

Tierarzneimittel-Wirkstoffe im Grundwasser Norddeutschlands – Vorkommen, Eintragspfade und Fundaufklärung

Veterinary pharmaceutical compounds in groundwater in Northern Germany – Relevance, migration pathes and clarification of findings

S. Hannappel^{*1}, C. Köpp¹, F. Balzer² & C. Karfusehr³

¹: HYDOR Consult GmbH, Am Borsigturm 40, 13507 Berlin

²: Umweltbundesamt, Wörlitzer Platz 1, 06844 Dessau-Roßlau

³: NLWKN, BST Cloppenburg, Drüdingstraße 25, 49661 Cloppenburg

*: corresponding author: hannappel@hydor.de

Kurzfassung

Mit dem Ziel der Aufklärung der Ursachen der Funde von Sulfonamiden im Grundwasser wurden an elf Standorten mit deutlich erhöhten Viehbesatzdichten in Nordwestdeutschland räumlich und zeitlich hochaufgelöste Untersuchungen durchgeführt. Es erfolgten Recherchen zum Stoffeintrag über organische Wirtschaftsdünger. Die Landwirte wurden befragt, welche und wie viele organische Wirtschaftsdünger in den letzten fünf Jahren auf die Schläge im Zustrom der Messstellen aufgebracht und welche Arzneimittel im Betrieb eingesetzt worden waren. Flankierend wurden die von ihnen zur Verfügung gestellten Dünger beprobt und analysiert. Im Gelände wurden temporäre Grundwassermessstellen errichtet, die wiederholt beprobt und mit denen der Grundwasserzustrom zu den stationären Messstellen hochaufgelöst und zuverlässig ermittelt werden konnte. Dabei zeigten sich lokal große räumliche Unterschiede der Antibiotika-Funde in niedrigen Konzentrationen. Bei allen elf Standorten wird davon ausgegangen, dass der Stoffeintrag der Antibiotika-Wirkstoffe durch die Düngung mit organischen Wirtschaftsdüngern verursacht worden war. Die an allen elf Standorten gefundenen Wirkstoffe Sulfadiazin und Sulfadimidin werden in Deutschland fast ausschließlich zur Behandlung von Tieren eingesetzt. Außerdem wurde an zwei Standorten wiederholt Sulfamethoxazol im Grundwasser in hohen Konzentrationen zwischen 100 und 300 ng/l gefunden. Dieser Stoff wird in Deutschland in der Humanmedizin in deutlich größeren Mengen als in der Tiermedizin eingesetzt. Dort wurden auch begleitende Wirkstoffe, Transformationsprodukte und Süßstoffe sowohl in Grundwasser- als auch in Abwasserproben benachbarter Kleinkläranlagen gefunden, die direkt in den Boden emittieren. Hier wird von einem zusätzlichen Stoffeintrag über das Abwasser ausgegangen.

Schlagwörter: Antibiotika, Gülle, Viehbesatzdichte, Sickerwasser, Verweilzeiten, Sulfonamide, Gärreste, , Indikator-Substanzen, Zustromgebiet, Kleinkläranlagen, Tracer

1 Hintergrund

Der wissenschaftliche Beirat für Agrarpolitik der Bundesregierung hält in seinem Gutachten vom März 2015 (BMEL 2015) die Kontrolle des Grundwassers in Deutschland auf antimikrobielle Substanzen für unverzichtbar. Bisherige Ergebnisse zu den Auswirkungen des Einsatzes von Antibiotika-Einzelwirkstoffen in der Tiermedizin auf Umweltkompartimente dokumentieren für die

organischen Wirtschaftsdünger wie Gärreste und Gülle (Ratsak et al. 2013) aber auch für Böden (Kim et al. 2011, Hembrock-Heger et al. 2011, Tauchnitz et al. 2013) und die ungesättigte Zone (Jechalke et al. 2014) häufige Funde von Antibiotika. Auch in Österreich sind Funde von Antibiotika im oberflächennahen Grundwasser bekannt (Umweltbundesamt & AGES 2015). 2008 wurde erstmals in Nordrhein-Westfalen (NRW) im Rahmen eines Boden- und Grundwasser-Screenings von mit Gülle gedüngten Böden unter worst-case-Bedingungen ein gesicherter Nachweis eines antibiotischen Wirkstoffes im oberflächennahen Grundwasser erbracht und anhand von Wiederholungsmessungen bestätigt (Hembrock-Heger et al. 2011). Darauf aufbauend hat das UBA in einem „Screening“-Programm 2012 und 2013 an 48 Standorten in vier Bundesländern in Nord- und Süddeutschland den möglichen Eintrag systematisch untersucht (Hannappel et al. 2014). Der Auswahl der Messstellen lag ein sogenanntes „worst case“-Szenario zugrunde: hohe örtliche Viehbesatzdichten mit einem damit verbundenen hohen Wirtschaftsdüngeranfall, ein sandiger Aufbau der Versickerungszone, geringe Flurabstände des Grundwassers mit kurzen Verweilzeiten des Sickerwassers in der ungesättigten Zone und hohe Stickstoffgehalte im Grundwasser. Grundlage für die Auswahl der Antibiotika-Wirkstoffe war eine vorab durchgeführte Literaturrecherche zum Einsatz, den Eigenschaften und dem Nachweis der Stoffe im Grundwasser. In dem Projekt wurden an neun der 48 Standorte (19 %) Funde von Sulfonamiden, einer Antibiotika-Wirkstoffgruppe festgestellt, die jedoch zeitlich großen Schwankungen unterworfen waren und in ihrer Mehrheit nur sehr geringe Konzentrationen von wenigen ng/l umfassten (Hannappel et al. 2014). Alle genannten Funde bezogen sich auf nur drei Einzelwirkstoffe und ihre Transformationsprodukte aus der Gruppe der Sulfonamide, alle anderen untersuchten Wirkstoffe (u. a. Tetracykline) wurden nicht nachgewiesen.

Die Auswertung der Ergebnisse zeigte keine allgemeinproblematische Belastung des Grundwassers in den viehstarken Regionen Deutschlands, unter besonders ungünstigen Standortbedingungen wurden in Einzelfällen jedoch Stoffe in teilweise sehr hoher Konzentration nachgewiesen.

2 Projektdurchführung

Insgesamt wurden elf Standorte, zwei in SH, drei in NRW und sechs in NI (s. Abb. 1) untersucht (Hannappel et al. 2016). Zu Beginn erfolgte eine gründliche Recherche bei den Behörden nach potentiellen lokalen Eintragsquellen von Antibiotika im Umfeld der Messstellen, die nicht der Landwirtschaft zugeordnet werden können (z. B. Kleinkläranlagen, Klärschlämme). Von öffentlichen Wasserversorgungsunternehmen wurden Daten zu aktuellen Funden recherchiert.

Abbildung 1: Lage der elf untersuchten Standorte in den viehstarken Regionen der drei Bundesländer

2.1 Identifikation der Zustromgebiete und der darin befindlichen Schläge

An zehn der elf Standorte (Ausnahme: ein Standort mit Kluftgestein) wurden im Zustrom der stationären Grundwassermessstellen auf Wegegrundstücken im öffentlichen Besitz mindestens je zwei

temporäre Messstellen mittels Rammkernsondierungen im oberflächennahen Grundwasserleiter gebaut. Mit den dort gemessenen Grundwasserständen sowie weiteren Daten wurde das Zustromgebiet zu jeder stationären Messstelle auf Grundlage einer einheitlichen Fließzeit von fünf Jahren ermittelt. Die temporären Messstellen wurden zudem zweimal in Ergänzung zu den stationären Messstellen beprobt und auf Sulfonamide untersucht, um für das Umfeld eine Erweiterung des Kenntnisstandes zu erlangen.

Um die nachgewiesenen Konzentrationen im Grundwasser zu erklären, mussten Informationen zu Mengen und Art der dort aufgebrauchten Wirtschaftsdünger in der Vergangenheit recherchiert und flankierend aktuell aufgebrauchte organische Dünger untersucht werden. Nach Ausweisung der Zustromgebiete wurde über die zuständigen Landwirtschaftsverbände der Kontakt zu den Landwirten, die auf den dort befindlichen Schlägen wirtschaften, aufgenommen. An fast allen Standorten konnten nach umfassender Aufklärung über die Ziele des Projektes, die Landwirte für eine freiwillige Mitarbeit gewonnen werden.

2.2 Probenahme an den Grundwassermessstellen, Kleinklär- und Saugsondenanlagen

Die stationären Grundwassermessstellen der Länder wurden monatlich bzw. vierteljährlich von Oktober 2014 bis September 2015 beprobt und auf Sulfonamide sowie die Haupt- und Nebeneinhaltsstoffe des Grundwassers analysiert. Es wurde darauf geachtet, dass alle beprobten Messstellen im oberflächennahen Grundwasserleiter ausgebaut sind, um keine Verfälschungen der Analysenergebnisse zu erzeugen. Ergänzend wurden an den beiden Standorten mit bereits 2012 und 2013 festgestellten hohen Sulfamethoxazol (SMX)-Konzentrationen im Grundwasser Proben von unmittelbar benachbarten, häuslichen Kleinkläranlagen entnommen, die ins Grundwasser einleiten. Damit sollte ein möglicher Eintrag aufgrund der verbreiteten Verwendung von SMX in der Humanmedizin und des bekannten Auftretens von SMX im Grundwasser im Zusammenhang mit dem Eintrag von Kommunalabwässern (Hein 2011) untersucht werden. Für die Analyse im Labor wurden zumeist Schöpfproben aus der Vorklärung entnommen, da anzunehmen war, dass sich hier die Stoffe eher ansammeln als im geklärten Wasser, das zudem einem hohen Durchsatz unterliegt. Am Standort einer Bodendauerbeobachtungsanlage (BDF) in Niedersachsen konnten zudem vereinzelte Sickerwasserproben entnommen werden.

2.3 Mitarbeit der im Zustromgebiet wirtschaftenden Landwirte

Mit den Interessensvertretern der Landwirte wurden zu Beginn des Projektes wiederholt Gespräche geführt. Ziel war die Zustimmung der Verbände und der betroffenen Landwirte, welche die Flächen im Umfeld der Messstellen bewirtschaften, zu den geplanten Untersuchungen. Dies wurde jeweils erreicht. Zwischen Landvolk in NI und UBA wurde dazu eine gemeinsame Vereinbarung mit präzise formulierten Bedingungen als Voraussetzung der Mitwirkung des Landvolks verfasst. Den in den Zustromgebieten der stationären Messstellen wirtschaftenden Landwirten wurde zu Beginn des Projektes zunächst ein Fragebogen mit der Bitte um Auskunft zu den in den vergangenen fünf Jahren im Betrieb eingesetzten Tierarzneimitteln und zu Art und Menge des aufgebrauchten Wirtschaftsdüngers auf den Schlägen im

Zustromgebiet übersendet. Den Landwirten wurde strikte Anonymität hinsichtlich der Veröffentlichung der übermittelten, personen- oder betriebsbezogenen Daten zugesichert. Zugleich wurden sie um Zustimmung zur Möglichkeit einer wiederholten Entnahme von Gülle- und/oder Gärrest-Proben im Frühjahr 2015 gebeten. Dies konnte realisiert werden. Durch die Landwirtschaftskammern NI und NRW sowie ein Ingenieurbüro in SH wurde die fachgerechte Beprobung der organischen Wirtschaftsdünger durchgeführt.

2.4 Effekte der durchgeführten Untersuchungen

Der NLWKN nahm die bisher als Einzelfunde bekannten Nachweise der Sulfonamide im Grundwasser an den sechs Standorten in Niedersachsen zum Anlass, seinerseits ergänzende Untersuchungen (HYDOR 2016) an den betroffenen Standorten durchführen zu lassen. Durch die enge konzeptionelle Verzahnung beider Projekte wurden die Messstellen in räumlich intensiver Form beprobt und zeitlich im Anschluss an die Beprobungen ab September 2015 bis August 2016 weiter fortgeführt. In diesem Rahmen konnte auch die Beprobung von Boden, Sickerwasser, Dränauslässen und Gräben an den sechs niedersächsischen Standorten integriert sowie der Süßstoff Acesulfam-K zusätzlich zu Carbamazepin als Tracer für potentielle Einflüsse von Abwassereinträgen eingeführt werden. Die Fortführung und Erweiterung der Arbeiten in NI trugen erheblich zur Ursachenaufklärung bei.

3 Ergebnisse

An den meisten Standorten haben sich die Landwirte durch die Mithilfe der örtlichen Landwirtschaftsverbände und der Landwirtschaftskammern, zur freiwilligen Mitarbeit bereit erklärt, so dass Wirtschaftsdüngerproben entnommen und analysiert werden konnten. Nur an einem der elf Standorte in Niedersachsen waren die in den Zustromgebieten zu den Messstellen wirtschaftenden Landwirte nicht zur Mitarbeit bereit. Hier wurden daher keine Wirtschaftsdünger zur Verfügung gestellt und die Fragebögen nicht ausgefüllt. An zwei weiteren Standorten in Nordrhein-Westfalen waren die meisten der im Zustromgebiet wirtschaftenden Landwirte ebenfalls nicht zur Kooperation bereit, so dass die langjährigen Funde der Antibiotika im Grundwasser hier nicht zweifelsfrei aufgeklärt werden konnten. Bei den übrigen acht Standorten mit Funden von Antibiotika hingegen konnte das Projektziel durch die aktive Mitarbeit aller betroffenen Personen und Institutionen erreicht werden.

3.1 Auswertung der Fragebögen

In den Zustromgebieten der elf Messstellen befinden sich insgesamt – bei einer Variabilität von einem bis hin zu 18 Schlägen - 56 landwirtschaftlich genutzte Schläge, die von 30 Betrieben bewirtschaftet werden. 21 dieser 30 Betriebe (70 %) beantworteten die Fragebögen komplett, so dass hieraus u. a. Daten zur Bewirtschaftung für die Jahre von 2009 bis 2013 vorlagen. In SH wurden die Schläge in diesen Jahren überwiegend als Viehweide genutzt, während in den anderen beiden Ländern Ackerfrüchte angebaut wurden. In NRW war das etwa bei der Hälfte der Schläge Mais, in NI auch Getreide und Ackergras. Insgesamt wurde jeweils ein Drittel aller Schläge für den Maisanbau, ein

Drittel als Viehweide und ein Drittel für den Anbau weiterer Früchte (u. a. Kartoffeln) genutzt. Bei den untersuchten Schlägen in SH halten die Betriebe überwiegend Rinder, in NW Schweine und Rinder. In NI ist die Tierhaltung der im Projekt untersuchten Betriebe an den sechs Standorten sehr heterogen mit allen vorkommenden Haupttierarten, an einem Standort werden auch Enten gehalten. Primär wird Gülle als Düngemittel eingesetzt. Zusätzlich können Mist, Gärreste, Mineraldünger und Klärschlamm hinzukommen. Bei etwa drei Viertel der Betriebe wurden im Ergebnis der Fragebogenauswertung von 2009 bis 2013 keine Sulfonamide in der Tierhaltung eingesetzt, beim restlichen Viertel etwa zu je gleichen Anteilen Sulfadimidin (SDM) und Sulfadiazin (SDZ) bzw. beide Wirkstoffe. Die Fragebögen enthielten auch detaillierte Angaben zu den eingesetzten Präparaten. Am häufigsten (41 % der Betriebe) wurden die sulfonamidhaltigen Arzneimittel bei Mastschweinen eingesetzt, gefolgt von Kälbern (25 %) sowie Milchvieh und Sauen (jeweils 17 %). Im Ergebnis der ortskonkreten Ermittlung der Zustromgebiete durch den Bau temporärer Messstellen, der zeitlich wiederholten Messung der Grundwasserstände und der Berechnung der hydrologischen Dreiecke zeigten sich saisonal zumeist leicht variierende Strömungsrichtungen des Grundwassers. Diese hatten jedoch keine Auswirkungen auf die Auswahl der betroffenen Schläge für die Güllebeprobung.

3.2 Ergebnisse der Beprobung von Wirtschaftsdünger

Von neun der elf Standorte konnten Proben organischen Wirtschaftsdüngers analysiert werden. Bei sieben dieser neun Standorte wurden in den Proben SDM und SDZ sowie mit hoher Varianz als weiterer Sulfonamid-Wirkstoff Sulfathiazol gefunden. Die aktuell analysierten Konzentrationen der Sulfonamide sind mit denen aus der Literatur der vergangenen Jahre bekannten Gehalten von Antibiotika in organischen Wirtschaftsdüngern (Ratsak et al. 2013) vergleichbar. Der maximale Gehalt lag bei 1350 µg/kg Trockenmasse (TM) SDM in einem Gülle-/Gärrest-Gemisch. Bei den übrigen beiden Standorten erbrachten die Analysen der Wirtschaftsdünger keinen Nachweis, obwohl im Grundwasser kontinuierlich SDM gefunden wurde. Die Aufschlüsselung der Funde bei Gülle nach Tierart sowie die Anteile der Funde nach eingesetztem Wirtschaftsdünger zeigt Abb. 2. Prozentual

Abbildung 2: Sulfonamid-Funde in den untersuchten Proben nach Tier- und Düngemittelart

weisen Schweinegülle höhere Fundanteile (50 %) auf als Rindergülle (23 %). Die Mischgülle bestehen zu unterschiedlichen Anteilen aus Rinder- und Schweinegülle. Die Probe mit dem Sulfonamidfund ist nach Angaben des Landwirts aus 80 % Rinder- und 20 % Schweinegülle (jeweils Masttiere) zusammengesetzt. Drei der vier Gärrestproben enthalten neben den nachwachsenden Rohstoffen zusätzlich Rinder- und Schweinegülle sowie Geflügelmist, bzw. Entenmist und -gülle. Diese Proben weisen Sulfonamidfunde auf. Ein weiterer Gärrest wurde ausschließlich mit Rindergülle versetzt und weist keine Funde auf. Die Anteile in den Gülle-Gärrest-Gemischen betragen je etwa 50 %, wobei in einem Fall der Gülleanteil von Mastschweinen, im anderen Fall aus einer Schwein-Rind-

Mischgülle besteht. Wegen der niedrigen Anzahl der insgesamt nur 30 Proben kann jedoch nicht von repräsentativen Daten ausgegangen werden.

3.3 Ergebnisse der Beprobung von Sickerwasser

Die beiden aus einer mittleren Tiefe von einem Meter unter Gelände im Herbst 2015 mit Saugkerzen am Standort der BDF entnommenen Sickerwasserproben enthielten SDM-Konzentrationen von 24 (Oktober) bzw. 4 ng/l (Dezember). Alle anderen Sulfonamide wurden nicht nachgewiesen.

3.4 Ergebnisse der Beprobung von Kleinkläranlagen

Die Beprobung und Analytik von häuslichem Abwasser aus benachbarten Kleinkläranlagen (KKA) ergab an dem Standort in NI wiederholte Funde sowohl von SMX als auch eines Transformationsproduktes (N-Ac-SMX) davon. Bei einer weiteren KKA zeigte sich durch den Fund des Wirkstoffes Trimethoprim zudem ein weiteres Indiz auf den möglichen Eintrag von SMX. Dieser wird in der Humanmedizin sehr häufig in Kombination mit SMX verabreicht. Die für KKA, aufgrund des kurzfristig im Stundenrhythmus wechselnden Zulaufwassers, charakteristisch hohen Schwankungen der Konzentrationen von SMX im Abwasser reichten von nicht nachgewiesen bis hin zu 8000 ng/l in kurzen Zeitabständen (wenige Wochen). Durch die ergänzenden Untersuchungen des NLWKN (HYDOR 2016) konnten zusätzlich die Daten von zwei weiteren KKA (KKA III und IV) sowie eine verlängerte Messreihe aller KKA bis Dezember 2015 ausgewertet werden. An dem zweiten Standort mit langjährigen und hohen Nachweisen von SMX (und Bor) im Grundwasser hingegen wurde in mehreren Abwasserproben der KKA kein SMX nachgewiesen. Auch die vereinzelt zur Verfügung gestellten Proben von organischem Wirtschaftsdünger zu diesem Standort ergaben keine Befunde auf SMX.

Sulfadimidin als ausschließlich in der Tiermedizin verabreichter Wirkstoff wurde in den KKA gar nicht und Sulfadiazin sowie dessen Metabolit nur vereinzelt und in Konzentrationen unter 10 ng/l nachgewiesen. Sulfadoxin wurde einmalig detektiert, im Grundwasser aber nicht gefunden.

Von den als Tracer für den Eintrag von Human-Abwässern verwendeten Stoffen wurde Koffein in den Proben der KKA fast überall in sehr hohen Konzentrationen (bis zu 400.000 ng/l), Carbamazepin aber zumeist nicht und dann nur in sehr niedrigen Konzentrationen (unter 15 ng/l) gemessen. Hier besteht keine eindeutige Beziehung zu den Messstellen, da Koffein nur bei einer der beiden von Humanarzneimitteln (HAM) beeinflussten Messstellen nachgewiesen wurde, zudem in niedrigen Werten bis maximal 60 ng/l. Dies steht in Übereinstimmung mit dem bekannten, zumeist deutlichen Abbauverhalten von Koffein im oberflächennahen Grundwasser. Carbamazepin hingegen wurde nur sehr sporadisch in den KKA nachgewiesen, während es an einem Standort im Grundwasser, wenn auch in sehr niedrigen Konzentrationen von bis zu 4,6 ng/l, wiederholt gemessen wurde. Dieser Stoff ist ein guter Tracer bei kommunalen Kläranlagen mit einem großen Durchsatz an Einwohnerwerten, bei häuslichen KKA mit wenigen Privatpersonen gilt dies nur eingeschränkt.

3.5 Ergebnisse der Beprobung der Grundwassermessstellen

Im Ergebnis der von 2012 bis 2015 durchgeführten Probenentnahmen bestätigte sich bei allen elf Messstellen der Landesmessnetze die landwirtschaftliche Belastungssituation des Grundwassers. So lagen z. B. die Stickstoffgehalte deutlich und anhaltend oberhalb der in der Anlage 2 der GrwV (2010) aufgeführten Schwellenwerte zur Beurteilung des chemischen Zustandes der Grundwasserkörper von Nitrat (50 mg/l) bzw. Ammonium (0,5 mg/l). Auch die Konzentrationen weiterer Indikatorparameter wie Kalium oder Phosphat liegen bei den Landesmessstellen deutlich über dem jeweiligen geogenen Hintergrund. Bestätigt werden konnte dieser Befund z.T. durch die ebenfalls wiederholt beprobten temporären Grundwassermessstellen. Auch dort belegen die Nährstoffe die Beeinflussung des oberflächennahen Grundwassers, während die Analytik auf die Antibiotika sehr große räumliche Unterschiede erkennen lässt.

Die beiden im Grundwasser analysierten Tracer als Hinweise auf den Einfluss menschlichen Abwassers – Koffein und Carbamazepin – wurden in sehr unterschiedlichen Anteilen an den untersuchten Standorten nachgewiesen. Die maximal ermittelte Konzentration von Koffein lag einmalig bei 60 ng/l, Carbamazepin wurde vor allen an einem Standort in fast allen Grundwasserproben mit im Mittel 3 ng/l nachgewiesen.

Bei den Sulfonamiden zeigten sich an zwei der elf Standorte - je einer in NRW und einer in NI - fast durchgängig hohe Konzentrationen (>100 ng/l) des auch in der Humanmedizin eingesetzten Wirkstoffes SMX im Grundwasser. Der einmalig hohe Spitzenwert der SMX-Konzentration vom August 2013 (950 ng/l) in NI wurde jedoch nicht mehr erreicht. Das Maximum lag im Februar 2015 mit 234 ng/l deutlich niedriger, auch Konzentrationen unter 100 ng/l traten zwischenzeitlich auf. Diese Schwankungen dokumentieren damit die große Variabilität der inzwischen seit drei Jahren an diesem Standort beobachteten SMX-Belastung des Grundwassers. Zusätzlich wurde hier auch SDM in niedrigen Konzentrationen nachgewiesen. Am zweiten Standort mit hohen SMX-Werten liegen die Konzentrationen zwischen 150 ng/l und 300 ng/l etwas konstanter. Zusätzlich wurde dort auch Carbamazepin in niedrigen Konzentrationen nachgewiesen. Außerdem sind auch die Bor-Gehalte - als typischer Tracer für Abwassereinfluss - deutlich erhöht. Auch hier wurde zusätzlich SDM im Grundwasser in niedrigen Konzentrationen nachgewiesen.

Bei acht weiteren Standorten wurden wiederholt niedrige Konzentrationen der beiden Wirkstoffen SDZ und SDM deutlich unterhalb von 100 ng/l nachgewiesen. Die Werte lagen hier fast immer zwischen 10 und 20 ng/l. Bei SDM traten häufiger Funde als bei SDZ auf. Die maximal ermittelte Konzentration von SDM betrug 69 ng/l und befindet sich damit im Bereich der dokumentierten gemessenen Konzentration dieses Wirkstoffes im Grundwasser (84 ng/l in Spanien, Qian Sui et al. 2015). Von SDZ wurde wiederholt an mehreren Standorten auch ein Transformationsprodukt (4-OH-SDZ) im Grundwasser nachgewiesen. Die Konzentrationen von 4-OH-SDZ reichten in NI bis 64 ng/l und in NRW bis 90 ng/l.

Abb. 3 zeigt die Verteilung von vier Konzentrationsklassen pro nachgewiesenem Wirkstoff bzw. dem Transformationsprodukt 4-Hydroxy-Sulfadiazin (4-OH-SDZ) bei den 147 Proben, die an den elf Grundwassermessstellen im Zeitraum von 2012 bis 2015 genommen wurden: Am häufigsten wurde SDM (57 %) nachgewiesen. SMX wurde an nur zwei Standorten, hier jedoch fast immer mit Werten > 100 ng/l nachgewiesen. SDZ und 4-OH-SDZ wurden nicht durchgängig in den Grundwasserproben von sechs Standorten gefunden.

Abb. 3: Anteile und Anzahl (weiße Zahlen) der Funde von Antibiotika-Wirkstoffen bzw. Transformationsprodukten von 2012 bis 2015 im Grundwasser

Bei einem weiteren Standort in NI lagen bereits 2012 und 2013 sehr niedrige Funde der beiden Wirkstoffe SDM und SDZ von 5 bzw. 10 ng/l vor. Das bestätigte sich auch 2014 und 2015 und im Ergebnis der landesweiten Screening-Untersuchungen des NLWKN (Germershausen 2016).

4 Interpretation der Ergebnisse

Bei acht der elf Standorte konnte durch die aktive Mitarbeit der Landwirte ein zuverlässiger Informationsstand zur Bewirtschaftung der vergangenen Jahre anhand der Auswertung der Antworten der übermittelten Fragebögen erreicht werden. Grundsätzlich ist beim Vergleich der Konzentrationen in den aktuell entnommenen, aber in der Vergangenheit neugebildeten Grundwasserproben mit den aktuell verbrachten Proben der Wirtschaftsdünger ein zeitlicher Verzug zu beachten. Durch diese Verzögerung ist eine direkte Zuordnung der gemessenen Wirkstoffkonzentrationen in den Wirtschaftsdüngern zu den Ergebnissen der Grundwasser-Analysen nicht möglich. Die zeitliche Lücke konnte jedoch durch die Auswertung der Fragebögen zur Betriebspraxis der vergangenen Jahre geschlossen werden. Zudem wurde von den Landwirten angegeben, dass aufgrund der zumeist über Jahre stabilen Tierbestände Variationen in den Medikamentengaben zwischen den einzelnen Jahren zwar auftreten, aber nicht allzu deutlich ausgeprägt sind.

Die stoffbezogene Gegenüberstellung und Interpretation der Eintragspfade und Funde ergibt überwiegend ein kohärentes Bild, vom Einsatz im Betrieb und/oder dem Nachweis im Dünger sowie dem Nachweis im Grundwasser. Bei SDZ konnte an allen sieben auswertbaren und bei SDM an vier von sieben Standorten der Eintragspfad nachvollzogen werden. In mehreren Fällen wurden die Stoffe im Grundwasser, aber nicht in der Gülle gefunden und den vorliegenden Angaben zufolge weder in den vergangenen Jahren im Betrieb eingesetzt noch durch Güllezukäufe in den Betrieb importiert. Möglicherweise entstehen diese Diskrepanzen bei den niedrigen im Grundwasser nachgewiesenen Konzentrationen durch bestehende Vorbelastungen oder dem Zustrom aus größerer Entfernung und sind somit als diffuse Belastung einzustufen.

Die Funde von SDZ und 4-OH-SDZ bestätigen die Vermutung, dass beide Verbindungen nach Applikation belasteter Gülle an Bodenpartikel gebunden vorliegen, über längere Zeiträume dort

verbleiben, aber auch in geringen Mengen in das Grundwasser ausgewaschen werden können (Förster et al. 2009).

An einem der beiden Standorte mit inzwischen langjährigen Funden von SMX im Grundwasser konnte durch die wiederholte Beprobung von zwei KKA mit Ableitung des häuslichen Abwassers in das Grundwasser im unmittelbaren Zustrom zu der Messstelle der kausale Zusammenhang des Eintrages von SMX in z. T. sehr hohen Konzentrationen erbracht werden. Recherchen ergaben, dass die KKA Abwasser in das Grundwasser ableiten, im unmittelbaren Zustrom zur Grundwassermessstelle liegen und dadurch bedingt nur sehr kurze Verweilzeiten von wenigen Wochen bis Monaten im Untergrund aufweisen. Auch anhand einer numerischen Simulation des Eintrages von HAM über das Abwasser und den Boden in das oberflächennahe Grundwasser zeigte sich, dass die in der Humanmedizin eingesetzten Stoffe in annähernd vergleichbaren Größenordnungen der Konzentrationen im Grundwasser auftreten können, in denen sie dort bei den benachbarten Messstellen gemessen wurden. Am zweiten Standort dagegen wurde SMX in das Grundwasser vermutlich durch eine frühere Leckage im häuslichen Abwassersystem eingetragen. Hierauf lässt die Tatsache schließen, dass das Grundwasser auch mit dem Abwasser-Indikator Bor belastet ist, dessen Konzentrationen in der Vergangenheit deutlich höher waren. Die deutlich über dem geogenen Hintergrund liegenden Bor-Werte korrelieren dabei mit den SMX-Konzentrationen über viele Jahre auf hohem Niveau. Klarheit hierzu können nur zukünftige Messungen in der Messstelle bei einem abnehmenden Trend der Konzentrationen von SMX und Bor ergeben, der sich in den letzten zehn Jahren bereits andeutet. Bei den im Grundwasser langjährig nachgewiesenen Funden des Antibiotika-Wirkstoffs SDM kann von einem landwirtschaftlich bedingten Eintrag organischen Wirtschaftsdüngers ausgegangen werden. Der Stoff wird seit 2003, also seit 13 Jahren nur noch in der Tiermedizin eingesetzt und eignet sich somit sehr gut als Indikatormaterial (Jekel & Dott 2013) für den landwirtschaftlichen Einfluss. Das gleichzeitige Auffinden von SDM und SMX legt hingegen die Vermutung nahe, dass eine doppelte Belastung des Grundwassers aus zwei unterschiedlichen Eintragsquellen – organische Wirtschaftsdünger und Abwasser aus häuslichen Kleinkläranlagen - vorliegt.

5 Empfehlungen

Das Vorgehen zur Ursachenforschung und lokalen Fundaufklärung unter Einbeziehung der Landwirte vor Ort hat sich bewährt und sollte auch bei weiteren Funden von Antibiotika im Grundwasser mit primär landwirtschaftlichen Quellen durchgeführt werden. Nach Identifizierung der Eintragsquellen, die auch der humanmedizinischen Anwendung und der Verbringung des Abwassers über häusliche KKA im ländlichen Raum entstammen können, sollte mit allen Verursachern inkl. der zuständigen Aufsichtsbehörden der Land- und Wasserwirtschaft und den Zulassungsbehörden nach Möglichkeiten der Minimierung des Eintrages gesucht werden.

Notwendig sind umweltkompartimentübergreifende Bewertungen der kompletten Abfolge des Weges der Antibiotika vom Einsatz im Betrieb bis zum Fund im Grundwasser. Wichtig ist die belebte

Bodenzone, da dort die entscheidenden Akkumulations- und Abbauprozesse der antibiotischen Wirkstoffe stattfinden. Vorbild für eine solche Systembetrachtung könnten die niedersächsischen BDF sein, da dort günstige Voraussetzungen aufgrund der gründlichen Standortaufnahme und des Vorhandenseins langjähriger Datenreihen zum Boden und zum Sickerwasser bestehen. An einem dieser Standorte in einer viehstarken Region traten bereits erhöhte Sulfonamid-Konzentrationen auf, die weiterhin beobachtet werden sollten. Es sollte eine länderübergreifende Harmonisierung zu den Kriterien der Messstellen- und Parameterauswahl stattfinden.

Ergänzt werden sollte dies um die integrale Beprobung und Analytik aller Umweltkompartimente, also Boden und Sickerwasser, Drainagen und Vorfluter um die Eintrags- und Transportpfade der Stoffe nachvollziehen zu können. Ein Grenz- bzw. Schwellenwert für Arzneimittel (HAM und TAM) im Grundwasser wird aus Vorsorgegründen für sinnvoll erachtet. Dieser sollte sich am Schwellenwert für Pflanzenschutzmittel und Biozide orientieren und bei 0,1 µg/l liegen. Das böte eine klare Rechtsgrundlage für den Schutz des Grundwassers (Zulassung / Maßnahmen). Unterhalb des Schwellenwertes würde das Immissionschutzrechtliche Minimierungsgebot (Vorsorgeprinzip) gelten, was bedeutet, dass ein Monitoring zur Beobachtung der weiteren Entwicklung der Belastung in der Umwelt eingerichtet sowie längerfristig wirkende Strategien zur Minderung der Belastung entwickelt werden müssten.

Literaturverzeichnis

- BMEL (2015): Wege zu einer gesellschaftlich akzeptierten Nutztierhaltung.- Wissenschaftlicher Beirat Agrarpolitik beim Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft, Berlin.
- Förster, M., Laabs V., Lamshöft M., Groeneweg J., Zühlke J.S., Spittler M., Krauss M., Kaupen-johann M. & W. Amelung (2009): Sequestration of manure-applied SDZe in soils.- Environmental Science and Technology 43, 1824-1830.
- Germershausen, L. (2016): Antibiotika-Bestandsaufnahme im Grundwasser Niedersachsens, Ergebnisse der landesweiten Untersuchung 2015.- Vortrag 21. Grundwasser-Workshop NLWKN Cloppenburg, Juni 2016, NLWKN, Hannover-Hildesheim (unveröff.)
- Hannappel, S., Groeneweg, J. & S. Zühlke (2014): Antibiotika und Antiparasitika im Grundwasser unter Standorten mit hoher Viehbesatzdichte.- Texte 27/2014, FKZ 3711 23 225, UBA-FB 001897, ISSN 1862-4804, Dessau-Roßlau, März 2014
- Hannappel, S., Köpp, C. & S. Zühlke (2016): Aufklärung der Ursachen von Tierarzneimittelfunden im Grundwasser - Untersuchung eintragsgefährdeter Standorte in Norddeutschland. FKZ 3714 23 210 0, Berlin (<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/aufklaerung-der-ursachen-von-tierarzneimittelfunden>).
- Hein, A. (2011): Verbleib und Verhalten von Makrolid- und Sulfonamid-Antibiotika bei der künstlichen Grundwasseranreicherung mit behandeltem Kommunalabwasser.- Schriftenreihe des Institut für Technischen Umweltschutz, Bd. 16, Berlin.

- Hembrock-Heger, A., M. Nießner & R. Reupert (2011): Tierarzneimittel in landwirtschaftlich genutzten Böden und oberflächennahem Grundwasser in NW. *Bodenschutz* 4, 2011, S. 100-104.
- Höper, H. (2016): Langzeituntersuchungen zum Vorkommen von Tierarzneimitteln in Boden und Sickerwasser, Ergebnisse der niedersächsischen Bodendauerbeobachtung.- Expertengespräch Tierarzneimittel in der Umwelt (FKZ 3715 63 4301), 09./10.03.2016, Berlin.
- HYDOR (2016): Ergänzende Untersuchungen zum UBA-Projekt: „Ursachen der Funde von Tierarzneimitteln im Grundwasser (FKZ 3714 23 210)“ - Ingenieurleistungen und Probenahme 2015 – 2016.- Abschlussbericht an den Niedersächsischen Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz, BS Cloppenburg, Dezember 2016, Berlin (unveröff.).
- Jechalke, S., Heuer, H., Siemens, J., Amelung, W. & K. Smalla (2014): Fate and effects of veterinary antibiotics in soil.- *Trends in Microbiology*, 1–10.
- Jekel, M. & W. Dott (2013): Leitfaden Polare organische Spurenstoffe als Indikatoren im anthropogen beeinflussten Wasserkreislauf, Ergebnisse des Querschnittsthemas „Indikatorsubstanzen“. - BMBF-Fördermaßnahme „Risikomanagement von neuen Schadstoffen und Krankheitserregern im Wasserkreislauf“ RiSKWa im Auftrag des BMBF.
- Kim, K. R., Owens, G., Kwon, S. I., So, K. H., Lee, D. B., & Ok, Y. S. (2011): Occurrence and Environmental Fate of Veterinary Antibiotics in the Terrestrial Environment.- *Water, Air, & Soil Pollution*, January 2011, Volume 214, Issue 1, pp 163-174
- Ratsak, C., Guhl, B., Zühlke, S. & T. Delschen (2013): Veterinärantibiotikarückstände in Gülle und Gärresten aus NW.- doi:10.1186/2190-4715-25-7, *Environmental Sciences Europe* 25:7.
- Tauchnitz, N., Gildemeister, D. & S. Berkner (2013): Mixtures of veterinary medicinal compounds in manured soils.- Workshop „Pharmaceuticals in Soil, Sludge and Slurry“ of the German Federal Environment Agency, 18th June to 19th June 2013, Dessau (unveröff.)
- UBA & AGES (2015): Humer, F. & Inreiter, N.: Monitoringprogramm von Pharmazeutika und Abwasserindikatoren in Grund- und Trinkwasser. Forschungsprojekt im Auftrag des Bundesministeriums für Gesundheit, Endbericht Juni 2015, ISBN 978-3-902611-97-0, Wien