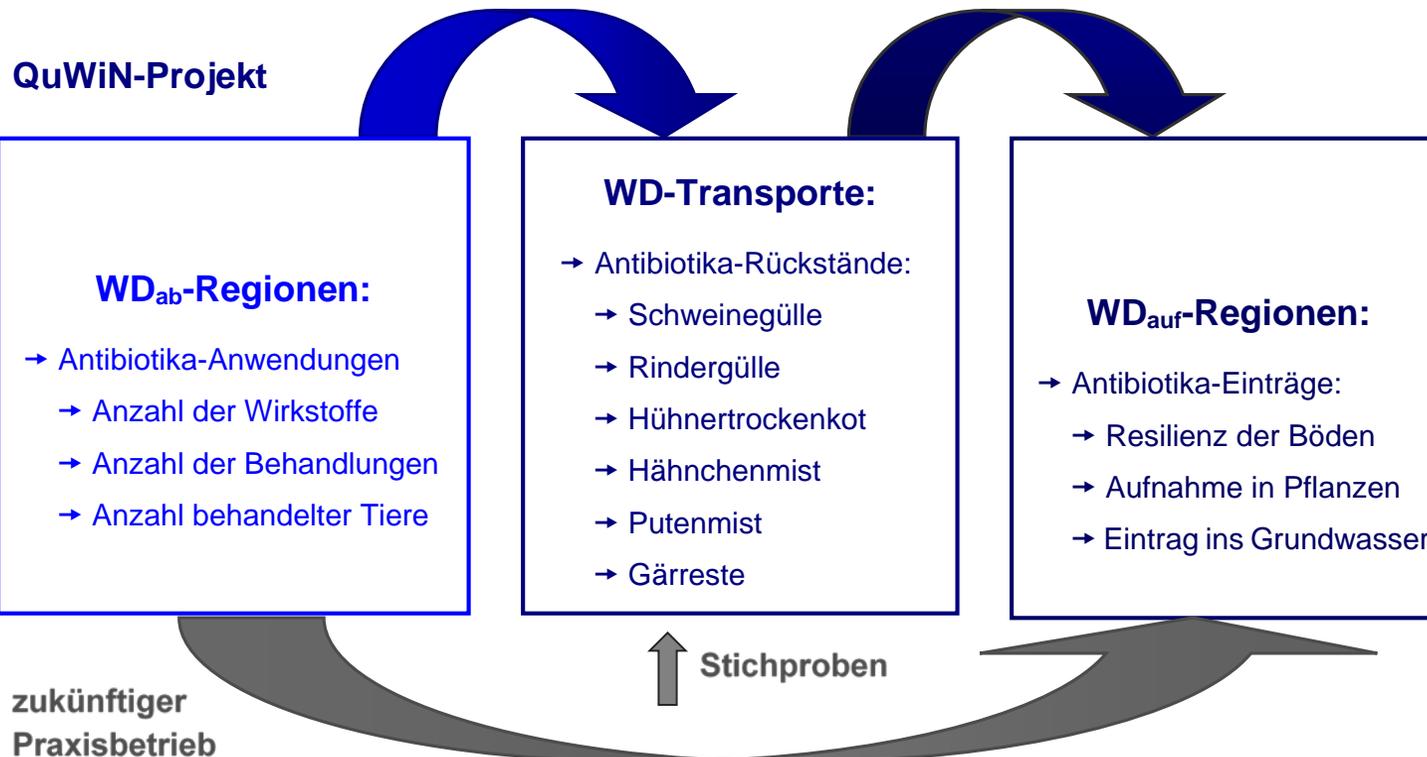


## QuWiN-Projekt (2017-2020)

# Erarbeitung von Qualitätsstandards für die Wirtschaftsdüngerverbringung in Niedersachsen



## Wirtschaftsdüngerverbringung in Niedersachsen #

- Anfall von ca. 60 Mio. t Wirtschaftsdüngern
- Ausbringungsbegrenzungen gemäß Boden- und Grundwasserschutz in Überschussregionen
- Notwendigkeit der Verbringung von ca. 20 Mio. t Wirtschaftsdüngern in Ackerbauregionen

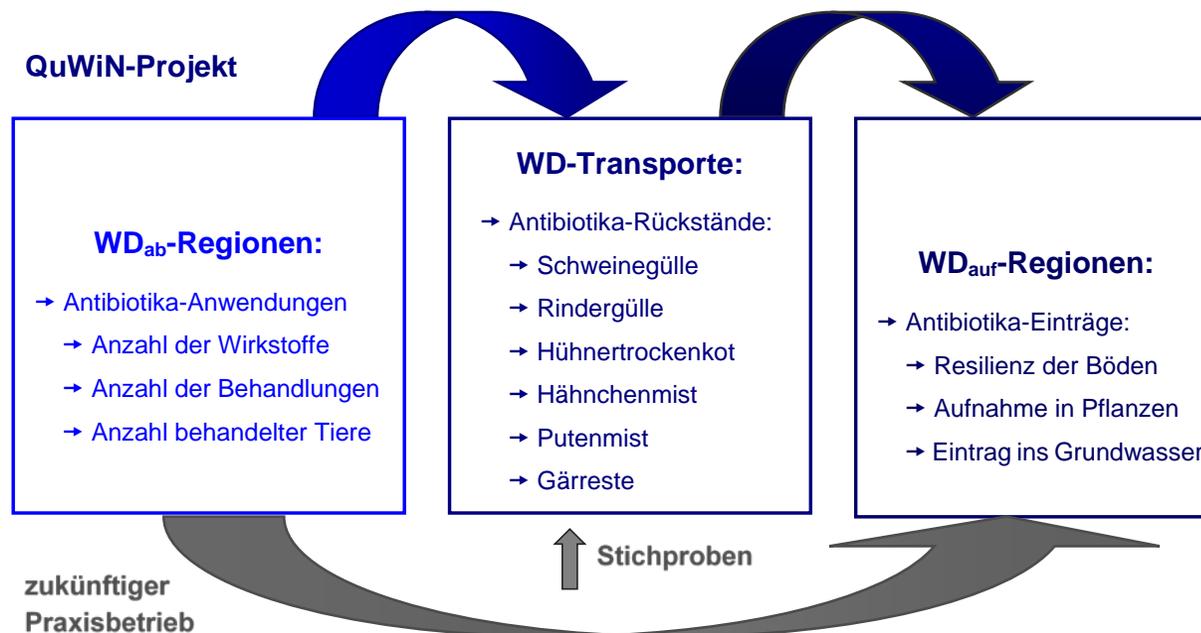
### Vorteile für die Ackerbauregionen

- Humuszufuhr zu Ackerböden
- Ausgleich von Phosphor-Salden
- Substitution von mineralischen N-Düngern

### Probleme für die Ackerbauregionen:

- komplexe Transportlogistik
- wetterabhängige Ausbringung
- aufwendige Nährstoffbilanzierung in  $WD_{ab}$ - und  $WD_{auf}$ -Betrieben
- **Antibiotika-Rückstände in zu verbringenden Wirtschaftsdüngern ?**





## Ziele des QuWiN-Projektes

- Versachlichung der Diskussion über die Fragen:
  - In welchem Ausmaß werden Wirtschaftsdünger mit Antibiotika-Rückständen aus den Überschussregionen in die Ackerbauregionen verbracht ?
  - Können Antibiotika-Rückstände zu einer Belastung der Böden in Ackerbauregionen führen ?

## Arbeitspakete

1. Auswahl der  $WD_{ab}$ - und  $WD_{auf}$ -Betriebe sowie Ermittlung der Antibiotika-Anwendungsmuster
2. Weiterentwicklung der Antibiotika-Analytik
3. Entnahme von Wirtschaftsdüngerproben
4. Antibiotika-Analytik für Wirtschaftsdüngerproben
5. Entnahme von Bodenproben in  $WD_{ab}$ - und  $WD_{auf}$ -Betrieben
6. Antibiotika-Analytik für Bodenproben
7. Definition von Qualitätsstandards für die Wirtschaftsdüngerverbringung
8. Kommunikation

## 2 Projektbearbeiter:

Dennis Zellmann, MSc Chemie: SG, RG, GR, Boden

Wilhelm Behnen, MSc Umweltwissenschaften: HTK, HM, PM, GR, Boden

## 6 MSc-Studierende:

Jaqueline Haller-Jans, Anke Reese, Sabrina Kaser, Luca Bodenstab, Deliah Winterfeld, Maren Hornbostel

## AP 1: Wirtschaftsdünger abgebende und aufnehmende Betriebe

---

Betrieb:	BRA1-5 <sup>a</sup> , BRB1-5 <sup>a</sup> , TP11-18 <sup>b</sup> , SEQ1-2 <sup>b</sup> , CLP1-4 <sup>c</sup> , HMB1-4 <sup>d</sup> , PMB 1-5 <sup>d</sup> , TP31-39 <sup>b</sup>
Region:	Emsland, Gr. Bentheim, Oldenburg, Cloppenburg, Diepholz, Vechta, Braunschweig
Tierbestand:	Mastschweine (600-4500), Sauen (220-750), Ferkel (900-2000) Milchkühe (120-350 + Aufzucht), Mastbullen (50-180) Hähnchen (30000-228000), Enten (14500), Puten (7700-19600)
WD-Management:	WD <sub>ab</sub> / WD <sub>auf</sub> : SG, RG, HM, EM, PM, GR; hofeigene bzw. überbetriebliche BGA
Ackerbau:	Getreidefruchtfolge, Mais, Kartoffeln, Grünland
Bodenart:	Sand, Lehm

---

**Σ: 42 Betriebe + 2 Referenzbetriebe**

<sup>a</sup>: BMELV/BLE-Betriebe, <sup>b</sup>: LWK-Betriebe, <sup>c</sup>: KLV-Betriebe, <sup>d</sup>: NGW-Betriebe.

WD: Wirtschaftsdünger, WD<sub>ab</sub>: abgebend, WD<sub>auf</sub>: aufnehmend, BGA: Biogasanlage

SG: Schweinegülle, RG: Rindergülle, HM: Hähnchenmist, EM: Entenmist, PM: Putenmist, GR: Gärrest.

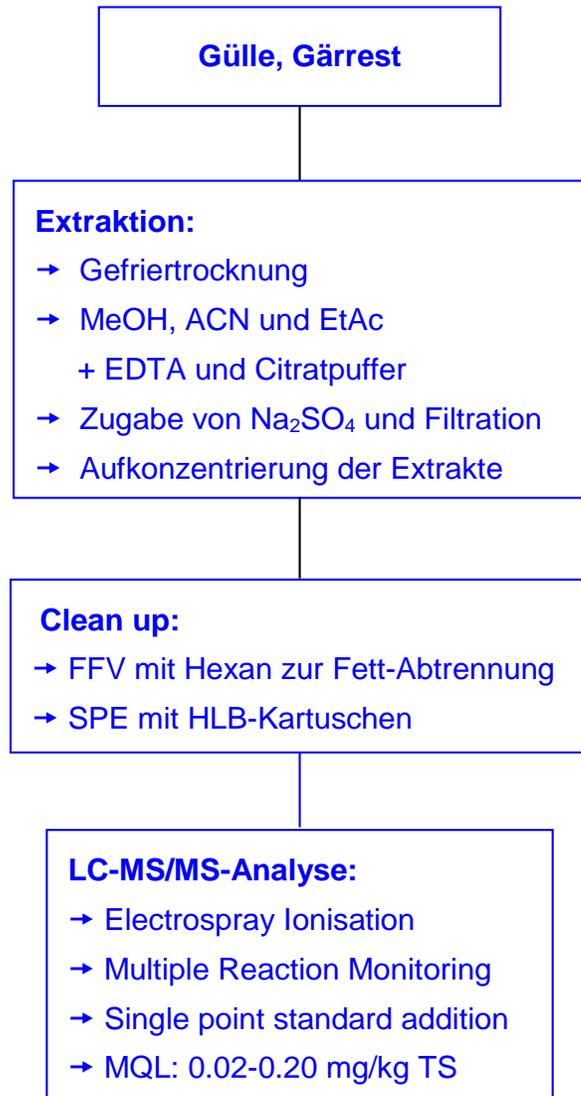
## Anwendungsmuster für Antibiotika in 16 Betrieben mit Schweinehaltung

Wirkstoff- klasse	Antibiotikum	n <sub>B</sub>	n <sub>T</sub>	Wirkstoff- klasse	Antibiotikum	n <sub>B</sub>	n <sub>T</sub>
Amino- glycoside	Apramycin	1	850	Pleuro- mutiline	Tiamulin	1	460
	Gentamycin	1	741				
	Neomycin	1	2122				
	Spectinomycin	2	8690				
β-Laktame	Amoxicillin	14	129898	Polymyxine	Colistin	9	21355
	Benzympenicillin	9	12194				
Cephalo- sporine	Cefquinom	5	380	Sulfonamide	Sulfadiazin	2	1671
	Ceftiofur	1	800		Sulfadoxin	2	241
Diamino- pyrimidine	Trimethoprim	3	1912	Fenicole	Florfenicol	3	4664
Fluor- chinolone	Enrofloxacin	9	3276	Lincosamide	Lincomycin	6	10524
	Marbofloxacin	4	3536				
Makrolide	Erythromycin	1	5	Tetracycline	Chlortetracyclin	1	1126
	Tulathromycin	8	38292		Doxycyclin	9	16458
	Tylosin	4	1686		Tetracyclin	1	934

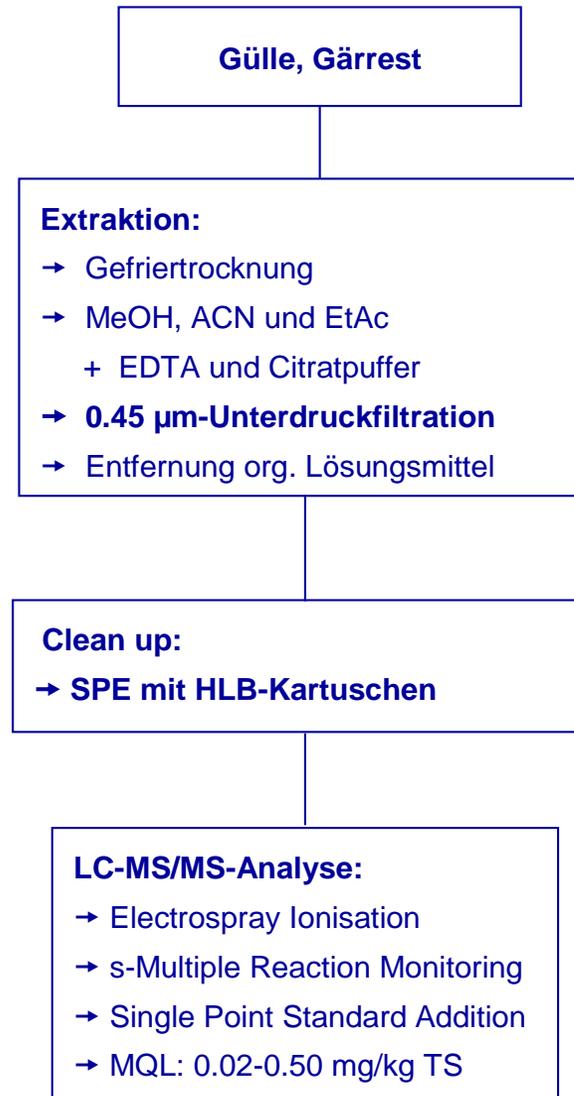
n<sub>B</sub>: Zahl der Antibiotika anwendenden Betriebe, n<sub>T</sub>: Zahl der behandelten Tiere in 2017 und 2018

# AP 2: Entwicklung der Antibiotika-, Anthelmintika- und Kokzidiostatika-Analytik

## Methode A (8 Proben/3 d)



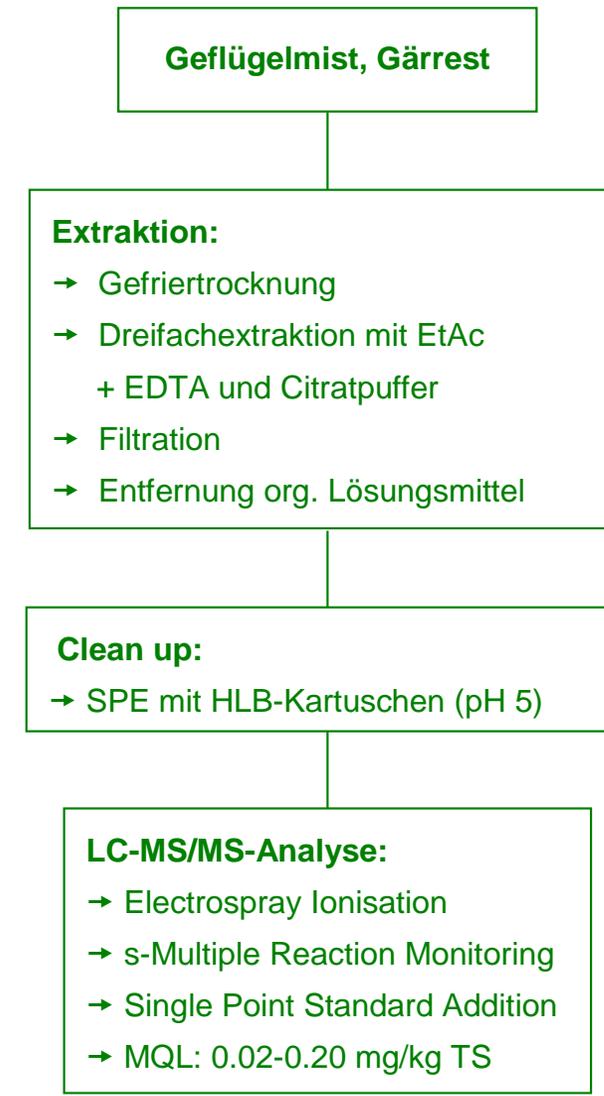
## Methode B (12 Proben/2 d)



## Analyten

TC  
CTC  
OTC  
DOXY  
ENF  
MAF  
SDZ  
SDM  
SDX  
SDMX  
TMP  
TIA  
TUL  
TYL  
LIN  
CEF  
AMO  
FEN  
FLU

## Methode C (12 Proben/2 d)

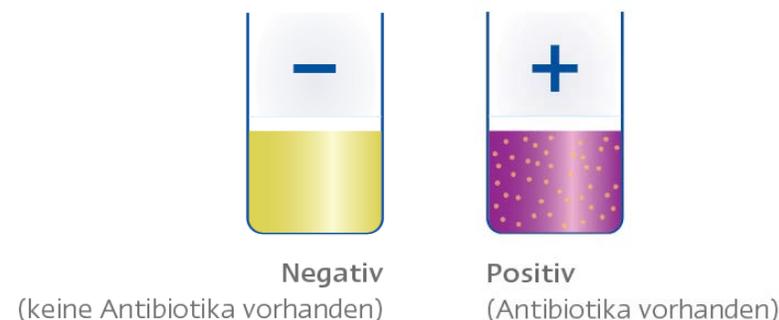


## Analyten

MON  
LAS  
NAR  
SAL  
MAD  
NIG  
DIC  
ROB  
HALO  
NIC

## Entwicklung eines Schnelltests für Antibiotika in Wirtschaftsdüngern in Analogie zur Milch-Untersuchung

- Hemmtest erst nach aufwendiger Probenaufbereitung
- niedrige Nachweisempfindlichkeit wegen Affinität der Antibiotika zur Feststoffmatrix der Wirtschaftsdünger
- Störung der optischen Testauswertung durch Farbintensität der Wirtschaftsdünger
- Erfassung der Antibiotikabelastung nur als Summenparameter
- Querempfindlichkeiten zu anderen Hemmstoffen



**MT-Hemmstofftest auf Basis der Glucose-Fermentation  
mit *Geobacillus stearothermophilus* var. *Calidolactis***

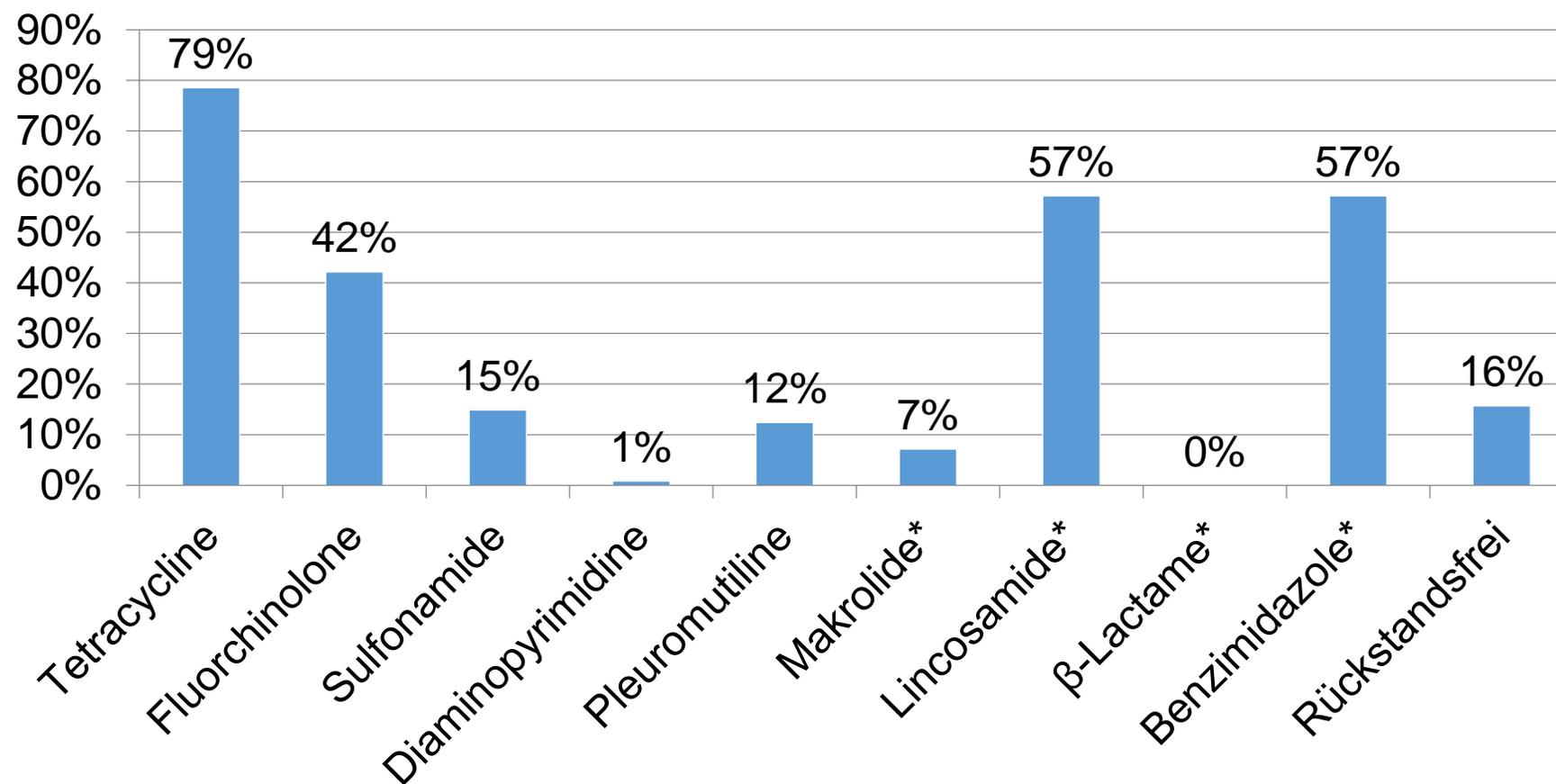


### AP 3: Probenahme von Wirtschaftsdüngern in $WD_{ab}$ -Betrieben und $WD$ -Transporten

Probenmatrix	Anzahl Proben	Probenmatrix	Anzahl Proben
Schweinegülle	237	Rindergülle	52
Hähnchenmist	62	Putenmist	14
Entenmist	2	Gärreste	100

Σ: 467 Wirtschaftsdüngerproben genommen; geplant gemäß Forschungsantrag: 330 Proben

## AP 4: Ermittlung der Antibiotika-Belastung in Wirtschaftsdüngern



**Rückstände von Antibiotika verschiedener Wirkstoffklassen in 121 bzw. 14\* analysierten Schweine- und Rindergüllen, Fermenter- und Nachgärermaterialien sowie Gärresten**

## Antibiotika- und Anthelminthika-Rückstände in Schweine- und Rindergüllen, Fermenter- und Nachgärermaterialien sowie Gärresten [mg/kg TS]

Analyt	TC	CTC	OTC	DOXY	ENF	MAF	SDZ	SDM	SDX	SDMX
Befunde [%]	60	17	6	50	36	11	9	7	6	0
Median	0.91	1.53	0.33	2.44	0.15	0.35	0.25	2.36	0.08	---
MIN	0.10	0.13	0.20	0.22	0.05	0.30	0.03	0.51	0.02	n.d.
MAX	152	16.5	1.07	163	3.44	0.65	0.43	40.9	0.72	n.d.
BG	0.10	0.10	0.10	0.20	0.05	0.10	0.10	0.10	0.02	0.02

Analyt	TMP	TIA	TUL	TYL	LIN	CEF	AMO	FEN	FLU
Befunde [%]	1	12	7	0	57	0	0	43	21
Median	---	0.06	---	---	0.75	---	---	0.32	0.42
MIN	0.02	0.02	0.23	n.d.	0.02	n.d.	n.d.	0.02	0.30
MAX	---	7.85	---	n.d.	1.83	n.d.	n.d.	1.88	3.34
BG	0.02	0.02	0.10	0.05	0.02	0.05	0.50	0.02	0.02

TC: Tetracyclin  
 CTC: Chlortetracyclin  
 OTC: Oxytetracyclin  
 DOXY: Doxycyclin  
 ENF: Enrofloxacin  
 MAF: Marbofloxacin  
 SDZ: Sulfadiazin  
 SDM: Sulfadimidin  
 SDX: Sulfadoxin  
 SDMX: Sulfadimethoxin  
 TMP: Trimethoprim  
 TIA: Tiamulin  
 TUL: Tulathromycin  
 TYL: Tylosin  
 LIN: Lincomycin  
 CEF: Ceftiofur  
 AMO: Amoxicillin  
 FEN: Fenbendazol  
 FLU: Flubendazol

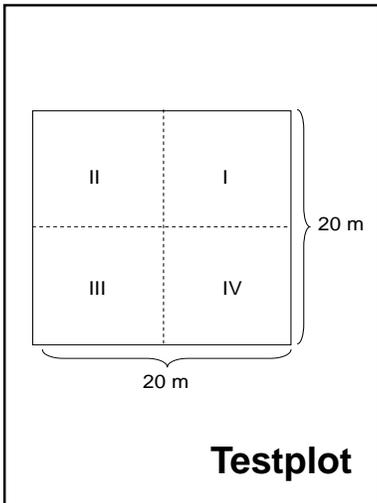
**BMELV/BLE-Projekt (2012-2014): Konz. max. → 381 mg DOXY/kg TS Schweinegülle  
 → 11 mg DOXY/kg TS Gärrest**

n.d.: nicht detektiert  
 BG: Bestimmungsgrenze

## Antibiotika-Anwendungsmuster und Tetracyclin-Rückstände in Schweinegülle des Schweinemastbetriebes BRA1

Antibiotikum	Antibiotika-Anwendungen (n <sub>A</sub> ) / Anzahl behandelter Tiere (n <sub>T</sub> )					
	n <sub>A</sub>	n <sub>T</sub>	n <sub>A</sub>	n <sub>T</sub>	n <sub>A</sub>	n <sub>T</sub>
	02/2012 – 02/2013 <sup>+</sup>		10/2013 – 01/2014 <sup>*</sup>		01/2017 – 09/2017 <sup>#</sup>	
<b>BRA1</b>						
Amoxicillin	18	140-850	8	153-500	5	72-284
Benzylpenicillin	12	10-152	1	10	3	5-208
Cefquinom	2	10	3	10-25	1	3
<b>Tetracyclin</b>	<b>20</b>	<b>140-288</b>	<b>6</b>	<b>153</b>	---	---
<b>[mg/kg TS]</b>	<b>179-300</b>		<b>481±43</b>		<b>2.40-8.27</b>	
Tylosin	14	20-356	2	284-500	3	4-150

<sup>+</sup>: AiSG-Projekt (2011-2013), <sup>\*</sup>: AiGBP-Projekt (2014-2015), <sup>#</sup>: QuWiN-Projekt (2017-2020)



## AP 5: Entnahme von Bodenproben in $WD_{ab}$ - und $WD_{auf}$ -Betrieben

### Handbohrer:

→ 16 x 0-30 cm Bodenproben je Testplot

### $N_{min}$ -Bohrer:

→ 8 x 0-30, 30-60, 60-90 cm Bodenproben je Testplot

### Rammkernsondierung#:

→ 5 x 0-200 cm Bodenproben auf 3 Testplots von BRA1

→ 1 x Grundwasserprobe auf 2 Testplots von BRA1

137 Proben

15 Rammkerne  
67 Proben

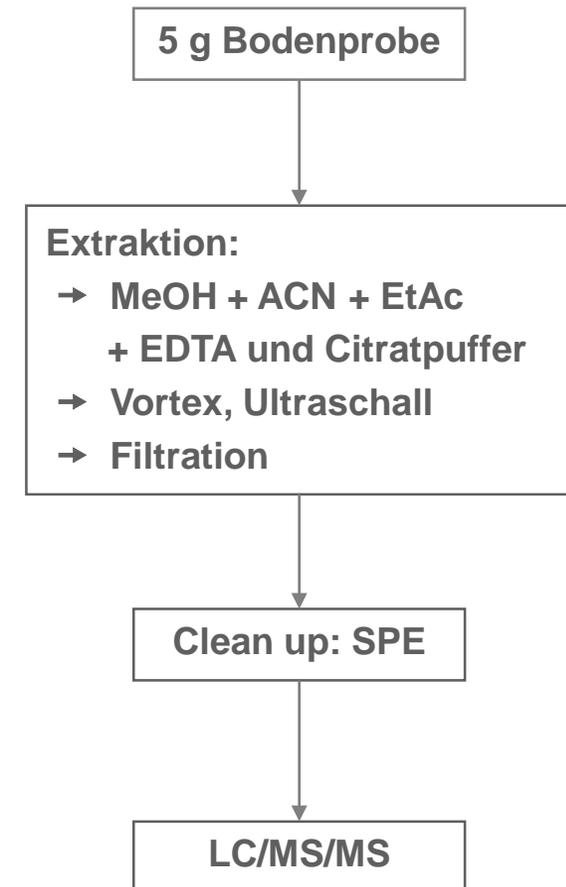
7 Proben

#: Zusammenarbeit mit Stange et al., BGR, Hannover. Geplant gemäß Forschungsantrag: 350 Proben

# AP 6: Antibiotika-Rückstände in Gülle bzw. Gärrest gedüngten Böden von WD<sub>ab</sub>-Betrieben [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS]

Analyt	TC	CTC	OTC	DOXY	ENF	MAF
Befunde [%]	30	3	0	5	0	0
Median	65.1	---	---	20.7	---	---
MIN	37.2	n.d.	n.d.	13.8	n.d.	n.d.
MAX	115	38.9	n.d.	27.6	n.d.	n.d.
BG	12.5	12.5	12.5	12.5	2.50	12.5

Analyt	SDZ	SDM	SDX	SDMX	TMP	TIA
Befunde [%]	0	0	0	0	0	0
Median	---	---	---	---	---	---
MIN	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	---
MAX	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	---
BG	2.50	12.5	0.50	2.50	0.50	0.50



BG: Bestimmungsgrenze, n.d.: nicht detektiert.

TC: Tetracyclin, CTC: Chlortetracyclin OTC: Oxytetracyclin, DOXY: Doxycyclin, ENF: Enrofloxacin, MAF: Marbofloxacin, SDZ: Sulfadiazin, SDM: Sulfadimidin, SDX: Sulfadoxin, SDMX: Sulfadimethoxin, TMP: Trimethoprim, TIA: Tiamulin

## Tetracyclin-Rückstände in Schweinegülle gedüngtem Boden in BRA1

Probenahme	10/2014*	04/2017#	09/2017#		
<b>Schweinegülle [mg/kg TS]</b>	481±43	4.4-11.3			
<b>Boden [µg/kg TS]</b>	Testplot 1			Testplot 2	Testplot 3
0-30 cm	149 ± 75	51	61	65	127
30-60 cm	36 ± 0	6	13	< BG	2
60-90 cm	30 ± 3	3	2	2	< BG
<b>Mehrfachextraktion der Bodenproben [µg/kg TS]</b>					
E1	---	58	---	69	101
E2	---	32	---	22	20
E3	---	9	---	---	---
<b>Summe</b>	---	<b>99</b>	---	<b>91</b>	<b>121</b>

$$K_d = \frac{C_a}{C_e}$$

### Sorptionskoeffizienten

Analyt	K <sub>d</sub> [L/kg]
TC	400-2370
CTC	1280-2386
OTC	420-1030
ENF	260-5610
MAF	2500
SDZ	2-84
SDM	1-3
SDMX	1-3
TMP	7-9

\*: AiGBP-Projekt (2014-2015), #: QuWiN-Projekt (2017-2020)

K<sub>d</sub> < 5 L/kg: "potential leacher"

# AP 7: Definition von Qualitätsstandards für die Wirtschaftsdüngerverbringung

## → Differenzierung zu verbringender Wirtschaftsdünger:

- |                             |   |                   |
|-----------------------------|---|-------------------|
| → Anwendungsmuster          | } | → Antibiotika     |
| → Rückstandskonzentrationen |   | → Anthelminthika  |
|                             |   | → Kokzidiostatika |
- Mitigation durch BGA (Abbau, Verdünnung)
  - Verminderung des Einsatzes von Tierarzneimitteln

## → Vermeidung der Akkumulation von Tierarzneimitteln in Böden:

### → Überprüfung des EMA-Konzeptes:

- $PEC_{\text{Boden}}$ : 100 µg/kg für Einzelstoffe oder Stoffgemische

### → Bewertung von Rückstandsdaten aus Labortests:

- Abbau (Labortests:  $DT_{50}$ , MIN, ER, NER)
- Sorption / Mobilität (Labortests:  $K_d$ ,  $K_{OC}$ )
- ökotoxikologische Wirkung ( $LD_{50}$ ,  $LC_{50}$ ,  $EC_{50}$ )

Wirtschafts- dünger	Konz. max. [mg/kg TS]	
	Schweinegülle	DOXY
Rindergülle	SDM	40.9
Hähnchenmist	ENF	4.10
	SMX	0.10
	TMP	1.00
	NIC	77.5
Putenmist	SDM	0.20
	LAS	6.40
Gärreste	CTC	16.5
	NIC	12.6

Boden (0-30 cm)	Konz. max. [µg/kg TS]	
		TC
	CTC	38.9
	DOXY	27.6
	NIC	3.00

## AP 8: Kommunikation

- Vermittlung der Projektideen, Berichte zum Fortschritt der Projektarbeiten und zur Dissemination der Projektergebnisse über Kommunikationsstrukturen von MU, NLWKN und LWK.
- Einrichtung einer Steuerungsgruppe mit jährlichen Arbeitstreffen
  - **nächstes Treffen: TUBS, MI 27.11.2019, 14:00-17:00 h.**
- Teilnahme am GW-Workshop des NLWKN in 2017 und 2019.
- Zwischen- und Abschlussberichte an NLWKN und MU.
- Information von Fachkollegen durch wissenschaftliche Publikationen.

## Zwischenzeitliches Fazit

- Betriebsspezifische Anwendungsmuster können zu Rückständen von Antibiotika, Anthelminthika und Kokzidiostatika in GülLEN, Misten und Gärresten in mg/kg TS-Konzentrationen führen.
- Der Nachweis erfolgt mittels zeitintensiver Rückstandsanalytik, denn eine Hemmstofftest basierte "Schnellanalytik" ist weder ausreichend sensitiv noch selektiv.
- Mit Wirtschaftsdüngern eingetragene TAM-Rückstände können auch in Böden in µg/kg TS-Konzentrationen nachgewiesen werden.
- Eine abschließende Bewertung des Einflusses der bisher vorgefundenen Rückstandssituationen auf die Verbringung von Wirtschaftsdüngern von  $WD_{ab}$ - zu  $WD_{auf}$ -Betrieben steht im QuWiN-Projekt noch aus.



## Danksagung an

... das **Niedersächsische Ministerium für Umwelt, Energie, Bauen und Klimaschutz (MU)** für die Förderung des QuWiN-Projektes durch den **Niedersächsischen Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN)**,

... die **Kooperationspartner**

der **Landwirtschaftskammer Niedersachsen** (Oldenburg und Braunschweig), des **Agro Vermittlungsdienstes** (Aschendorf und Neuenhaus), der **Niedersächsischen Geflügelwirtschaft** (Oldenburg), des **Kreislandvolkes** (Cloppenburg) und der **BGR** (Hannover),

... die mitwirkenden **Landwirte aus Niedersachsen**,

... **2 Projektbearbeitern:** Dennis Zellmann, Wilhelm Behnen,

... **6 MSc-Studierende:** Jaqueline Haller-Jans, Anke Reese, Sabrina Kaser, Luca Bodenstab, Deliah Winterfeld, Maren Hornbostel,

... **1 stud. Hilfskraft:** Kai Dettmer,

... **1 wiss. Hilfskraft:** Jaqueline Haller-Jans.

**Danke für Ihre Aufmerksamkeit !**