol scheinen aufgrund ihres schnellen Abbaus in der Gülle nur ein geringes Umweltrisiko darzustellen. Für beide Substanzen liegen bislang keine Befunde im Grundwasser vor. Als kritisch können allerdings die hohen Auswaschungsraten auf Grünlandstandorten (bis zu 16 % der im ausgebrachten Wirtschaftsdünger enthaltenen Menge) gesehen werden. Im Sickerwasser erreichte Tylosin Konzentrationen bis zu 8 µg/l. Aufgrund der großen Mobilität im Boden ist vor allem nach Ausbringung von frischer Gülle kurz vor Starkregen eine Belastung des Sickerwassers und des oberflächennahen Grundwassers mit Tylosin und Flubendazol nicht auszuschließen.

Die vorliegende Arbeit bestätigt, dass die Ausbildung von Makroporen zu einer schnellen Verlagerung von Arzneimittelwirkstoffen im Boden führt. Eine Verunreinigung des oberflächennahen Grundwassers ist somit nicht auszuschließen. Als grobes Maß für die Einschätzung des Auswaschungspotenzials kann der Sorptionskoeffizient der jeweiligen Substanz herangezogen werden. Durch eine Dränung wird zwar die Gefährdung des oberflächennahen Grundwassers direkt unter dem Standort verringert, das Risiko des lateralen Stoffaustrags in Oberflächengewässer jedoch gefördert. Nicht bewirtschaftete Uferstreifen (Pufferzonen) bieten in diesem Fall keinen ausreichenden Schutz (Blackwell et al., 1999). Düngereinsatz ist grundsätzlich zu vermeiden, wenn starke Niederschläge kurz nach der Ausbringung zu erwarten sind. In besonders sensiblen Bereichen wie der engeren Schutzzone von Trinkwasserfassungen sollte ein Ausbringen von Wirtschaftsdünger auch in Hinblick auf eine mögliche Auswaschung von Nährstoffen (z.B. Nitrat) und Fäkalbakterien gänzlich unterbleiben. Während Daten zum Vorkommen und meist auch Labordaten zur biologischen und chemischen Abbaubarkeit vorliegen, ist über das Verhalten der Arzneimittelwirkstoffe in der Umwelt wenig bekannt. Hinsichtlich der Bewertung der Umweltrelevanz aufgrund der Wirkungen auf aquatische Organismen besteht weiterer Forschungsbedarf. Insbesondere fehlen zur Beschreibung der ökotoxikologischen Wirkungen Langzeitstudien für Organismen verschiedener Trophieebenen.

## 5 Zusammenfassung

Tierarzneimittel aus der intensiven Tierhaltung können über die Wirtschaftsdünger in beachtlichen Konzentrationen auf landwirtschaftlich genutzte Flächen gelangen. Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurde die Verlagerung von fünf Arzneimittelwirkstoffen und deren Metaboliten in der Bodenpassage unter Einbeziehung des Standorttyps und der Bewirtschaftungsform auf 300 m<sup>2</sup> großen Flächen quantifiziert. Getestet wurden das Sulfonamidantibiotikum Sulfadimidin, das Makrolidantibiotikum Tylosin, das Fluorchinolonantibiotikum Enrofloxacin, das Tetracyclinantibiotikum Chlortetracyclin sowie das Antiparasitikum Flubendazol. Die Bilanzierung der Arzneimittelauswaschung wurde auf gedränten Flächen, einem Trinkwassersammler und einem Lysimeter unter Einsatz einer Beregnungsanlage durchgeführt.

Mit Hilfe eines simulierten Starkregens (50 mm in 2,5 h) wurde das Versickerungsverhalten auf gedränten Acker- und Wiesenflächen untersucht. Der schnell einsetzende Dränabfluss und der nahezu unmittelbare Rückgang der Dränschüttung nach Beenden der Beregnung deuten auf einen schnellen Wasserfluss im Boden hin, wie er ausschließlich in Makroporen erfolgen kann. Verschiedene Beregnungsflächen (Parzellen) eines Schrages zeigten eine ähnliche Variabilität wie weit entfernt liegende Standorte mit vergleichbarer Bodenbearbeitung. Die Grünlandflächen wiesen aufgrund der fehlenden Bodenbearbeitung ein ausgeprägtes Makroporensystem bis zur Grasnarbe auf. Dies hatte im Vergleich zu Ackerflächen höhere Konzentrationen und Frachten an Arzneimittelwirkstoffen im Sickerwasser zur Folge. Hochgerechnet auf einen Hektar Grünland sind bis zu 2,5 g Sulfadimidin, 0,5 g Tylosin und 0,1 g Flubendazol einschließlich der Metaboliten über den Drän abgefließen. Nachdem über den Dränablauf nur ein Teil des Sickerwassers erfasst wird (Acker 1-30 %, Grünland 50-65 %), dürften die Arzneimittelfrachten im Sickerwasser noch deutlich höher liegen.

Bis zu 8 % (Tylosin A, B) der in der Gülle enthaltenen Arzneimittelwirkstoffe wurden mit dem Sickerwasserstrom zu einem 4,5 m tief gelegenen Trinkwassersammler verfrachtet. Sulfadimidin erreichte im Sammlerabfluss Konzentrationen von 4 µg/l. Insgesamt lag die Belastung des Sammlerabflusses im Größenbereich der oberflächennahen Dränabflüsse von Ackerstandorten. Hier wird das Risiko bei der Ausbringung von organischem Wirtschaftsdünger im Einzugsgebiet von Trinkwasserfassungen mit oberflächennahem Grundwasser besonders deutlich.

Im Gesamtabfluss des Halbschalenlysimeters wurden bei Beregnungen ähnliche Wiederfindungsraten an Arzneimittelwirkstoffen ermittelt wie in den Dränabflüssen. Großflächig angelegte Freilandlysimeter simulieren somit zumindest annäherungsweise die Komplexität und Inhomogenität des Bodens und können daher wertvolle Daten zur Beschreibung des Sickerwasserflusses und Stofftransportes unter weitestgehend natürlichen Bedingungen liefern.

Die Halbwertszeit der untersuchten Arzneimittelwirkstoffe in Gülle liegt zwischen wenigen Tagen (Tylosin, Flubendazol) und drei Monaten (Enrofloxacin, Chlortetracyclin). Somit würde eine Lagerungsdauer von sechs Monaten - über diese Speicherkapazität sollten Güllegruben verfügen, um eine bedarfsgerechte Ausbringung des Wirtschaftsdüngers zu gewährleisten - zu einer weitreichenden Reduktion bis hin zur Elimination der Wirkstoffe führen. Die Lagerung von Wirtschaftsdünger ist somit eine wirkungsvolle Methode, die Belastung des Sickerwassers mit Arzneimitteln zu verringern.

Neben einem langsamen Transport über das Porenwasser der Bodenmatrix können Stoffe auf schnellen Fließwegen via Makroporen in tiefere Bodenabschnitte und in das oberflächennahe Grundwasser verlagert werden. Durch eine Dränung wird zwar die Gefährdung des Grundwassers direkt unter dem bewirtschafteten Standort verringert, das Risiko des unterirdischen lateralen Stoffaustrags in Oberflächengewässer jedoch gefördert. Nicht bewirtschaftete Uferstreifen (Pufferzonen) bieten in diesem Fall

keinen ausreichenden Schutz. Tetracycline (Chlortetracyclin) und Fluorchinolone (Enrofloxacin) werden in den Oberböden stark sorbiert und stellen kein aktuelles Risiko für das Grundwasser dar. Grote et al. (2006) konnten jedoch nachweisen, dass Nutzpflanzen Antibiotika aus belasteten Böden aufnehmen. Dies kann als Hinweis auf einen möglichen Eintragspfad von Antibiotika-Rückständen aus der landwirtschaftlichen Tierhaltung in pflanzliche Lebens- und Futtermittel angesehen werden. Sulfonamide (Sulfadimidin), Makrolidantibiotika (Tylosin) sowie das Antiparasitikum Flubendazol wurden in allen Sickerwasserproben nachgewiesen, womit ein ökotoxikologisches Gefährdungspotenzial für das oberflächennahe Grundwasser sowie oberirdische Gewässer nicht ausgeschlossen werden kann.

## 6 Literatur

- Anderson, S.A., Turner, S.J., Lewis, G.D., 1997. Enterococci in the New Zealand environment: Implications for water quality monitoring. *Water Sci. Technol.* 35, 325-331.
- Bastawos, F., 2003. Sickerwassergewinnung mit Hilfe von Halbschalen. 3. Marktredwitzer Bodenschutztag, Tagungsband ISSN 1439-0175, 145-150.
- Berger, K., Petersen, B., Büning-Pfaue, H., 1986. Persistenz von Gülle-Arzneistoffen in der Nahrungskette. *Arch. Lebensmittelhyg.* 37, 85-108.
- Beven, K., Germann, P., 1982. Macropores and water flow in soils. *Water Resour. Res.* 18, 1311-1325.
- Bischoff, W.A., Siemens, J., Kaupenjohann, M., 1999. Stoffeintrag ins Grundwasser - Feldmethodenvergleich unter Berücksichtigung von preferential flow. *Wasser & Boden* 51, 37-42.
- Blackwell, M.S.A., Hogan, D.V., Maltby, E., 1999. The use of conventionally and alternatively located buffer zones for the removal of nitrate from diffuse agricultural run-off. *Water Sci. Technol.* 39, 157-164.
- Blackwell, P.A., Boxall, A.B.A., Kay, P., Noble, H., 2005. Evaluation of a lower tier exposure assessment model for veterinary medicines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53, 2192-2201.
- Bouma, J., 1981. Soil morphology and preferential flow along macropores. *Agricultural Water Management* 3, 235-250.
- Boxall, A.B.A., Blackwell, P., Cavallo, R., Kay, P., Tolls, J., 2002. The sorption and transport of a sulphonamide antibiotic in soil systems. *Toxicol. Lett.* 131, 19-28.
- Bunza, G., Deisenhofer, H.-E., Karl, J., Porzelt, M., Riedl, J., 1985. Beiträge zu Oberflächenabfluß und Stoffabtrag bei künstlichen Starkniederschlägen. I. Der künstliche Starkniederschlag der transportablen Beregnungsanlage nach Karl und Toldrian. *DVWK-Schriften* 71, 1-35.
- Burkhardt, M., Stooß, K., Stamm, C., Singer, H., Müller, S., 2004. Veterinary antibiotics in animal slurries - a new environmental issue in grassland research. *Grassl. Sci.* 9, 322-324.
- Deely, J., Hodges, S., McIntosh, J., Bassett, D., 1997. Enterococcal numbers measured in waters of marine, lake, and river swimming sites of the Bay of Plenty, New Zealand. *N.Z. J. Mar. Freshwater Res.* 31, 89-101.
- Dils, R.M., Heathwaite, A.L., 1999. The controversial role of tile drainage in phosphorus export from agricultural land. *Water Sci. Technol.* 39, 55-61.
- Edwards, W.M., Shipitalo, M.J., Owens, L.B., Norton, L.D., 1989. Water and nitrate movement in earthworm burrows within long-term no-till cornfields. *J. Soil Water Conserv.* 44, 240-243.
- Eggelsmann, R., 1981. Dränanleitung für Landbau, Ingenieurbau und Landschaftsbau. Verlag Paul Parey Hamburg, Berlin, 2. Auflage.
- EMA, 1997. Flubendazole-Summary Report 2. EMA/MRL/267/97-FINAL.
- Flury, M. 1996. Experimental evidence of transport of pesticides through field soils - a review. *J. Envi-*

ron. Qual. 25, 25-45.

Gächter, R., Ngathia, J.M., Stamm, C., 1988. Transport of phosphate from soil to surface waters by preferential flow. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1865-1869.

Gans, O., Sattelberger, R., 2005. Veterinärantibiotika in Wirtschaftsdünger und Boden. Umweltbundesamt Wien Berichte BE-272, [www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/BE272.pdf](http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/BE272.pdf).

Göbel, B., 2000. Stickstoff-Austragsverhalten einer gedrähten Fläche in Schleswig-Holstein. *Wasser & Boden* 52, 33-36.

Grote, M., Schwake-Anduschus, C., Stevens, H., Michel, R., Betsche, T., Freitag, M., 2006. Antibiotika-Aufnahme von Nutzpflanzen aus Gülle-gedüngten Böden - Ergebnisse eines Modellversuchs. *Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit* 1, 38-50.

Halley, B., Jacob, T., Lu, A., 1989. The environmental impact of the use of Ivermectin: Environmental effects and fate. *Chemosphere* 18, 1543-1563.

Hamscher, G., Pawelzick, H., Sczesny, S., Nau, H., Hartung, J., 2003. Antibiotics in dust originating from a pig-fattening farm: a new source of health hazard for farmers? *Environmental Health Perspectives* 111, 1590-1594.

Hamscher, G., Pawelzick, H.T., Höper, H., Nau, H., 2005. Different behavior of tetracyclines and sulfonamides in sandy soils after repeated fertilization with liquid manure. *Environ. Toxicol. Chem.* 24, 861-868.

Höper, H., Hamscher, G., Pawelzick, H., Schäfer, W., Nau, H., 2003. Occurrence and fate of tetracyclines and sulfonamides in soils fertilized with animal manure. In: *Diffuser Eintrag von Chemikalien in Boden und Grundwasser. Bewertung & Management workshop 26.-28.2.03, Dresden, Mitteilung Institut Grundwasserwirtschaft TU Dresden*, 117-124.

Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K., Kratz, K.L., 1999. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Sci. Total Environ.* 225, 109-118.

Ingerslev, F., Halling-Sorensen, B., 2001. Biodegradability of metronidazole, olaquinox, and tylosin and formation of tylosin degradation products in aerobic soil-manure slurries. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 48, 311-320.

Isensee, A.R., Nash, R.G., Helling, C.S., 1990. Effect of conventional vs. no-tillage on pesticide leaching to shallow groundwater. *J. Environ. Qual.* 19, 434-440.

Kahle, M., Stamm, C., 2007. Sorption of the Veterinary Antimicrobial Sulfathiazole to Organic Materials of Different Origin. 41, 132-138.

Kay, P., Blackwell, P.A., Boxall, A.B.A., 2004. Fate of veterinary antibiotics in a macroporous tile drained clay soil. *Environ. Toxicol. Chem.* 23, 1136-1144.

Kistemann, T., Claßen, T., Koch, C., Dangendorf, F., Fischeider, R., Gebel, J., Vacata, V., Exner, M., 2002. Microbial load of drinking water reservoir tributaries during extreme rainfall and runoff. *Appl. Environ. Microbiol.* 68, 2188-2197.

Kolz, A.C., Moorman, T.B., Ong, S.K., Scoggin, K.D., Douglass, E.A., 2005. Degradation and metabolite production of tylosin in anaerobic and aerobic swine-manure lagoons. *Water Environ. Res.* 77, 49-56.



- Kreuzig, R., Blümlein, K., Höltge, S., 2007. Fate of the benzimidazole antiparasitics flubendazole and fenbendazole in manure and manured soils. *CLEAN – Soil, Air, Water* 35, 488-494.
- Langhammer, J.P., Büning-Pfaue, H., Winkelmann, J., Körner, E., 1988. Chemotherapeutika - Rückstände und Resistenzverhalten bei der Bestandsbehandlung von Sauen post partum. *Tierärztliche Umschau* 43, 375-382.
- Langhammer, J.P., Büning-Pfaue, H., 1989. Bewertung von Arzneistoff-Rückständen aus der Gülle im Boden. *Lebensmittelchem. Gerichtl. Chem.* 43, 103-113.
- LANUV-Fachbericht 2, 2007. Eintrag von Arzneimitteln und deren Verhalten und Verbleib in der Umwelt – Literaturstudie. Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen, ISSN 1864-3930.
- Lennartz, B., Wichtmann, W., Weber, K., Widmoser, P., 1997. Pflanzenschutzmitteleinträge in Oberflächengewässer durch Dränung. *Mitt. Biol. Bundesanst. Land- Forstwirtsch.* 330, 39-62.
- Liguoro, M. de, Cibir, V., Capolongo, F., Halling-Sorensen, B., Montesissa, C., 2003. Use of oxytetracycline and tylosin in intensive calf farming: evaluation of transfer to manure and soil. *Chemosphere* 52, 203-212.
- Loke, M.L., Ingerslev, F., Halling-Sorensen, B., Tjornelund, J., 2000. Stability of Tylosin A in manure containing test systems determined by high performance liquid chromatography. *Chemosphere* 40, 759-765.
- Lunestad, B., Samuelsen, O., Fjelde, S., Ervik, A., 1995. Photostability of eight antibacterial agents in seawater. *Aquaculture* 134, 217-225.
- McMath, S.M., Holt, D.M., 2000. The fate of *Escherichia coli* through water treatment and in distribution. *J. Appl. Microbiol.* 88, 117-123.
- Müller, S.R., 2003. Occurrence and fate of antibiotics in manure, soil and water. *Mitt. Lebensm. Hyg.* 94, 574-578.
- Pawelzick, H., 2005. Tierarzneimittel aus der Intensivtierhaltung als neue Umweltkontaminanten - Untersuchungen zu Eintrag und Verhalten verschiedener Antibiotika in der Umwelt mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie-Tandemmassenspektrometrie. Dissertation Tierärztliche Hochschule Hannover.
- Plate, P., 1991. Bodenlose Folgen?. *Veto* 27, 15-17.
- Schindler, P.R.G., 1991. MUG-Laurylsulfat-Bouillon - ein optimales Nachweismedium für gesamtcoliforme und fäkalcoliforme Bakterien im Rahmen der hygienischen Überprüfung von Badegewässern gemäß der EG-Richtlinie 76/160 EWG. *Zbl. Hyg.* 191, 438-444.
- Schwarz, A., Kaupenjohann, M., 2000. Grundwasserbelastungen durch in Böden eingetragene Schadstoffe unter besonderer Berücksichtigung des schnellen Flusses in bevorzugten Fließbahnen. In: AK "Schneller Stofftransport in Böden" im FA "Bodenschutz, Boden- und Grundwasserverunreinigungen" des ATV-DVWK, Abschlussbericht Hohenheim, 1-32.
- Schwarz, A., Kaupenjohann, M., 2001. Vorhersagbarkeit des Stofftransportes in Böden unter Berücksichtigung des schnellen Flusses (preferential flow). *KA-Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall* 48, 48-53.
- Simard, R.R., Beauchemin, S., Haygarth, P.M., 2000. Potential for preferential pathways of phospho-

rus transport. *J. Environ. Qual.* 29, 97-105.

Singh, P., Kanwar, R.S., 1991. Preferential solute transport through macropores in large undisturbed saturated soil columns. *J. Environ. Qual.* 20, 295-300.

Stamm, C., Sermet, R., Leuenberger, J., Wunderli, H., 2002. Multiple tracing of fast solute transport in a drained grassland soil. *Geoderma* 109, 245-268.

Thiele, S., 2000. Adsorption des pharmazeutischen Antibiotikums Sulfapyridin an langjährig unterschiedlich gedüngten Löss-Tschernosem. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 163, 589-594.

Weiß, K., 2004. Quantifizierung der diffusen Belastung von Gewässern mit Fäkalbakterien aus landwirtschaftlich genutzten Flächen. Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, Schlussbericht, Materialien Nr. 111 (Januar 2004).

Weiss, K., Schüssler, W., Porzelt, M., 2008. Sulfamethazine and flubendazole in seepage water after the sprinkling of manured areas. *Chemosphere* 72, 1292-1297.

Wetzstein, H.-G., 2001. Biologische Abbaubarkeit der Gyrasehemmer. *Pharmazie in unserer Zeit* 30, 450-457.

Winckler, Ch., Grafe, A., 2000. Charakterisierung und Verwertung von Abfällen aus der Massentierhaltung unter Berücksichtigung verschiedener Böden. UBA-Forschungsbericht 000074, ISSN 0722-186X.

