



## **QuWiN-Projekt**

**Erarbeitung von Qualitätsstandards für  
die Wirtschaftsdüngerverbringung in  
Niedersachsen**

**– Problemstoffe Antibiotika –**



**Niedersachsen**





**QuWiN-Projekt**

**Erarbeitung von Qualitätsstandards für  
die Wirtschaftsdüngerverbringung in  
Niedersachsen**

**– Problemstoffe Antibiotika –**



**Niedersachsen**

**Herausgeber:**

Niedersächsischer Landesbetrieb  
für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz  
Direktion  
Am Sportplatz 23  
26506 Norden

**Technische Universität Braunschweig  
Institut für Ökologische und Nachhaltige Chemie**

**Projektleitung:** apl. Prof. Dr. Robert Kreuzig

**Projektbearbeitung:** Dr. Dennis Zellmann, MSc Chemie  
Wilhelm Josef Behnen, MSc Umweltwissenschaften  
Deliah Tamsyn Winterfeld, MSc Biochemie  
Jaqueline Haller-Jans, MSc Umweltnaturwissenschaften

**Projektlaufzeit:** 20.03.2017 bis 30.11.2020

**Projektförderung:** Niedersächsisches Ministerium für Umwelt, Energie, Bauen und  
Klimaschutz (MU) durch den Niedersächsischen Landesbetrieb für  
Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN)

1. Auflage: Juli 2021

Bezug:

Niedersächsischer Landesbetrieb  
für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz  
– Veröffentlichungen –  
Göttinger Chaussee 76A  
30453 Hannover

Download unter: <https://www.nlwkn.niedersachsen.de> → Service → Veröffentlichungen/Webshop  
→ Schriften zum Downloaden → Downloads Grundwasser/Trinkwasser → Publikationsreihe Grundwasser

## Danksagung

Für die Förderung des vom 20.03.2017 bis 30.11.2020 im Institut für Ökologische und Nachhaltige Chemie, Technische Universität Braunschweig, durchgeführten QuWiN-Projektes sei dem Niedersächsischen Ministerium für Umwelt, Energie, Bauen und Klimaschutz (MU) und dem Niedersächsischen Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN) gedankt. Dank auch für die wissenschaftliche Projektbegleitung an die Steuerungsgruppe: Frau Renate Thole (MU), Herrn Hubertus Schültken, Herrn Lars Germershausen, Frau Christel Karfusehr, Frau Jana Rothfuchs (NLWKN), Herrn Wilhelm Schepers, Herrn Heinrich Tabeling, Herrn Thomas Beiß-Delkeskamp, Frau Linda Tandler (LWK Nds.), Herrn Knut Meyer (LBEG), Herrn Stefan Dreesmann (ML). Ebenso sei Frau Eva Rehse, Frau Jana Rothfuchs und Herrn Hans-Christian von Korn (NLWKN) für die administrative Projektbegleitung gedankt.

Besonderer Dank gilt den am QuWiN-Projekt mitwirkenden Landwirten in den Veredelungs- und Ackerbauregionen in Niedersachsen. Ohne ihre Kooperationsbereitschaft und Unterstützung bei der betriebsspezifischen Erhebung von Antibiotika-, Anthelminthika- und Kokzidiostatika-Anwendungsmustern und der Entnahme von Wirtschaftsdünger- und Bodenproben wäre die Projektdurchführung nicht möglich gewesen.

Wesentlich zum Erfolg des QuWiN-Projektes haben auch die Kooperationspartner der Landwirtschaftskammer Niedersachsen (Oldenburg und Braunschweig), des Beratungsrings Aschendorf-Hasselbrock e.V. (Aschendorf) und des Agro Vermittlungsdienstes (Neuenhaus), der Niedersächsischen Geflügelwirtschaft (NGW, Oldenburg), des Kreislandvolkes (KLV Cloppenburg) und der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR, Hannover) beigetragen. Für diese Unterstützung sei ebenfalls gedankt.

Zur Vorstellung des QuWiN-Projektes von der Projektidee bis zur Bewertung der erzielten Ergebnisse fand ein Fachgespräch am 30.09.2020 statt. Neben den Vertreter\*innen der Steuerungsgruppe nahmen als externe Expert\*innen Frau Kornelia Smalla, Herr Sven Jechalke (JKI, Braunschweig), Herr Jörg Römbke (ECT, Flörsheim), Herr Adolf Eisenträger (UBA, Dessau), Frau Kerstin Hund-Rinke, Herr Matthias Teigeler, Herr Dieter Hennecke (IME, Schmallenberg) und als Vertreter landwirtschaftlicher Verbände Herr Bernhard Suilmann, Herr Hubertus Berges (Kreislandvolk Cloppenburg), Herr Dieter Oltmann (NGW), Herr Heinrich Dierkes (ISN) sowie die Tierärztin Frau Eva Maria Gefeller und die Tierärzte Herr Bernd Lüders und Herr Erwin Sieverding teil. Dank an alle für die Teilnahme, die Diskussionsbeiträge und die informativen Kurzvorträge zu den Themen "Wirtschaftsdünger und Antibiotika-Resistenzen in Pflanzen- und Boden-assoziierten Bakterien" (Smalla, JKI, Braunschweig), "Effekte von Chemikalien in Wirtschaftsdüngern auf Bodenorganismen" (Römbke, ECT, Flörsheim) und "Verbundprojekt Wirtschaftsdüngermanagement Niedersachsen" (Schepers, LWK, Oldenburg). Dank auch für den Gedankenaustausch mit Frau Lydia Köper und Herrn Thomas Heberer (BVL, Berlin).

Nicht zuletzt sei den Studierenden Frau Jaqueline Haller-Jans, Frau Anke Reese, Frau Sabrina Kaser, Herrn Luca Bodenstab, Frau Maren Hornbostel, Frau Deliah Winterfeld und Herrn Eugen Klatt gedankt, die im QuWiN-Projekt ihre experimentellen Masterarbeiten in den Studiengängen Umweltnaturwissenschaften, Biochemie bzw. Chemie anfertigten.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Ausgangssituation</b>	<b>2</b>
<b>3.</b>	<b>Zielsetzung</b>	<b>6</b>
<b>4.</b>	<b>Betriebe und Antibiotika-, Anthelminthika- sowie Kokzidiostatika-Anwendung</b>	<b>7</b>
4.1	Betriebe in Veredelungs- und Ackerbauregionen in Niedersachsen	7
4.2	Antibiotika-, Anthelminthika- und Kokzidiostatika-Anwendungsmuster	8
4.2.1	Schweinehaltung	8
4.2.2	Rinderhaltung	14
4.2.3	Geflügelhaltung	15
<b>5.</b>	<b>Probenahmestrategien, Rückstandsanalytik, Labortests</b>	<b>17</b>
5.1	Probenahme in Wirtschaftsdünger abgebenden und aufnehmenden Betrieben	17
5.1.1	Wirtschaftsdüngerproben	17
5.1.2	Bodenproben	18
5.2	Rückstandsanalytische Untersuchungen	20
5.2.1	Antibiotika- und Anthelminthika-Analytik	20
5.2.2	Kokzidiostatika-Analytik	21
5.3	Labortests zum Rückstandsverhalten ausgewählter Testsubstanzen	22
5.3.1	Lagerungs- und Fermentationstests mit Kokzidiostatika	22
5.3.2	Sorptions- und Biotransformationstests in Böden mit Antibiotika	26
<b>6.</b>	<b>Rückstandssituationen in Wirtschaftsdüngern und Böden</b>	<b>30</b>
6.1	Antibiotika-, Anthelminthika- und Kokzidiostatika-Rückstände in Wirtschaftsdüngern	30
6.1.1	Antibiotika- und Anthelminthika-Rückstände in Schweine- und Rindergülle sowie in Gärmaterialien	30
6.1.2	Antibiotika- und Kokzidiostatika-Rückstände in Geflügelmisten und Gärresten	34
6.2	Antibiotika-, Anthelminthika- und Kokzidiostatika-Rückstände in Böden	37
6.2.1	Rückstände in Böden der Veredelungsregionen	37
6.2.2	Rückstände in verbrachten Wirtschaftsdüngern und Böden der Ackerbauregion	42
<b>7.</b>	<b>Folgenabschätzung für die Wirtschaftsdüngerverbringung</b>	<b>44</b>
7.1	Bewertung der Rückstandssituationen in Wirtschaftsdüngern	44
7.2	Bewertung der Rückstandssituationen in Wirtschaftsdünger gedüngten Böden	45
<b>8.</b>	<b>Fazit und Ausblick</b>	<b>51</b>
<b>9.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>52</b>
<b>10.</b>	<b>Glossar</b>	<b>58</b>



## Tabellenverzeichnis

Tab. 1.	Antibiotika-Rückstände in Schweinegülle von 8 Schweinemast- und Schweinezuchtbetrieben mit konventionellem Gülle-Management in Niedersachsen von 2011 bis 2014 im Vergleich zu Literaturwerten (Kreuzig et al., 2016).	4
Tab. 2.	Antibiotika-Rückstände in Schweinegülle und Gärresten von 5 Schweinezuchtbetrieben mit hofeigenen Biogasanlagen in Niedersachsen von 2011 bis 2014 im Vergleich zu Literaturwerten (Kreuzig et al., 2016).	5
Tab. 3.	Im QuWiN-Projekt mitwirkende landwirtschaftliche Betriebe unterschiedlicher Betriebsgrößen und Produktionslinien.	8
Tab. 4.	Antibiotika-Einsatz in 17 Schweinemast- und Schweinezuchtbetrieben von 2016 bis 2019.	9
Tab. 5.	Antibiotika-, Anthelminthika- und Kokzidiostatika-Anwendungen in den Schweinemast- und Schweinezuchtbetrieben A01 bis A05 in 2017.	10
Tab. 6.	Antibiotika-, Anthelminthika- und Kokzidiostatika-Anwendungen im Schweinezuchtbetrieb A05 mit geschlossenem System mit 220 Sauen zuzüglich Ferkeln und 1700 Mastschweinen von 2017 bis 2019.	12
Tab. 7.	Tierarzneimittel-Anwendungen im Schweinemastbetrieb A01 mit 1000 Mastplätzen von 2011 bis 2014 und von 2017 bis 2019.	13
Tab. 8.	Tierarzneimittel-Anwendungen in der Rinderhaltung des Betriebes A21 mit 300 Kälbern bzw. Bullen von 2017-2019.	14
Tab. 9.	Kokzidiostatika- und Antibiotika-Anwendungen in der Hähnchenmast des Betriebes A02.	16
Tab. 10.	Antibiotika- und Anthelminthika-Rückstände in 163 Schweine- und Rindergülle- sowie in Gärmaterialproben aus 28 Betrieben von 2017 bis 2019.	30
Tab. 11.	Anwendungsmuster und Rückstandssituationen für Tetracyclin und Flubendazol im Schweinemastbetrieb A03 von 2017 bis 2019.	31
Tab. 12.	Anwendungsmuster und Rückstandssituation für Tetracyclin und Flubendazol im Schweinemastbetrieb A01 von 2011 bis 2014 und von 2017 bis 2019.	32
Tab. 13.	Anwendungen und Rückstände in Schweinegülle von Doxycyclin in der Schweinemast des Betriebes A20.	32
Tab. 14.	Antibiotika- und Anthelminthika-Rückstände aus der Schweinehaltung in Gärmaterialien der hofeigenen Biogasanlage des Betriebes A12.	33
Tab. 15.	Antibiotika- und Kokzidiostatika-Rückstände in Hähnchenmistproben aus 11 Betrieben.	34
Tab. 16.	Antibiotika- und Kokzidiostatika-Rückstände in Putenmistproben aus 5 Betrieben.	35
Tab. 17.	Tierarzneimittel- und Kokzidiostatika-Rückstände in Gärmaterialien aus 5 Hähnchenmastbetrieben mit hofeigenen Biogasanlagen.	36
Tab. 18.	Antibiotika-, Anthelminthika- und Kokzidiostatika-Rückstände in Gärmaterialien eines Putenmastbetriebes mit hofeigener Biogasanlage.	36
Tab. 19.	Antibiotika- und Anthelminthika-Rückstände in 0-30 cm-Bodenproben aus 25 Betrieben der Veredelungsregionen mit Schweine-, Rinder- und Geflügelhaltung.	37
Tab. 20.	Tierarzneimittel-Einsatz und Rückstände in Ferkelgülle und Boden im Schweinemastbetrieb A19.	38
Tab. 21.	Anwendung und Rückstände von Tetracyclin in Gülle und Boden (0-30 cm) im Schweinemastbetrieb A01 von 2011 bis 2014 und 2017 bis 2019.	39
Tab. 22.	N <sub>min</sub> -Bohrstockbeprobung und Rammkernsondierung zur Ermittlung von Verlagerungstendenzen des Antibiotikums Tetracyclin und des Anthelminthikums Flubendazol auf Testplots von 3 Ackerflächen des Schweinemastbetriebes A01 am 23.01.2019.	40
Tab. 23.	Antibiotika-, Anthelminthika- und Kokzidiostatika-Rückstände in Böden von Hähnchen- und Putenmastbetrieben mit hofeigener Biogasanlage.	40
Tab. 24.	Antibiotika- und Kokzidiostatika-Rückstände in Wirtschaftsdüngern und Boden des Hähnchenmastbetriebes A25.	41
Tab. 25.	Antibiotika- und Kokzidiostatika-Rückstände in Wirtschaftsdüngern und Boden des Putenmastbetriebes A29.	42

Tab. 26.	Antibiotika-, Anthelminthika- und Kokzidiostatika-Rückstände in aufgenommenen Wirtschaftsdüngern und in Wirtschaftsdünger gedüngten Böden der Ackerbauregion.	43
Tab. 27.	Tests zur terrestrischen Ökotoxikologie: Mikrobielle Aktivität und Bodenkontakttests (Kreuzig et al., 2007b).	47
Tab. 28.	Risikoabschätzung für ionophore Kokzidiostatika in Boden (Hansen et al., 2009).	48

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.	Probensonde (2 m Länge, 0.53 mm ID) für die repräsentative Entnahme von Gülleproben aus Güllekellern (A) sowie Bypass-Sammler während der Befüllung eines Vakuumtankwagens (B) (Kreuzig et al., 2016).	17
Abb. 2.	Entnahme von Bodenproben aus dem Tiefenprofil: N <sub>min</sub> -Bohrstocksystem für 0-30, 30-60 und 60-90 cm-Bodentiefe (A) sowie Rammkernsondierung für 0-100 und 100-200 cm-Bodentiefe (B) (Zellmann, 2020).	19
Abb. 3.	Rückstandsanalytische Methoden zum Nachweis von Antibiotika-Rückständen in Gülle-, Gärrest- und Bodenproben (Zellmann, 2021).	20
Abb. 4.	Rückstandsanalytische Methoden zum Nachweis von Kokzidiostatika-Rückständen in Geflügelmist-, Gärrest- und Bodenproben (Behnen, 2020, Winterfeld, 2020, Zellmann, 2021).	22
Abb. 5.	Konzentrationen von Lasalocid in Einzelsubstanztests und Lasalocid mit Narasin/Nicarbazin in Kreuzkontaminationstests (Lasalocid +) zur aeroben Lagerung von Hühnertrockenkot (Winterfeld, 2020).	24
Abb. 6.	Konzentrationen von Lasalocid, Narasin, Nicarbazin und Monensin in Einzelsubstanz- und Kreuzkontaminationstests zur anaeroben Stoffumwandlung von Hühnertrockenkot und Maissilage in Laborfermentertests (Winterfeld, 2020).	25
Abb. 7.	Konzentrationen von Lasalocid und Narasin/Nicarbazin in Kreuzkontaminationstests zur anaeroben Lagerung von Gärresten (Winterfeld, 2020).	25
Abb. 8.	Konzentrationen von Doxycyclin in Biotransformationstests mit schwach tonigem Sand (St2) und mittel tonigem Schluff (Ut3) unter aeroben Milieubedingungen (Hornbostel, 2020).	28
Abb. 9.	Konzentrationen von Doxycyclin und Enrofloxacin in Biotransformationstests (Kreuzkontaminationstests) mit schwach tonigem Sand (St2) und mittel tonigem Schluff (Ut3) unter aeroben Milieubedingungen (Hornbostel, 2020).	29

## Abkürzungsverzeichnis

AB	Antibiotika
ACN	Acetonitril
AMG	Arzneimittelgesetz
AMO	Amoxicillin
AMV	Arzneimittel-Verordnung
APR	Apramycin
ARG	Antibiotika-Resistenzgen
BEN	Benzylpenicillin
BG	Bestimmungsgrenze
BGA	Biogasanlage
BGR	Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover
BVL	Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Berlin
C <sub>a</sub>	adsorbierter Anteil
C <sub>e</sub>	extrahierter Anteil
CEF	Cefquinom
CER	Ceftiofur
COL	Colistin
CTC	Chlortetracyclin
DEC	Decoquinat
DHS	Dehydrostreptomycin
DIC	Diclazuril
DIMDI	Deutsches Institut für Medizinische Dokumentation und Information
DOX	Doxycyclin
DT	Disappearance Time
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EFSA	European Food Safety Agency
EMA	European Medicines Agency
ENF	Enrofloxacin
ERY	Erythomycin
ESI	Electrospray Ionisation
EtAc	Ethylacetat
FEN	Fenbendazol
FLU	Flubendazol
FM	Fermentermaterial
FS	Frischsubstanz
GEN	Gentamycin
GR	Gärrest
HALO	Halofuginon
HLB	Hydrophilic/Lipophilic Balance
HM	Hähnchenmist

HTK	Hühnertrockenkot
IME	Institut für Molekularbiologie und angewandte Ökologie, Fraunhofer, Schmallenberg
ISN	Interessengemeinschaft der Schweinehalter Deutschlands
IVE	Ivermectin
JKI	Julius Kühn-Institut, Braunschweig
k.A.	keine Angabe
KBE	Kolonien bildende Einheit
K <sub>d</sub>	Boden/Wasser-Verteilungskoeffizient
KLV	Kreislandvolk
K <sub>oc</sub>	Boden/Wasser-Verteilungskoeffizient, normiert auf den organischen Kohlenstoff-Gehalt
KOK	Kokzidiostatika
LBEG	Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie, Hannover
LAS	Lasalocid
LC <sub>50</sub>	Lethal Concentration
LC/MS/MS	Flüssigchromatographie/Tandem-Massenspektrometrie
LEV	Levamisol
LUFA	Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt
LWK	Landwirtschaftskammer Niedersachsen
MAD	Maduramicin
MAF	Marbofloxacin
MAX	Maximum
MED	Median
MeOH	Methanol
MGE	mobile genetische Elemente
MIN	Minimum
ML	Niedersächsisches Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz
MON	Monensin
MRM	Multiple Reaction Monitoring
MU	Niedersächsisches Ministerium für Umwelt, Energie, Bauen und Klimaschutz
n	Anzahl
n.a.	nicht analysiert
NAR	Narasin
n.b.	nicht bestimmbar
n.d.	nicht detektiert
NER	nicht-extrahierbare Rückstände
Nds.	Niedersachsen
NEO	Neomycin
NGW	Landesverband der Niedersächsische Geflügelwirtschaft
NIC	Nicarbazin
NLWKN	Niedersächsischer Landbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz
N <sub>min</sub>	mineralischer Stickstoff
NOEC	No Observed Effect Concentration

n <sub>T</sub>	Anzahl der Tierbehandlungen
n.u.	nicht untersucht
OC	organischer Kohlenstoff
OECD	Organisation of Economic Cooperation and Development
OTC	Oxytetracyclin
PEC	Predicted Environmental Concentration
PCR	Polymerase Chain Reaction
PIP	Piperazin
PM	Putenmist
PNEC	Predicted No Effect Concentration
RG	Rindergülle
ROB	Robenidin
RQ	Risiko-Quotient
SAL	Salinomycin
SG	Schweinegülle
SDM	Sulfadimidin
SDX	Sulfadoxin
SDZ	Sulfadiazin
SIR	substratinduzierte Respiration
sMRM	scheduled Multiple Reaction Monitoring
SMX	Sulfadimethoxin
SMZ	Sulfamethoxazol
SPE	Solid Phase Extraction
St2	schwach toniger Sand
TAM	Tierarzneimittel
TC	Tetracyclin
TM	Trockenmasse
TMP	Trimethoprim
TIA	Tiamulin
TIL	Tilmicosin
TOL	Toltrazuril
TS	Trockensubstanz
TUL	Tulathromycin
TYL	Tylosin
UBA	Umweltbundesamt
Ut3	mittel toniger Schluff
VICH	International Cooperation on Harmonization of Technical Requirements for Authorization of Veterinary Medicinal Products
WD <sub>ab</sub>	Wirtschaftsdünger abgebender Betrieb
WD <sub>auf</sub>	Wirtschaftsdünger aufnehmender Betrieb
WM	Wirkstoffmenge



## 1. Zusammenfassung

In den Veredelungsregionen im Westen Niedersachsens fallen so hohe Mengen an Wirtschaftsdüngern an, dass diese unter Berücksichtigung des Boden- und Grundwasserschutzes vor Ort nicht mehr in vollem Umfang als organische Bodendünger ausgebracht werden können. Deswegen wird seit Jahren auf die Wirtschaftsdüngerverbringung innerhalb dieser Regionen sowie in die Ackerbauregionen im Osten Niedersachsens und anderer Bundesländer gesetzt. So sollen einerseits Nährstoffüberschüsse vermindert und andererseits die Vorteile der Humuszufuhr sowie die Substitution von Mineraldüngern genutzt werden. Da in den zu verbringenden Wirtschaftsdüngern infolge der Behandlung erkrankter Nutztiere Antibiotika-Rückstände auftreten können, sollte das QuWiN-Projekt durch die Erarbeitung belastbarer Daten zu einer Versachlichung der kontroversen Diskussion über die Fragen beitragen, in welchem Ausmaß Wirtschaftsdünger mit Antibiotika-Rückständen aus den Veredelungsregionen in die Ackerbauregionen verbracht werden und ob diese zu einer Belastung dortiger Böden führen können.

Im QuWiN-Projekt wirkten 32 Betriebe in den Veredelungsregionen und 10 Betriebe in der Ackerbauregion Braunschweig mit, die sich in Betriebsgröße und Diversifizierung der Produktionslinien unterschieden. Die Erhebung der Anwendungsdaten ergab, dass das breiteste Spektrum an Antibiotika mit 27 Wirkstoffen aus 11 Wirkstoffklassen in der Schweinehaltung Anwendung fand. Am häufigsten eingesetzt wurde Amoxicillin, gefolgt von Colistin und Doxycyclin. In der Rinderhaltung wurde zwar ebenfalls eine Vielzahl verschiedener Antibiotika verabreicht. Doch waren die Anwendungsmengen infolge der überwiegend durchgeführten Einzeltierbehandlungen geringer. Neben den häufiger verabreichten Antibiotika Amoxicillin, Colistin

und Tylosin wurden in der Geflügelhaltung auch ionophore und synthetische Kokzidiostatika als Futtermittelzusatzstoffe eingesetzt.

Anhand der erhobenen Anwendungsmuster wurden die Methoden für den Nachweis von 18 Antibiotika, 2 Anthelminthika und 10 Kokzidiostatika in Schweine- und Rindergülle, Hähnchen- und Putenmist sowie Gärmaterialien aus Fermentern, Nachgärern und Endlagern hofeigener oder überbetrieblicher Biogasanlagen sowie Böden optimiert, um die Proben aus Betrieben sowie Labortests rückstandsanalytisch zu untersuchen.

Von den 163 auf Antibiotika- und Anthelminthika untersuchten Schweinegülle-, Rindergülle- und Gärmaterialproben aus 28 Betrieben der Veredelungsregionen waren bezüglich des analysierten Stoffspektrums 15 % rückstandsfrei. Allerdings konnten hier Amoxicillin sowie Colistin, Ivermectin und Toltrazuril infolge schneller Abbaubarkeit bzw. eingeschränkter Nachweisbarkeit in Wirtschaftsdüngerproben nicht bestimmt werden. Von den 43 Hähnchen- und 21 Putenmistproben waren 52 % bzw. 70 % frei von Antibiotika und 5 % bzw. 19 % frei von Kokzidiostatika. In den anderen Schweine- und Rindergüllen wurden insgesamt 13 Antibiotika und 2 Anthelminthika, in Hähnchenmisten 6 Antibiotika und 6 Kokzidiostatika und in Putenmisten 5 Antibiotika und 1 Kokzidiostatikum oftmals in niedrigen Konzentrationen gefunden. In einigen Betrieben wurden anwendungsbedingt aber auch höhere Konzentrationen von 127 mg Tetracyclin und 6,34 mg Flubendazol/kg TS Schweinegülle, 160 mg Doxycyclin/kg TS Ferkelgülle, 40,9 mg Sulfadimidin/kg TS Kälbergülle, 50,7 mg Nicarbazin/kg TS Hähnchenmist und 13,0 mg Lasalocid/kg TS Putenmist bestimmt. Die noch in vorausgehenden Untersuchungen von 2011 bis 2014 ermittelten Höchstwerte bis 300 mg Tetracyclin/kg TS Schweinegülle oder 381 mg Doxycyclin/kg TS Schweinegülle wur-

den allerdings nicht erreicht. Die mit diesen Gärsubstraten in Biogasanlagen eingetragenen Rückstände ließen sich dann in Gärresten infolge von Abbau-, Festlegungs- und/oder Verdünnungsprozessen in niedrigeren Konzentrationen bestimmen, was belegt, dass Antibiotika, Anthelminthika und Kokzidiostatika durch die anaerobe Stoffumwandlung zwar abgereichert, aber nicht vollständig eliminiert werden.

Trotz der jahrelangen Ausbringung unterschiedlich belasteter Wirtschaftsdünger waren 33 % der 69 auf Antibiotika- und Anthelminthika-Rückstände untersuchten Bodenproben (0-30 cm Tiefe) aus 25 Betrieben der Veredelungsregionen rückstandsfrei. In den anderen Bodenproben wurden neben überwiegend niedrigen Rückstandskonzentrationen auch höchste Konzentrationen von Tetracyclin und Doxycyclin mit 154 bzw. 104 µg/kg TS Boden ermittelt. Allerdings wurden Höchstwerte aus früheren Untersuchungen bis über 200 µg/kg TS Boden nicht erreicht. Von den Kokzidiostatika wurde in einzelnen Proben Nicarbazin mit einer höchsten Konzentration von 13,0 µg/kg TS Boden nachgewiesen. Monensin wurde einmal detektiert. Eine Verlagerung von Rückständen in tiefere Bodenschichten wurde nicht festgestellt. Bodenproben aus der Wirtschaftsdünger aufnehmenden Ackerbauregion waren bezüglich der analysierten Antibiotika und Anthelminthika sowie Kokzidiostatika zu 90 % bzw. 89 % rückstandsfrei. In niedrigen Konzentrationen knapp oberhalb der analytischen Bestimmungsgrenzen wurden vereinzelt nur die

Antibiotika Enrofloxacin und Marbofloxacin, das Anthelminthikum Flubendazol sowie das Kokzidiostatikum Nicarbazin gefunden.

Auf der Basis der für Antibiotika, Anthelminthika und Kokzidiostatika in Böden im QuWiN-Projekt ermittelten Rückstandssituationen ist in dieser ersten Folgenabschätzung aus der Wirtschaftsdüngerverbringung gegenwärtig keine unmittelbare Beeinträchtigung der Resilienz der Böden in der untersuchten Ackerbauregion abzuleiten. Mit einem langfristigen Einsatz belasteter Wirtschaftsdünger ist allerdings auch hier mit vermehrten Einträgen von Antibiotika-Rückständen und resistenztragenden Bakterien zu rechnen. Um im Sinne des Vorsorgeprinzips die Pufferkapazität der Böden insbesondere für Antibiotika-Rückstände langfristig sicherzustellen und den Selektionsdruck auf dem Pfad Wirtschaftsdünger – Boden – Pflanze und damit die Abundanz resistenter Bakterien möglichst gering zu halten, sollten die bereits vor Jahren eingeleiteten betriebsspezifischen und tiermedizinischen Optimierungsmaßnahmen der Tierhaltungssysteme zur weitestmöglichen Verminderung des Antibiotika-Einsatzes vorangetrieben werden. Unter konsequenter Fortführung der betriebsspezifischen Erfassung von Antibiotika-Anwendungen mittels TAM-Datenbank gilt es deswegen auch, bisher nicht ausgeschöpfte Verminderungspotentiale des Antibiotika-Einsatzes zu identifizieren, ohne allerdings den Grundsatz des Tierschutzes, dass kranke Tiere medizinisch behandelt werden müssen, zu missachten.

## 2. Ausgangssituation

Eines der europäischen Zentren der konventionellen Tierhaltung befindet sich im Westen Niedersachsens. Laut des Nährstoffberichtes der Landwirtschaftskammer Niedersachsen (LWK) wurden hier im Berichtszeitraum 2018/19 2,5 Mio. Rinder (- 2,4 % zu 2017/18), 10,7 Mio. Schweine (+ 2,1 %

und 103,7 Mio. Geflügel (- 0,8 %) gehalten, was mit einem Anfall von 36,4 Mio. t Schweine- und Rindergülle sowie 8,6 Mio. t Festmist aus der Schweine-, Rinder- und Mastgeflügelhaltung sowie Hühner-trockenkot aus der Legehennenhaltung verbunden war. Von diesen 47,0 Mio. t Dung wurden 8,1 Mio. t

als Gärsubstrat in den in Niedersachsen befindlichen 1662 Biogasanlagen (+ 0,4 %) eingesetzt. Aus der anaeroben Stoffumwandlung resultierten 18,6 Mio. t Gärreste. Insgesamt ergab sich ein Dung- und Gärresteanfall von 57,5 Mio. t (- 0,9 Mio. t) (LWK, 2020). Damit fallen hier so hohe Mengen an Wirtschaftsdüngern an, dass diese unter Berücksichtigung des Boden- und Grundwasserschutzes vor Ort nicht mehr in vollem Umfang als organische Dünger ausgebracht werden können. Deswegen wird seit Jahren auf die Wirtschaftsdüngerverbringung innerhalb der Veredelungsregionen im Westen sowie in die Ackerbauregionen im Osten Niedersachsens oder anderer Bundesländer gesetzt. Einerseits können so die Nährstoffüberschüsse vermindert und andererseits die Vorteile der Humuszufuhr sowie die Substitution von Mineraldüngern genutzt werden. So stieg die gemeldete Bruttoabgabemenge von 34,5 Mio. t Frischsubstanz (FS) in 2017/18 auf 35,7 Mio. t FS in 2018/19 (LWK, 2020).

Die Wirtschaftsdüngerverbringung stand deswegen auch im Mittelpunkt des LWK-Verbundprojektes "Wirtschaftsdüngermanagement Niedersachsen" <sup>1</sup> (Beiß-Delkeskamp et al., 2020). In 3 Teilprojekten galt es, praxisgerechte Lösungen für geschlossene Nährstoffkreisläufe unter besonderer Berücksichtigung des Wasserschutzes und einer nachhaltigen Landbewirtschaftung in Wirtschaftsdünger abgebenden und aufnehmenden Regionen zu erarbeiten sowie ein Zertifizierungssystem für die Verbringung von Wirtschaftsdüngern zu erproben. Der Fokus dieser Untersuchungen lag dabei auf der Nährstoffbilanzierung für aufnehmbare Wirtschaftsdüngermengen. Wichtig waren dabei insbesondere die

Makronährelemente Stickstoff und Phosphor als limitierende Faktoren der Aufnahmekapazität für Wirtschaftsdünger hinsichtlich möglicher Nitrat-Einträge mit dem Sickerwasser ins oberflächennahe Grundwasser bzw. möglicher Phosphat-Einträge mit Oberflächen- oder Drainageabfluss in Oberflächengewässer von bereits ausreichend mit Phosphor versorgten Böden. Letzteres Szenario kann die Ausbringung von Wirtschaftsdüngern aufgrund ihrer originären Phosphorgehalte begrenzen. Ein weiteres, möglicherweise die Verbringung limitierendes Szenario wurde hier allerdings nicht berücksichtigt. So können zu verbringende Wirtschaftsdünger infolge der Antibiotika-Behandlungen erkrankter Nutztierbestände mit Rückständen belastet sein, was die Akzeptanz gegenüber dem Wirtschaftsdüngereinsatz in Ackerbauregionen einschränken könnte.

Eine diesbezüglich erste betriebsspezifische Beschreibung zu Antibiotika-Rückständen in Wirtschaftsdüngern aus Veredelungsregionen im Westen Niedersachsens wurde bereits im Rahmen des AiSG-Projektes <sup>2</sup> für Schweinemast- und Schweinezuchtbetriebe mit hofeigenen bzw. überbetrieblichen Biogasanlagen erarbeitet (Kreuzig et al., 2016). Anhand der Auswertung der Tierärztlichen Arzneimittelanwendungs- und -abgabebelege wurde so in 25 Betrieben die Anwendung von 34 Antibiotika aus 12 verschiedenen Wirkstoffklassen im Zeitraum von 2011 bis 2014 nachvollzogen. Dabei ließen sich in Schweinegülle die Antibiotika nachweisen, die vermehrt an größere Tiergruppen über Futter und Wasser verabreicht wurden. An Einzeltiere verabreichte Antibiotika konnten oftmals nicht detektiert werden (**Tab. 1**). Höchste Rückstandskonzentrationen wurden für das Tetracyclin-

---

<sup>1</sup> WDM Nds., Projektnehmer: Landwirtschaftskammer Niedersachsen (LWK; Oldenburg, Braunschweig) und Oldenburgisch-Ostfriesischer Wasserverband, Projektförderung: Niedersächsisches Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz sowie Niedersächsisches Ministerium für Umwelt, Energie und Klimaschutz, 2016-2018.

<sup>2</sup> AiSG-Projekt, Antibiotika in Schweinegülle: Entwicklung von Strategien für Güllebehandlungsverfahren zur gleichzeitigen Verminderung der Güllebelastung mit Antibiotika und Antibiotika-Resistenzgenen. Bundesanstalt für Landwirtschaft, FKZ 2810HS032, 2011-2014.

Antibiotikum Doxycyclin mit 381 mg/kg TS Schweinegülle bzw. 11,5 mg/kg TS Gärrest gefunden (Tab. 2) (Widyasari-Mehta et al., 2016a; Widyasari-Mehta, 2017). Diese Nachweise in Gärresten belegten, dass durch belastete Schweinegülle in Biogasanlagen eingetragene Antibiotika durch die anaerobe Stoffumwandlung zwar abgereichert, aber nicht vollständig eliminiert wurden, was auch

in Laborfermentationstests bestätigt werden konnte (Widyasari-Mehta, 2017).

Neben Antibiotika-Rückständen wurden in den Schweinegülle und Gärresten auch Antibiotika-Resistenzgene und mobile genetische Elemente detektiert, deren Abundanzen ebenfalls in Biogasanlagen nicht substantiell vermindert wurden (Wolters et al., 2015, 2016a).

**Tab. 1.** Antibiotika-Rückstände in Schweinegülle von 8 Schweinemast- und Schweinezuchtbetrieben mit konventionellem Gülle-Management in Niedersachsen von 2011 bis 2014 im Vergleich zu Literaturwerten (Kreuzig et al., 2016).

Anti-biotika	SDZ	SDM	SDX	SMX	TMP	CTC	DOX	OTC	TC	ENF	TYL	TIA
<b>Schweinegülle der Schweinemastbetriebe [mg/kg TS]</b>												
Median	0,7	0,6	---	---	---	26,9	20,3	6,2	152	---	---	---
MIN	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,7	11,0	n.d.	1,5	n.d.	n.d.	n.d.
MAX	0,7	0,6	n.d.	n.d.	n.d.	46,3	28,9	6,2	300	n.d.	n.d.	n.d.
n	1	1	0	0	0	7	3	1	20	0	0	0
<b>Schweinegülle der Schweinezuchtbetriebe [mg/kg TS]</b>												
Median	---	2,2	---	0,5	0,2	37,4	19,8	13,6	16,5	1,3	---	1,4
MIN	n.d.	0,8	n.d.	n.d.	n.d.	15,8	5,0	0,6	1,5	n.d.	n.d.	n.d.
MAX	n.d.	23,0	n.d.	0,5	0,2	55,1	101	211	227	1,3	n.d.	1,4
n	0	5	0	1	1	4	12	5	6	1	0	1
<b>Literaturwerte für Schweinegülle [mg/kg TS]</b>												
MIN	0,01 <sup>1</sup>	0,01 <sup>1</sup>	0,1 <sup>3</sup>	0,3 <sup>4</sup>	n.d. <sup>5</sup>	0,01 <sup>6</sup>	0,01 <sup>6</sup>	0,1 <sup>5</sup>	nd <sup>6</sup>	0,02 <sup>1</sup>	0,2 <sup>10</sup>	k.A.
MAX	35,3 <sup>2</sup>	167 <sup>2</sup>	32,7 <sup>3</sup>	26,4 <sup>4</sup>	0,3 <sup>1</sup>	764 <sup>7</sup>	59,8 <sup>4</sup>	770 <sup>8</sup>	98,2 <sup>9</sup>	2,2 <sup>10</sup>	1,9 <sup>10</sup>	k.A.

MIN: Minimum, MAX: Maximum, n: Anzahl positiver Nachweise, TS: Trockensubstanz, n.d.: nicht detektiert, k.A.: keine Angabe. SDZ: Sulfadiazin, SDM: Sulfadimidin, SDX: Sulfadoxin, SMX: Sulfadimethoxin, TMP: Trimethoprim, CTC: Chlortetracyclin, DOX: Doxycyclin, OTC: Oxytetracyclin, TC: Tetracyclin, ENF: Enrofloxacin, TYL: Tylosin, TIA: Tiamulin. Literaturzitate: <sup>1</sup>: Zhou et al. (2013a), <sup>2</sup>: Winckler et al. (2004), <sup>3</sup>: Hu et al. (2010), <sup>4</sup>: Hu et al. (2008), <sup>5</sup>: Zhou et al. (2013b), <sup>6</sup>: Qiao et al. (2012), <sup>7</sup>: Pan et al. (2011), <sup>8</sup>: Gans et al. (2010), <sup>9</sup>: Chen et al. (2012), <sup>10</sup>: Li et al. (2013).

Im sich anschließenden AiGBP-Projekt <sup>3</sup> zeigte die Untersuchung des Pfades Gülle – Boden – Pflanze in 6 Betrieben, dass die Ausbringung von Schweinegülle bzw. Gärresten zu Einträgen von Antibio-

tika-Rückständen in Böden führte (Kreuzig et al., 2017). So wurden in 0-30 cm-Bodenproben eines Betriebes, in dem über Jahre in der Schweinemast vielfach Tetracyclin verabreicht wurde, Konzentra-

<sup>3</sup> AiGBP-Projekt: Antibiotika in Gülle aus Schweinehaltungen: "Untersuchungen zum Pfad Gülle – Boden –

Pflanze". Bundesanstalt für Landwirtschaft, FKZ 2814HS001, 2014-2015.

tionen bis über 200 µg Tetracyclin/kg TS Boden gefunden. In den Ackerböden der anderen Betriebe konnten Hintergrundbelastungen mit Tetracyclin, Chlortetracyclin und Oxytetracyclin in deutlich niedrigeren Konzentrationen bis 24 µg/kg TS Boden ermittelt werden. Doxycyclin-Rückstände konnten nur in wenigen Proben nachgewiesen werden, auch wenn mit Doxycyclin belastete Gülle oder Gärreste ausgebracht wurden. In den Bodenproben wurden auch die Resistenzgene *sul1* und *tet(W)* sowie

das Integron der Klasse 1 (*int1*) nachgewiesen. Dabei führte die Ausbringung von Schweinegülle und Gärresten anfangs zu einem Anstieg der relativen Abundanzen über die Hintergrundwerte hinaus, die dann aber zum Erntezeitpunkt hin wieder abfielen (Wolters et al., 2018). Für Antibiotika-Rückstände und Resistenzgene sowie mobile genetische Elemente konnten hier weder eine Anreicherung in der Rhizosphäre noch die Pflanzenaufnahme durch Mais und Kartoffeln ermittelt werden.

**Tab. 2.** Antibiotika-Rückstände in Schweinegülle und Gärresten von 5 Schweinezuchtbetrieben mit hofeigenen Biogasanlagen in Niedersachsen von 2011-2014 im Vergleich zu Literaturwerten (Kreuzig et al., 2016).

Anti-biotika	SDZ	SDM	SDX	SMX	TMP	CTC	DOX	OTC	TC	ENF	TYL	TIA
<b>Schweinegülle der Schweinezuchtbetriebe mit Biogasanlagen [mg/kg TS]</b>												
Median	7,3	---	---	---	---	1,0	27,4	---	1,5	1,4	6,4	---
MIN	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,7	n.d.	0,7	0,8	n.d.	n.d.
MAX	7,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,0	381	n.d.	5,9	4,7	6,4	n.d.
n	1	0	0	0	0	1	16	0	4	5	1	0
<b>Literaturwerte für Schweinegülle [mg/kg TS]</b>												
MIN	0,7 <sup>1</sup>	7,0 <sup>1</sup>	---	---	0,05 <sup>1</sup>	3,5 <sup>2</sup>	n.d. <sup>2</sup>	0,1 <sup>3</sup>	1,5 <sup>3</sup>	0,02 <sup>3</sup>	---	---
MAX	1,1 <sup>2</sup>	201 <sup>2</sup>	---	---	0,48 <sup>3</sup>	36,5 <sup>2</sup>	---	770 <sup>3</sup>	6,6 <sup>2</sup>	1,4 <sup>3</sup>	---	---
<b>Gärreste der Schweinezuchtbetriebe mit Biogasanlagen [mg/kg TS]</b>												
Median	0,9	---	---	---	---	0,9	6,2	---	1,5	0,2	---	---
MIN	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,3	n.d.	0,9	0,2	n.d.	n.d.
MAX	0,9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,9	11,5	n.d.	2,1	0,3	n.d.	n.d.
n	1	0	0	0	0	1	14	0	4	2	0	0
<b>Literaturwerte für Gärreste [mg/kg TS]</b>												
MIN	1,7 <sup>2</sup>	0,3 <sup>4</sup>	k.A.	k.A.	k.A.	n.d. <sup>2</sup>	n.d. <sup>2</sup>	0,2 <sup>3</sup>	1,0 <sup>4</sup>	1,1 <sup>1</sup>	k.A.	k.A.
MAX	6,3 <sup>1</sup>	76,2 <sup>2</sup>	k.A.	k.A.	k.A.	3,7 <sup>2</sup>	k.A.	24,0 <sup>3</sup>	17,0 <sup>1</sup>	2,8 <sup>3</sup>	k.A.	k.A.

MIN: Minimum, MAX: Maximum, TS: Trockensubstanz, n.d.: nicht detektiert, k.A.: keine Angabe, n: Anzahl positiver Nachweise. SDZ: Sulfadiazin, SDM: Sulfadimidin, SDX: Sulfadoxin, SMX: Sulfadimethoxin, TMP: Trimethoprim, CTC: Chlortetracyclin, DOX: Doxycyclin, OTC: Oxytetracyclin, TC: Tetracyclin, ENF: Enrofloxacin, TYL: Tylosin, TIA: Tiamulin. Literaturzitate 1: Ratsak et al. (2013), 2: Spielmeier et al. (2014), 3: Gans et al. (2010), 4: Gans et al. (2008).

### 3. Zielsetzung

Die Akzeptanz der Wirtschaftsdüngeraufnahme in den Ackerbauregionen hängt davon ab, ob Risiken durch Einträge tierischer und pflanzlicher Schadereger sowie umweltrelevanter Mikroschadstoffe wissenschaftlich bewertet werden können. Bezüglich möglicher Mikroschadstoffeinträge stehen dabei Antibiotika-Rückstände in Wirtschaftsdüngern im Mittelpunkt der Betrachtung. Deswegen war es die Zielsetzung des QuWiN-Projektes, wissenschaftlich belastbare Daten zur Beantwortung der beiden wesentlichen Fragen:

- i. In welchem Ausmaß werden Wirtschaftsdünger mit Antibiotika-Rückständen aus den Überschussregionen in die Ackerbauregionen verbracht?
- ii. Können Antibiotika-Rückstände zu einer Belastung dortiger Böden führen?

zu erarbeiten, um so zur Versachlichung dieser geführten Diskussion beizutragen. Es galt damit im ersten Schritt, Betriebe in den Wirtschaftsdünger abgebenden und aufnehmenden Regionen mit unterschiedlichen Betriebsgrößen und Produktionslinien (Schweine-, Rinder- und Geflügelhaltung; Getreide- und Futterbau) ohne/mit betriebseigenen sowie überbetrieblichen Biogasanlagen für das Mitwirken im QuWiN-Projekt zu gewinnen.

In möglichst vielen Betrieben sollten die Antibiotika-Anwendungsmuster durch Auswertung der Tierärztlichen Arzneimittelanwendungs- und -abgabebelege bzw. der Tierarzneimittel (TAM)-Datenbank festgestellt werden. Auf dieser Basis war schließlich das in Wirtschaftsdünger- und Bodenproben zu analysierende Stoffspektrum auszuwählen.

Die im Rahmen des AiSG-Projektes für den Nachweis von Antibiotika in Wirtschaftsdüngern angewendete rückstandsanalytische Methode, die sich auf die Probenvorbereitung mit extraktiver Analytfreisetzung, chromatographischer Abtrennung co-

extrahierter Matrixbestandteile und Analytanreicherung sowie auf Flüssigchromatographie/Tandem-Massenspektrometrie (LC/MS/MS) stützte (Widyasari-Mehta, 2017), sollte um weitere Leitsubstanzen aus den Klassen der aktuell eingesetzten Antibiotika und Benzimidazol-Anthelminthika Fenbendazol und Flubendazol erweitert werden. Ferner war eine Multimethode für den Nachweis dieser Analyten in Bodenproben zu erarbeiten. Darüber hinaus galt es, für den Nachweis der in der konventionellen Geflügelhaltung regelmäßig als Futtermittelzusatzstoffe verabreichten Kokzidiostatika in Geflügelmisten, Gärresten und Bodenproben ebenfalls Multimethoden zu entwickeln.

In den einzelnen Betrieben waren Wirtschaftsdünger- und Bodenproben zu entnehmen, um diese gemäß den Methodenweiterentwicklungen unter Berücksichtigung der analytischen Qualitätssicherung zu untersuchen.

Folglich waren die erarbeiteten Daten im Sinne einer ersten Folgenabschätzung für die Wirtschaftsdüngerverbringung zu bewerten. Hier war anhand der vorgefundenen Rückstandssituationen die Frage zu beantworten, inwieweit die in den verschiedenen Produktionslinien anfallenden Wirtschaftsdünger für den Einsatz in Ackerbauregionen geeignet sind. Dabei war von besonderem Interesse, ob die Rückstandskonzentrationen bereits aus den Anwendungsmustern zuverlässig abgeschätzt werden können. Bezüglich der Bewertung der Resilienz der Böden in den Ackerbauregionen gegenüber der Ausbringung belasteter Wirtschaftsdünger war zu prüfen, inwieweit nach wiederholter Ausbringung eine Akkumulation von Antibiotika, Anthelminthika oder Kokzidiostatika auftreten kann. Neben der Heranziehung von Literaturdaten zu ökotoxikologischen Effekten von Antibiotika, Anthelminthika und Kokzidiostatika in Böden, einschließlich der Entstehung und Verbreitung von Antibiotika-Resistenzen, galt es, für ausgewählte Testsubstanzen

Labortests zur Mist- und Gärrestlagerung, anaeroben Stoffumwandlung in Laborfermentern sowie

zum Rückstandsverhalten in Böden durchzuführen.

## 4. Betriebe und Antibiotika-, Anthelminthika- sowie Kokzidiostatika-Anwendung

### 4.1 Betriebe in Veredelungs- und Ackerbauregionen in Niedersachsen

Für die Betriebsauswahl war es ursprünglich die Idee, die Verbringung von abgebenden zu aufnehmenden Betrieben direkt zu untersuchen, d.h. in den Tierhaltungsbetrieben anfallende und zu verbringende Wirtschaftsdünger sowie die Böden in den Ackerbaubetrieben unter dem Einfluss der Wirtschaftsdüngerausbringung auf Antibiotika-Rückstände zu analysieren. Während der Auswahl der Betriebe zeigte sich aber, dass die Wirtschaftsdüngerverbringung nicht bilateral, sondern durch verschiedene Vermittler multilateral innerhalb der Veredelungsregionen und in die verschiedenen Ackerbauregionen innerhalb und außerhalb Niedersachsens organisiert wurde. Somit war die betriebsspezifische Verfolgung einzelner Verbringungen nur eingeschränkt möglich. Es galt also, eine umfassende Beschreibung der Antibiotika-Rückstandssituationen für die in den Veredelungsregionen anfallenden Wirtschaftsdünger und Böden zu erarbeiten, um daraus den Einfluss der Ausbringung verbrachter Wirtschaftsdünger auf die Bodenqualität in den Ackerbauregionen abschätzen zu können. Deswegen wurde zum einen auf einige Betriebe in den Veredelungs- und Ackerbauregionen aus dem LWK-Verbundprojekt zurückgegriffen. Zum anderen wurden einige bereits im AiSG-Projekt von 2011-2014 mitwirkende Betriebe in diese Untersuchungen einbezogen. Damit bestand hier die Möglichkeit, Entwicklungen in den betriebsspezifischen Antibiotika-Anwendungen, die sich aus dem Antibiotika-Minimierungskonzept der 16. Novellierung des Arzneimittelgesetzes (AMG, 2013) ergeben sollten, einschließlich der Auswirkungen auf die Rückstandssituationen in Wirtschaftsdün-

gern und Böden nachzuverfolgen. Weitere Betriebe wurden durch den Beratungsring Aschendorf-Haselbrock e.V. (Aschendorf) und den Agro Vermittlungsdienst (Neuenhaus), die Niedersächsische Geflügelwirtschaft (Oldenburg) und das Kreislandvolk (Cloppenburg) vermittelt.

Im QuWiN-Projekt wirkten insgesamt 42 landwirtschaftliche Betriebe unterschiedlicher Betriebsgrößen und unterschiedlich diversifizierter Produktionslinien mit (**Tab. 3**). Entsprechend der mit den Landwirten vereinbarten Anonymisierung betriebsspezifischer Daten werden hier die Standorte der landwirtschaftlichen Betriebe nicht näher bezeichnet. 32 Betriebe (A01-A32) befanden sich in den Veredelungsregionen Grafschaft Bentheim, Emsland, Oldenburg, Cloppenburg und Vechta, in denen dort anfallende Wirtschaftsdünger, i.e. Schweine-, Rindergüllen, Geflügelmiste, Hühnertrockenkot und Gärreste, vor Ort schon langfristig als Bodendünger eingesetzt bzw. regional oder überregional in Ackerbauregionen verbracht wurden.

In der Ackerbauregion Braunschweig lagen 10 Betriebe (B01-B10), die Wirtschaftsdünger (Geflügelmiste, Hühnertrockenkot, Schweinegüllen, Gärreste) aus unterschiedlichen Veredelungsregionen teilweise schon längerfristig einsetzten. In Zusammenarbeit mit dem LWK-Verbundprojekt konnten im Frühjahr 2018 Abgabe und Aufnahme von Schweinegülle zwischen den Betrieben A18 und B05 sowie B09 rückstandsanalytisch begleitet werden. So wurden Schweinegülleproben aus den Tankwagen sowie Proben güllegedüngter Böden auf Antibiotika- und Anthelminthika-Rückstände untersucht. Von 3 Referenzbetrieben (C01-C03), einem

Schweinemastbetrieb mit Stall-Neubau, einem Ackerbaubetrieb in einem Wasserschutzgebiet und einer überbetrieblichen Biogasanlage, wurden weitgehend rückstandsfreie Wirtschaftsdünger- bzw.

Bodenproben für Untersuchungen zur analytischen Qualitätssicherung bzw. für Labortests zum Rückstandsverhalten von Antibiotika, Anthelminthika und Kokzidiostatika bezogen.

**Tab. 3.** Im QuWiN-Projekt mitwirkende landwirtschaftliche Betriebe unterschiedlicher Betriebsgrößen und Produktionslinien.

<b>Betriebe:</b>	Veredelungsregionen: A01-A32 Ackerbauregion: B01-B10 Referenzbetriebe: C01-C03
<b>Veredelungsregionen:</b> <b>Ackerbauregion:</b>	Emsland, Grafschaft Bentheim, Oldenburg, Vechta, Cloppenburg Braunschweig, Wolfenbüttel, Salzgitter
<b>Tierbestände:</b>	Mastschweine (600-4500), Sauen (220-750), Ferkel (900-2000) Milchkühe (120-350 + Aufzucht), Mastbullen (50-180) Hähnchen (30000-228000), Puten (7700-19600)
<b>WD-Management:</b>	WD <sub>ab</sub> / WD <sub>auf</sub> : SG, RG, HM, PM, GR
<b>Pflanzenbausysteme:</b>	Getreide, Mais, Kartoffeln; Grünland

WD: Wirtschaftsdünger, WD<sub>ab</sub>: Wirtschaftsdünger abgebender Betrieb, WD<sub>auf</sub>: Wirtschaftsdünger aufnehmender Betrieb.  
SG: Schweinegülle, RG: Rindergülle, HM: Hähnchenmist, PM: Putenmist, GR: Gärrest.

## 4.2 Antibiotika-, Anthelminthika- und Kokzidiostatika-Anwendungsmuster

Die Ermittlung der Antibiotika-, Anthelminthika- und Kokzidiostatika-Anwendungsmuster in verschiedenen Betrieben war aus 3 Gründen von besonderer Bedeutung: Zuerst konnte aus den aufgenommenen Anwendungsmustern das Spektrum der rückstandsanalytisch zu bestimmenden Wirkstoffe abgeleitet werden. Der Plausibilitätsabgleich der ermittelten Rückstandsdaten mit den Anwendungsda-

ten war eine der Maßnahmen der analytischen Qualitätssicherung. Da im Rahmen der multilateralen Wirtschaftsdüngerverbringung im Praxisbetrieb nicht jeder Wirtschaftsdünger rückstandsanalytisch untersucht werden kann, war schließlich zu prüfen, inwiefern Rückstandsdaten aus Anwendungsmustern abschätzbar sind.

### 4.2.1 Schweinehaltung

#### Analyse der Anwendungsdaten von 2017 bis 2019

Zur Ermittlung der Antibiotika-, Anthelminthika- und Kokzidiostatika-Anwendungsmuster konnten in einigen Betrieben die Tierärztlichen Arzneimittelanwendungs- und -abgabebelege eingesehen sowie

die Anzahl der Tierbehandlungen und die angewendeten Wirkstoffmengen ausgewertet werden. Für andere Betriebe konnten die Antibiotika-Anwendungen durch die entsprechende Auswertung der von

den landwirtschaftlichen Betrieben zur Verfügung gestellten Auszüge aus der TAM-Datenbank vorgenommen werden, die allerdings keine Informatio-

nen zum Einsatz von Antibiotika bei Sauen, Saugferkeln und Milchvieh sowie zum Einsatz anderer Tierarzneimittel ausweisen.

**Tab. 4.** Antibiotika-Einsatz in 17 Schweinemast- und Schweinezuchtbetrieben von 2017 bis 2019.

Wirkstoffklassen	Antibiotika	Schweinemast		Schweinezucht	
		n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM
Aminoglycoside	Apramycin	---	---	1262	0,15
	Dihydrostreptomycin	---	---	1200	0,24
	Gentamicin	---	---	741	0,16
	Neomycin	3646	4,00	10102	11,5
Amphenicole	Florfenicol	3933	5,34	4190	3,14
β-Lactame	Amoxicillin	41102	391	231454	407
	Benzylpenicillin	1779	7,35	12323	4,68
Cephalosporine	Cefquinom	112	0,04	776	0,61
	Ceftiofur	100	0,03	1370	0,08
Fluorchinolone	Enrofloxacin	1634	0,80	3617	0,84
	Marbofloxacin	3177	1,67	1324	0,16
Lincosamide	Lincomycin	3988	14,9	125	0,34
	Lincomycin/Spectinomycin *	132	0,26	157	0,17
Makrolide	Erythromycin	15	0,12	---	---
	Tildipirosin	90	0,02	---	---
	Tilmicosin	---	---	960	1,20
	Tulathromycin	118	0,04	69417	2,24
	Tylosin	6308	30,6	---	---
Pleuromutiline	Tiamulin	1267	3,00	875	0,81
Polymyxine	Colistin	3828	8,98	41733	30,2
Sulfonamide	Sulfadiazin <sup>#</sup>	---	---	1671	3,48
	Sulfadimidin <sup>#</sup>	6	0,02	13	0,02
	Sulfadoxin <sup>#</sup>	65	0,36	---	---
Tetracycline	Chlortetracyclin	2050	26,0	819	7,50
	Doxycyclin	22113	117	34737	117
	Tetracyclin	2201	50,8	1946	14,8

n<sub>T</sub>: Anzahl der Tierbehandlungen, WM: Wirkstoffmenge [kg]. \*: Aminoglycosid-Antibiotikum, #: Sulfonamide werden in Kombination mit dem Diaminopyrimidin-Antibiotikum Trimethoprim angewendet.

Die erfassten Anwendungsmuster standen im Einklang mit den Verteilungsmustern der einzelnen Wirkstoffklassen aus der DIMDI-AMV-Antibiotika-

Abgabemengenerfassung (Wallmann et al., 2019, 2020). Der Vergleich zu den im AiSG- und AiGBP-Projekt ermittelten Anwendungen spiegelte den

seither verminderten Antibiotika-Einsatz wider (Kreuzig et al. 2016, 2017).

Die Auswertungen der Antibiotikaanwendungsdaten in 17 Betrieben mit Schweinehaltung zeigten, dass insgesamt 27 Antibiotika aus 11 Wirkstoffklassen zur Anwendung kamen (**Tab. 4**). In Schweinemast- und Schweinezuchtbetrieben war Amoxicillin das mit Abstand am häufigsten eingesetzte Antibiotikum. Bezüglich Anzahl der Tierbehandlungen und Höhe der Wirkstoffmengen waren Benzylpenicillin, Colistin und Doxycyclin ebenfalls von Bedeutung. Sulfonamide mit dem als Synergisten verabreichten Diaminopyrimidin Trimethoprim wurden in geringem Umfang eingesetzt. Als Anthelminthika wurden betriebspezifisch überwiegend die Benzimidazole

Fenbendazol oder Flubendazol angewendet. Wie aus den Tierärztlichen Arzneimittelanwendungs- und -abgabebelegen ersichtlich war, wurden das Makrolid Ivermectin und das Imidazothiazol Levamisol als Anthelminthika in diesen im QuWiN-Projekt mitwirkenden Betrieben weniger häufig verabreicht. Darüber hinaus wurde in verschiedenen Schweinezuchtbetrieben das Triazin Toltrazuril als Kokzidiostatikum eingesetzt.

Die für die Schweinemast- und Schweinezuchtbetriebe A01 bis A05 für 2017 gegenübergestellten Anwendungsmuster zeigten produktionslinien- sowie betriebspezifische Unterschiede bezüglich Anzahl der Tierbehandlungen, eingesetzter Wirkstoffe und verabreichter Wirkstoffmengen (**Tab. 5**).

**Tab. 5.** Antibiotika-, Anthelminthika- und Kokzidiostatika-Anwendungen in den Schweinemast- und Schweinezuchtbetrieben A01 bis A05 in 2017.

<b>Betriebe</b>	<b>A01</b>		<b>A02</b>		<b>A03</b>		<b>A04</b>		<b>A05</b>	
n <sub>Mast</sub>	1000		1545		1100		---		1700	
n <sub>Zucht</sub>	---		---		---		650		220	
<b>Behandlungen</b>	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM
<b>Antibiotika</b>										
AMO	812	13,9	1247	15,0	206	2,2	16239	14,1	2090	0,57
APR	---	---	---	---	---	---	700	0,06	---	---
BEN	16	0,12	---	---	10	0,12	9700	0,93	---	---
CEF	3	0,003	---	---	3	0,003	---	---	---	---
CER	---	---	---	---	---	---	---	---	600	0,01
COL	---	---	---	---	---	---	1200	0,48	765	1,32
DOX	---	---	461	2,00	---	---	910	24,1	---	---
ENF	---	---	284	0,15	---	---	79	0,16	100	0,002
TC	---	---	---	---	934	27,7	---	---	---	---
TUL	---	---	---	---	---	---	10250	0,22	740	0,05
TYL	266	4,13	---	---	120	1,14	---	---	---	---

Tab. 5. Fortsetzung

Betriebe	A01		A02		A03		A04		A05	
n <sub>Mast</sub>	1000		1545		1100		---		1700	
n <sub>Zucht</sub>	---		---		---		650		220	
Behandlungen	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM
<b>Anthelminthika</b>										
FEN	---	---	4760	1,60	---	---	---	---	---	---
FLU	3065	2,25	---	---	1213	0,90	---	---	849	0,90
IVE	---	---	---	---	---	---	---	---	200	0,02
LEV	---	---	---	---	40	0,003	---	---	---	---
<b>Kokzidiostatika</b>										
TOL	---	---	---	---	---	---	15500	0,78	3150	0,11

n: Anzahl Mastschweine bzw. Sauen zuzüglich Ferkeln, n<sub>T</sub>: Tierbehandlungen, WM: Wirkstoffmenge [kg]. AMO: Amoxicillin, APR: Apramycin, BEN: Benzylpenicillin, CEF: Cefquinom, CER: Ceftiofur, COL: Colistin, DOX: Doxycyclin, ENF: Enrofloxacin, TC: Tetracyclin, TUL: Tulathromycin, TYL: Tylosin, FEN: Fenbendazol, FLU: Flubendazol, IVE: Ivermectin, LEV: Levamisol, TOL: Toltrazuril.

Während Amoxicillin in jedem Betrieb Anwendung fand, wurden Tetracyclin und Tylosin nur in Mastbetrieben, Tulathromycin dagegen nur in Zuchtbetrieben verabreicht. In den Mastbetrieben wurde die Entwurmung der Mastschweine regelmäßig mit Fenbendazol oder Flubendazol durchgeführt. Die Flubendazol-Anwendung im Betrieb A05 erfolgte ebenfalls im Mastbereich, wogegen dort Sauen mit Ivermectin behandelt wurden. In diesem Zeitfenster wurden im Betrieb A04 weder Sauen noch Ferkel entwurmt. Toltrazuril wurde ausschließlich in der Ferkelaufzucht angewendet.

Die hohe Anzahl der Tierbehandlungen mit oftmals geringeren Wirkstoffmengen ging auf Behandlungen der Ferkel in den Schweinezuchtbetrieben zu-

rück. Das zeichnete sich auch für den Betrieb A05 mit geschlossenem System ab. Dort wurde von 2017 bis 2019 das Fluorchinolon-Antibiotikum Enrofloxacin nur 12 Sauen verabreicht, die mit Ausnahme von 2017/II mit Ivermectin regelmäßig entwurmt wurden (Tab. 6). Größere Gruppen an Ferkeln wurden mit Amoxicillin und Tulathromycin behandelt. Einmalig wurden 19 Ferkel mit Flubendazol in 2018/I entwurmt, während Toltrazuril durchgehend an größere Tiergruppen gegen Kokzidiose verabreicht wurde. In diesem Zeitfenster stand der Vielzahl behandelter Ferkel die Behandlung von nur 35 Mastschweinen mit Colistin gegenüber. Die Entwurmung erfolgte auch hier mit Flubendazol.

### Veränderungen im Tierarzneimittel-Einsatz von 2011 bis 2014 gegenüber von 2017 bis 2019

Von 2011 bis 2019 wurden rückläufige Antibiotika-Abgabemengen an Tierärzte von 1706 t auf 670 t

verzeichnet (BVL, 2019, Wallmann et al., 2020). Dieser Trend konnte auch im QuWiN-Projekt durch

die Auswertung der Tierärztlichen Arzneimittelanwendungs- und -abgabebelege von bereits im AiSG- und AiGBP-Projekt mitwirkenden Betrieben nachvollzogen werden. In **Tab. 7** werden so die Tierarzneimittel-Anwendungen im Schweinemastbetrieb A01 seit 2011 gegenübergestellt. Von 2011 bis 2014 wurden immer wieder größere Tiergruppen mit Amoxicillin, Tetracyclin und Tylosin behandelt. Durch die Optimierung der Mastferkel-Einstellung, begleitet durch die Erfassung der Antibiotika-

Anwendungen mittels TAM-Datenbank, konnten ab 2017 insbesondere für Amoxicillin und Tetracyclin sehr stark rückläufige Anwendungszahlen erzielt werden. Bis auf eine Behandlung einer größeren Tiergruppe in 2018/I konnte auf den Einsatz von Tetracyclin verzichtet werden. Ähnlich wie in anderen Schweinemastbetrieben wurden auch hier die Antibiotika-Anwendungsmuster um das Fluorchinolon Enrofloxacin und das Pleuromutilin Tiamulin erweitert.

**Tab. 6.** Antibiotika-, Anthelminthika- und Kokzidiostatika-Anwendungen im Schweinezuchtbetrieb A05 mit geschlossenem System mit 220 Sauen zuzüglich Ferkeln und 1700 Mastschweinen von 2017 bis 2019.

TAM	2017/I		2017/II		2018/I		2018/II		2019/I	
	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM						
<b>Sauen</b>										
<b>Antibiotika</b>										
ENF	---	---	---	---	12	0,06	---	---	---	---
<b>Anthelminthika</b>										
IVE	200	0,20	---	---	200	0,20	---	---	---	---
<b>Ferkel</b>										
<b>Antibiotika</b>										
AMO	1190	0,33	900	0,24	750	0,23	720	0,22	490	0,20
CER	500	0,01	100	0,01	570	0,03	200	0,01	---	---
COL	730	1,20	---	---	---	---	6	0,001	---	---
ENF	60	0,001	40	0,001	50	0,001	18	0,001	---	---
TUL	300	0,02	440	0,03	390	0,02	400	0,02	400	0,02
<b>Anthelminthika</b>										
FLU	---	---	---	---	192	0,15	---	---	---	---
<b>Kokzidiostatika</b>										
TOL	1750	0,06	1400	0,05	2100	0,07	250	0,003	1250	0,05
<b>Mastschweine</b>										
<b>Antibiotika</b>										
COL	35	0,12	---	---	---	---	---	---	---	---
<b>Anthelminthika</b>										
FLU	275	0,30	574	0,60	670	0,45	724	0,60	1350	1,05

TAM: Tierarzneimittel, n<sub>T</sub>: Anzahl der Tierbehandlungen, WM: Wirkstoffmenge [kg]. I, II: 1., 2. Halbjahr. AMO: Amoxicillin, CER: Ceftiofur, COL: Colistin, ENF: Enrofloxacin, TUL: Tulathromycin, FLU: Flubendazol, IVE: Ivermectin, TOL: Toltrazuril.

**Tab. 7.** Tierarzneimittel-Anwendungen im Schweinemastbetrieb A01 mit 1000 Mastplätzen von 2011 bis 2014 und von 2017 bis 2019.

TAM	2011/I #		2011/II		2012/I		2012/II		2013/II		2014/I	
	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM
<b>Antibiotika</b>												
AMO	176	2,18	1501	17,4	965	13,1	1639	21,8	1830	15,2	997	15,2
BEN	---	---	192	0,47	110	0,65	90	0,71	10	0,12	10	0,06
CEF	---	---	---	---	---	---	20	0,005	190	0,01	30	0,01
TC	176	4,62	1501	37,0	965	27,7	1269	37,0	1155	23,1	937	32,3
TYL	---	---	248	0,60	1816	8,32	323	2,14	1311	5,30	---	---
<b>Anthelminthika</b>												
FLU	---	---	---	---	---	---	---	---	439	0,30	352	0,15
LEV	---	---	---	---	---	---	---	---	10	0,03	---	---
PIP	144	0,88	648	3,53	821	4,41	812	4,41	209	0,88	---	---
<b>Antibiotika</b>												
TAM	2017/I		2017/II		2018/I		2018/II		2019/I		2019/II	
	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM
<b>Antibiotika</b>												
AMO	668	9,58	144	4,36	537	6,53	---	---	676	6,62	16	0,04
BEN	10	0,06	6	0,06	13	0,15	12	0,09	---	---	---	---
CEF	3	0,003	---	---	3	0,003	---	---	---	---	---	---
ENF	---	---	---	---	75	0,04	---	---	---	---	---	---
TC	---	---	---	---	171	4,62	---	---	---	---	---	---
TIA	---	---	---	---	---	---	103	0,40	---	---	---	---
TYL	---	---	266	4,13	5	0,02	68	1,09	---	---	10	0,18
<b>Anthelminthika</b>												
FLU	1361	1,05	1704	1,20	1911	1,35	1841	1,35	1719	1,20	1290	0,90

TAM: Tierarzneimittel, #: nur 06/2011. n<sub>T</sub>: Anzahl der Tierbehandlungen, WM: Wirkstoffmenge [kg]. I, II: 1., 2. Halbjahr.

AMO: Amoxicillin, BEN: Benzylpenicillin, CEF: Cefquinom, ENF: Enrofloxacin, TC: Tetracyclin, TIA: Tiamulin, TYL: Tylosin, FLU: Flubendazol, LEV: Levamisol, PIP: Piperazin.

Im Gegensatz zu dem in diesem Schweinemastbetrieb bezüglich des Antibiotika-Einsatzes aufgezeigten Verminderungspotenzials nahmen die Anthelminthika-Anwendungen deutlich zu. Wurde für die Entwurmung kleinerer Tiergruppen von 2011 bis 2013 noch überwiegend die heterocyclische Verbindung Piperazin eingesetzt, ergänzt in 2013/II durch das Imidazothiazol Levamisol, konzentrierte

sich die Entwurmung der Tierbestände danach auf die regelmäßige Verabreichung des Benzimidazol-Anthelminthikums Flubendazol.

In den letzten Jahren abnehmende Tetracyclin- und zunehmende Flubendazol-Anwendungen konnten auch im Schweinemastbetrieb A03 mit 1100 Mastplätzen ermittelt werden. Neben diesen Tendenzen konnten im Schweinemastbetrieb A02 mit 1545

Mastplätzen seit 2011 auch veränderte Anwendungsmuster festgestellt werden. Für damalige Behandlungen wurden noch vielfach Chlortetracyclin und Flubendazol eingesetzt, während mittlerweile Amoxicillin, Doxycyclin sowie Fenbendazol verabreicht wurden.

Im Schweinezuchtbetrieb A06 mit Stallplätzen für 475 Sauen und 2000 Ferkel ergaben sich andere Anwendungsmuster bei ebenfalls tendenziell sinkenden Zahlen der Tierbehandlungen. So wurden

für die Behandlungen der Ferkel überwiegend Amoxicillin, Doxycyclin, Tulathromycin sowie Toltrazuril eingesetzt. Zur Behandlung der Sauen wurden seit 2012 bei einer naturgemäß niedrigeren Anzahl an Tierbehandlungen weitgehend die gleichen Antibiotika verabreicht. Auch hier nahmen die verabreichten Wirkstoffmengen tendenziell ab. Seit 2017 wurde für die regelmäßig durchgeführte Entwurmung der Sauen das Makrolid-Anthelminthikum Ivermectin angewendet.

#### 4.2.2 Rinderhaltung

In der Rinderhaltung wurden weitgehend übereinstimmende Antibiotika-Anwendungsmuster wie in der Schweinehaltung festgestellt. In **Tab. 8** sind exemplarisch die Tierarzneimittel-Anwendungen des Betriebes A21 gelistet. In der Haltung von Mastbulen und Milchkühen überwiegt allerdings die Einzel-

tierbehandlung, so dass die verabreichten Wirkstoffmengen gering sind. Bei den Kälbern erfolgten die Behandlungen für Einzeltiere oder kleinere Gruppen. In einem der Betriebe mit Kälberaufzucht wurde die Anwendung von Sulfadimidin als gegen Kokzidiose verschriebenes Tierarzneimittel erfasst.

**Tab. 8.** Tierarzneimittel-Anwendungen in der Rinderhaltung des Betriebes A21 mit 300 Kälbern bzw. Bullen von 2017-2019.

TAM	2017/I		2017/II		2018/I		2018/II		2019/I	
	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM
<b>Kälber</b>										
<b>Antibiotika</b>										
AMO	---	---	4	0,01	---	---	1	0,02	8	0,05
COL	31	0,12	---	---	---	---	---	---	---	---
DOX	---	---	30	0,35	62	0,70	96	0,65	---	---
ENF	4	0,01	7	0,03	---	---	---	---	---	---
FLO	---	---	---	---	14	0,09	15	0,06	16	0,06
MAF	---	---	---	---	4	0,02	---	---	---	---
NEO	---	---	---	---	---	---	48	0,50	---	---
SDZ	31	0,75	---	---	---	---	---	---	---	---
TC	61	1,85	---	---	30	0,92	---	---	---	---
TIL	3	0,004	61	0,60	30	0,20	132	0,96	---	---
TUL	70	0,02	60	0,01	65	0,02	90	0,03	67	0,02
<b>Anthelminthika</b>										
IVE	60	0,003	---	---	---	---	98	0,003	---	---

Tab. 8. Fortsetzung.

TAM	2017/I		2017/II		2018/I		2018/II		2019/I	
	n <sub>T</sub>	WM								
<b>Bullen</b>										
<b>Antibiotika</b>										
AMO	---	---	2	0,03	---	---	5	0,06	2	0,03
BEN	2	0,06	1	0,03	2	0,06	---	---	1	0,03
CER	---	---	---	---	1	0,01	---	---	---	---
ENF	1	0,01	---	---	---	---	---	---	---	---
FLO	---	---	---	---	---	---	1	0,03	---	---
OTC	---	---	---	---	1	0,02	---	---	---	---
TYL	---	---	---	---	1	0,02	---	---	---	---

TAM: Tierarzneimittel, n<sub>T</sub>: Anzahl der Tierbehandlungen, WM: Wirkstoffmenge [kg]. I, II: 1., 2. Halbjahr. AMO: Amoxicillin, BEN: Benzylpenicillin, CER: Ceftiofur, COL: Colistin, DOX: Doxycyclin, ENF: Enrofloxacin, FLO: Florfenicol, MAF: Marbofloxacin, NEO: Neomycin, SDZ: Sulfadiazin/Trimethoprim, TC: Tetracyclin, OTC: Oxytetracyclin, TIL: Tilmicosin, TUL: Tula-thromycin, IVE: Ivermectin.

#### 4.2.3 Geflügelhaltung

In der Geflügelhaltung wurden im Krankheitsfall grundsätzlich größere Tiergruppen oder ganze Bestände mit Antibiotika über das Futtermittel oder das Tränkwasser therapiert. In der Hähnchenmast waren die am häufigsten angewandten Antibiotika Amoxicillin, Colistin, Tylosin und die synergistisch wirkenden und simultan verabreichten Antibiotika Sulfamethoxazol und Trimethoprim sowie Lincomycin und Spectinomycin.

Zur Bekämpfung der in der konventionellen Geflügelhaltung auftretenden Kokzidiose (*Eimeria* spp.), eine durch intrazellulär-parasitische Eukaryoten verursachte Darmerkrankung, werden Kokzidiostatika oftmals prophylaktisch als Futtermittelzusatzstoffe verabreicht. Dieser Einsatz wird gemäß der Verordnung (EG) 1831/2003 über Zusatzstoffe in der Tierernährung geregelt (EU, 2003). Bei dieser Stoffklasse wird zwischen ionophoren und synthetischen Kokzidiostatika unterschieden. Die ionophoren Polyether Lasalocid, Maduramicin, Monensin,

Narasin, Salinomycin werden aus mehreren Stämmen der *Streptomyces* spp. und *Actinomadura* spp. fermentiert und zeigen eine kokzidiozide und antibakterielle Wirkung. Die Synthetika mit ausschließlich kokzidiozider Wirkung gehören verschiedenen Wirkstoffklassen an: Diclazuril (Benzolacetonitril bzw. Triazinon), Decoquinat (Chinolon), Halofuginon (Quinazolinon), Nicarbazin (equimolarer Komplex aus 4,4'-Dinitrocarbanilid und 4,6-Dimethyl-2-hydroxypyrimidin), Robenidin (Guanidin).

In der Hähnchenmast werden unterschiedliche Kokzidiostatika in unterschiedlichen Anteilen den Futtersorten, i.e. Starter-, Mast I- und Mast II-Futter, durch die Futtermittelhersteller zugemischt. Zur Wirkungssteigerung werden auch teilweise Narasin/Nicarbazin-Mischungen eingesetzt (EFSA, 2010). Endmastfutter ist dagegen zur Vermeidung von Rückständen im Geflügel zum Zeitpunkt der Schlachtung frei von Kokzidiostatika. Um Resistenzbildungen beim einzelligen Parasiten der Gat-

tion *Eimeria* zu minimieren, werden die ionophoren und synthetischen Kokzidiostatika innerhalb eines Mastdurchganges in "Shuttle-Programmen" oder zwischen den Mastdurchgängen in "Rotationsprogrammen" unterschiedlich kombiniert. Zwischenzeitlich kann auch die Impfung der Küken mit einem Kokzidiose-Lebendimpfstoff erfolgen, wodurch schließlich die Wirksamkeit von Kokzidiostatika wieder erhöht wird (Peek und Landman, 2011). Ein Beispiel zu Kokzidiostatika- und Antibiotika-Anwendungen in der Hähnchenmast gibt **Tab. 9**. In Kombination mit Nicarbazin und Narasin/Nicarbazin wurde in anderen Mastdurchgängen Monensin

durch Salinomycin-Natrium (70 mg/kg Futtermittel) oder Nicarbazin und Narasin/Nicarbazin durch De-coquinat (40 mg/kg Futtermittel) substituiert. Zwischenzeitlich erfolgte als Alternative zur Kokzidiostatika-Anwendung die Impfung der Küken mit Paracox®5 gegen *Eimeria acervulina*, *E. maxima*, *E. miti* und *E. tenella*. In diesem Zeitfenster wurden auch die Antibiotika Lincomycin/Spectinomycin, Sulfamethoxazol/Trimethoprim und Colistin angewendet, während in anderen Durchgängen die Antibiotika Amoxicillin, Enrofloxacin und Tylosin sowie das Kokzidiostatikum Amprolium mit dem Tränkwasser verabreicht wurden.

**Tab. 9.** Kokzidiostatika- und Antibiotika-Anwendungen in der Hähnchenmast des Betriebes A02.

Futtermiteinsatz		Futtersorte	Menge [kg]	Kokzidiostatika	Wirkstoff [mg/kg]
14.12.2018	27.12.2018	Starter	10080	Nicarbazin	125
28.12.2018	09.01.2019	Mast I	41720	Narasin/Nicarbazin	50/50
10.10.2019	21.01.2019	Mast II	38960	Monensin-Natrium	110
22.01.2019	25.01.2019	Endmast	13300	---	---
26.01.2019	31.01.2019	Endmast	13000	---	---

Antibiotikum	n <sub>T</sub>	Menge [L; kg]	Verabreichung	Antibiotika-Behandlung	
Lincomycin/Spectinomycin	33500	1,5	oral	16.12.2018	18.12.2018
Sulfamethoxazol/Trimethoprim	32600	15,0	oral	17.01.2019	18.01.2019
Colistin	24500	5,0	oral	26.01.2019	27.01.2019

Einstellung der Eintagsküken: 14.12.2018, Rasse: ROW, Anzahl: 33600. n<sub>T</sub>: Anzahl der Tierbehandlungen.

In Betrieben mit Putenmast wurde die Kokzidiose überwiegend durch das dem Futtermittel zugesetzte Ionophor Lasalocid kontrolliert. Diese Behandlung wurde in verschiedenen Mastdurchgängen verschiedener Betriebe durch die Verabreichung von Sulfadimidin oder Toltrazuril unterstützt. In der Mast von Putenhähnen fand auch das syn-

thetische Kokzidiostatikum Halofuginon als Futtermittelzusatzstoff Anwendung. Für die Behandlung von Clostridieninfektionen wurde Benzylpenicillin eingesetzt. Gegen andere bakterielle Infektionen wurden Amoxicillin, Colistin, Doxycyclin, Enrofloxacin, Florfenicol, Neomycin und Tylosin verabreicht.

## 5. Probenahmestrategien, Rückstandsanalytik, Labortests

### 5.1 Probenahme in Wirtschaftsdünger abgebenden und aufnehmenden Betrieben

#### 5.1.1 Wirtschaftsdüngerproben

Für die Entnahme der flüssigen und festen Wirtschaftsdünger aus unterschiedlichen Lagern kamen verschiedene Probenahmetechniken zur Anwendung. So erfolgte die Entnahme von Schweine- und Rindergülleproben aus Güllekellern mit einer Probensonde (Hoeksma et al., 1995), die 3-4 Mal in die Vorgrube der Güllekeller eingeführt wurde, um so 8 L-Proben in Eimern zu sammeln. Unter Rühren dieser Proben wurden 400 mL-Aliquote entnommen und in Polyethylenflaschen überführt.

Vor der Probenahme wurde die Gülle in den Kellern der Betriebe, in denen hierdurch keine zu starken Emissionen in die Ställe verursacht wurden, aufgerührt. In den anderen Betrieben wurde entsprechend der betriebsspezifischen Ausbringungspraxis auf das Aufrühren verzichtet. Bei der Überführung von Gülle in Vakuumtankwagen wurde auch ein Bypass-Sammler eingesetzt (**Abb. 1**). Bei Tankwagen wurde der Rücklauf beprobt.



**Abb. 1.** Probensonde (2 m Länge, 0,53 mm ID) für die repräsentative Entnahme von Gülleproben aus Güllekellern (A) sowie Bypass-Sammler während der Befüllung eines Vakuumtankwagens (B) (Kreuzig et al., 2016).

Die Qualität der verschiedenen Probenahmetechniken bezüglich Repräsentativität und Reproduzierbarkeit wurde bereits in Untersuchungen im AiSG-Projekt sichergestellt (Kreuzig et al., 2016, Widysari-Mehta et al., 2016a). Hier führten die Entnahmen von Schweinegülleproben aus Güllekeller und Güllesilo eines Schweinemastbetriebes mit der Probensonde im Vergleich zum Bypass-Sammler während des Abpumpens mit dem Vakuumtankwa-

gen zu einem übereinstimmenden Nachweis von Tetracyclin-Rückständen in der Schweinegülle. Diese Ergebnisse ließen sich im QuWiN-Projekt durch Probenahmen aus dem Güllekeller des Schweinemastbetriebes A19 mit Probensonde gegenüber der korrespondierenden Beprobung eines Tankwagens aus dem Rücklauf bestätigen. Die Rückstände an Tetracyclin, Doxycyclin und Marbofloxacin betragen übereinstimmend 0,26/0,26,

0,81/0,97 bzw. 0,30/0,30 mg/kg TS Schweinegülle. Die Entnahme von Proben aus Güllesilos bzw. Fermentern, Nachgärern und Endlagern von Biogasanlagen erfolgte durch die Systemauslassventile. Die verschiedenen Probenmatrizes wurden wiederum in Eimern gesammelt und schließlich aliquotiert. Die Probenflaschen wurden in Kühlboxen zum Laboratorium transportiert und dort bis zur Analyse bei -20 °C gelagert.

Festmiste aus der Geflügelhaltung wurden aus ortsfesten Lagern in den Betrieben oder aus Zwischenlagern in Biogasanlagen bzw. an Feldrändern beprobt. An verschiedenen Stellen der Ablagerungen wurden mehrere größere Proben entnommen, aus denen homogenisierte Mischproben hergestellt wurden. Daraus gezogene Teilproben wurden schließlich in Polyethylenbeutel abgefüllt, in Kühlboxen zum Laboratorium transportiert und dort bis zur Analyse bei -20 °C gelagert. Die repräsentative Probenahme war ferner dadurch sichergestellt, dass in den Ställen jeweils größere Tiergruppen

oder ganze Geflügelbestände mit Antibiotika bzw. Kokzidiostatika behandelt wurden. Somit kann von einer gleichmäßigen Rückstandsverteilung in der Einstreu der Ställe ausgegangen werden. Die vollständige Ausräumung der Ställe nach Ausstallung des Geflügels und Einbringung der Festmiste in die Lager führte zu einer weiteren Homogenisierung dieser Materialien.

Insgesamt wurden in den landwirtschaftlichen Betrieben 306 Wirtschaftsdüngerproben entnommen: 120 Schweinegülle- und 28 Rindergülleproben, 67 Gärmaterialien aus Fermentern, Nachgärern bzw. Endlagern sowie 68 Hähnchenmist- und 23 Putenmistproben. Da zum Rückstandsverhalten von Kokzidiostatika bei der Geflügelmistlagerung sowie der anaeroben Stoffumwandlung in Biogasanlagen nur wenig bekannt war, wurden Labortests zur aeroben Geflügelmistlagerung, Laborfermentationstests sowie Labortests zur anaeroben Lagerung von Gärresten durchgeführt (s. 5.3.1), in denen weitere 138 Proben anfielen (Winterfeld, 2020).

## 5.1.2 Bodenproben

Für die Entnahme von Bodenproben wurde in den Betrieben auf je einer ausgewählten Ackerfläche ein Testplot von 20 m x 20 m eingerichtet, aus dem 16 Einzelproben mit einem Handbohrer in 0-30 cm Tiefe gezogen und zu Mischproben vereinigt wurden. In Ergänzung hierzu wurden in dem Schweinemastbetrieb A01, aus dem bereits Informationen zu den Antibiotika-Anwendungen sowie zu den Rückstandssituationen in Gülle und Boden aus AiSG- und AiGBP-Projekt vorlagen, auch Bodenproben auf der bereits untersuchten Ackerfläche und 2 zusätzlichen Ackerflächen im Bodenprofil bis 90 cm Tiefe entnommen, um auch die Verlagerung von Antibiotika-Rückständen in tiefere Bodenschichten betrachten zu können. So wurde auch auf Testplots anderer Betriebe vorgegangen, wenn die Antibiotika- und Anthelminthika-Anwendungs-

muster sowie die rückstandsanalytischen Untersuchungen der 0-30 cm-Bodenschichten entsprechende Hinweise gaben.

Für diese Probenentnahme aus 0-30, 30-60 und 60-90 cm-Bodenschichten wurde ein dreiteiliges N<sub>min</sub>-Bohrstocksystem eingesetzt, mit dem von den Testplots jeweils 8 Einzelproben im Bodenprofil entnommen und tiefendifferenziert zu Mischproben vereinigt wurden. Mit dem Einsatz dieses Bohrstocksystems können Verschleppungen von Oberbodenmaterial in tiefere Bodenschichten weitestgehend ausgeschlossen werden (NLKWN, 2012), was auch in Untersuchungen zur Verlagerung von Sulfonamid-Antibiotika und Benzimidazol-Anthelminthika in güllegedüngtem Schluffboden bestätigt werden konnte. Trotz höherer Sulfonamid- und Benzimidazol-Rückstände in den 0-15 cm-Boden

schichten waren die tieferen Schichten rückstands-frei (Kreuzig und Höltge, 2005, Kreuzig et al., 2007a, b).

Auf den Testplots der 3 Ackerflächen des Schweine-mastbetriebes A01, in dem bis 2015 regelmäßig mit Tetracyclin belastete Schweinegülle als Boden-dünger ausgebracht wurde und Hinweise auf eine Tetracyclin-Verlagerung in tiefere Bodenschichten vorlagen, wurden zusammen mit der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (Hannover) Rammkernsondierungen zur Entnahme von Bohr-kernen aus 0-100 und 100-200 cm Tiefe im Januar

2019 durchgeführt. Je Testplot erfolgten jeweils 5 Bohrungen. Auf 2 Ackerflächen konnten auch Was-serproben aus dem oberflächennahen Grundwas-serleiter, der dort in 100-150 cm Tiefe ansteht, ent-nommen werden. Zur Probenvorbereitung wurden die Kunststoffhülsen der entnommenen Bohrkerne aufgeschnitten und oberflächlich anhaftender Bo-den entfernt, um so Verschleppungen von belaste-tem Bodenmaterial aus dem Oberboden sicher auszuschließen (**Abb. 2**). Schließlich wurden aus den Bohrkernen horizontdifferenzierte Bodenpro-ben entnommen.



**Abb. 2.** Entnahme von Bodenproben aus dem Tiefenprofil:  $N_{\min}$ -Bohrstocksystem für 0-30, 30-60 und 60-90 cm-Bodentiefe (A) sowie Rammkernsondierung für 0-100 und 100-200 cm-Bodentiefe (B) (Zellmann, 2020).

Diese Rammkernsondierungen wurden von einer weiteren Probenahme mit dem  $N_{\min}$ -Bohrstocksystem begleitet, da während der Probenahme im Ok-tober 2018 bei der Entnahme von Bodenproben im Tiefenprofil aufgefallen war, dass bei der Einfüh-rung der Bohrstöcke ausgetrocknetes humoses, sandiges Oberbodenmaterial in die Bohrlöcher rie-selte. Bei dieser erneuten Probennahme wurden deswegen die einzelnen aus dem Boden herausge-zogenen Bohrstöcke von oberflächlich anhaften-dem Boden befreit. Außerdem wurden die obersten und untersten 1-2 cm der Bodenproben verworfen, um auch für diese Probenahmetechnik Verschlep-pungen von belastetem Oberbodenmaterial sicher zu vermeiden.

Mittels Handbohrer und  $N_{\min}$ -Bohrstocksystem wur-den insgesamt 206 Bodenproben entnommen. Die Einzelproben wurden zu Mischproben vereinigt, Ali-quote in Polyethylenbeutel abgefüllt, in Kühlboxen zum Laboratorium transportiert und bis zur Analyse bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert. Aus den Rammkernsondierun-gen ergaben sich weitere 67 Boden- und 7 Grund-wasserproben. Da für eine Risikoabschätzung über die in Realproben bestimmten Rückstandskonzen-trationen hinaus auch das Rückstandsverhalten von Antibiotika in Böden entscheidend war, wurden zur Untersuchung von Sorption und Biotransforma-tion in Böden Labortests für ausgewählte Antibioti-ka durchgeführt (s. 5.3.2). In diesen Tests fielen zu-sätzlich 332 Bodenproben an (Hornbostel, 2020).

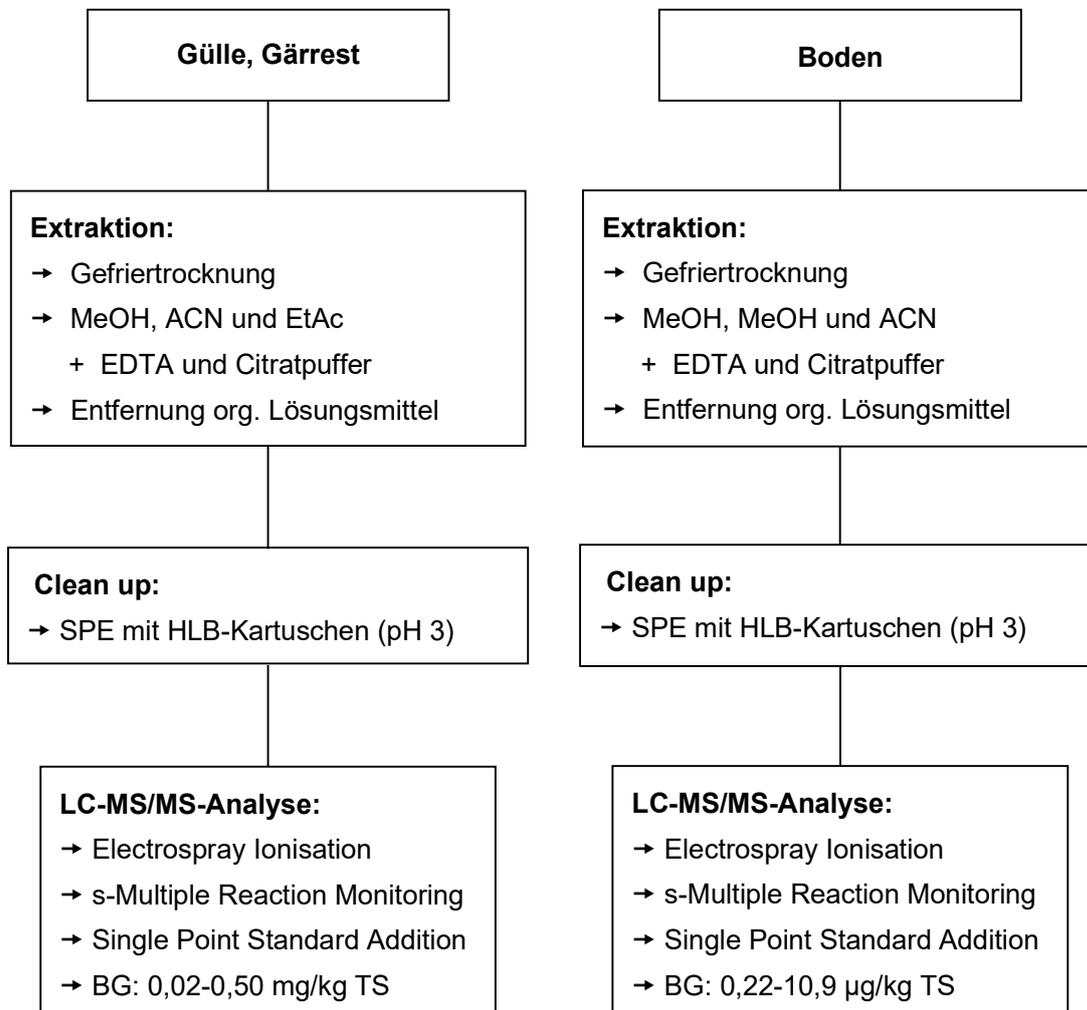
## 5.2 Rückstandsanalytische Untersuchungen

### 5.2.1 Antibiotika- und Anthelminthika-Analytik

Die im QuWiN-Projekt durchzuführenden rückstandsanalytischen Untersuchungen für Wirtschaftsdünger- und Bodenproben bauten auf den Methodenentwicklungen im AiSG- und AiGBP-Projekt auf (Widyasari-Mehta, 2017, Kreuzig et al., 2017). Mit diesen Methoden konnten Rückstände von 16 Antibiotika in Schweinegülle- und Gärrestproben nachgewiesen werden. Die Bodenanalytik

fokussierte sich auf den Nachweis von Tetracyclin-Antibiotika.

Die Optimierung dieser beiden Multimethoden konzentrierte sich auf die Erweiterung des zu analysierenden Stoffspektrums und die Vereinfachung der einzelnen Probenaufarbeitungsschritte, um den Probendurchsatz von 8 Proben in 3 Tagen auf 12 Proben in 2 Tagen zu steigern (**Abb. 3**).



MeOH: Methanol, ACN: Acetonitril, EtAc: Ethylacetat, EDTA: Ethylendiamintetraessigsäure, SPE: Festphasenextraktion, HLB: hydrophilic/lipophilic balance, LC-MS/MS: Flüssigchromatographie/Tandem-Massenspektrometrie, BG: Bestimmungsgrenze, TS: Trockensubstanz.

**Abb. 3.** Rückstandsanalytische Methoden zum Nachweis von Antibiotika- und Anthelminthika-Rückständen in Gülle-, Gärrest- und Bodenproben (Zellmann, 2021).

So waren 18 Antibiotika (Amoxicillin, Ceftiofur, Enrofloxacin, Marbofloxacin, Sulfadiazin, Sulfadimidin, Sulfadoxin, Sulfadimethoxin, Sulfamethoxazol, Trimethoprim, Tetracyclin, Chlortetracyclin, Oxytetracyclin, Doxycyclin, Lincomycin, Tulathromycin, Tiamulin, Tylosin) und 2 Anthelminthika (Fenbendazol, Flubendazol) mit Bestimmungsgrenzen von 0,02-0,50 mg/kg TS Wirtschaftsdünger und 0,22-10,9 µg/kg TS Boden bestimmbar (EC, 2002, Zellmann, 2021). Mit diesem Stoffspektrum wurden die hauptsächlich in den am QuWiN-Projekt mitwirkenden Betrieben angewendeten Antibiotika (18/31) und Anthelminthika (2/5) in Wirtschaftsdüngern erfasst. Colistin, Ivermectin und Toltrazuril konnten allerdings aufgrund messtechnisch sehr unterschiedlicher Anforderungen dieser Substanzen an die Analysemethoden (z.B. Sorptionseigenschaften, Chromatographiebedingungen, Messempfindlichkeiten) nicht in diese Multimethode integriert werden.

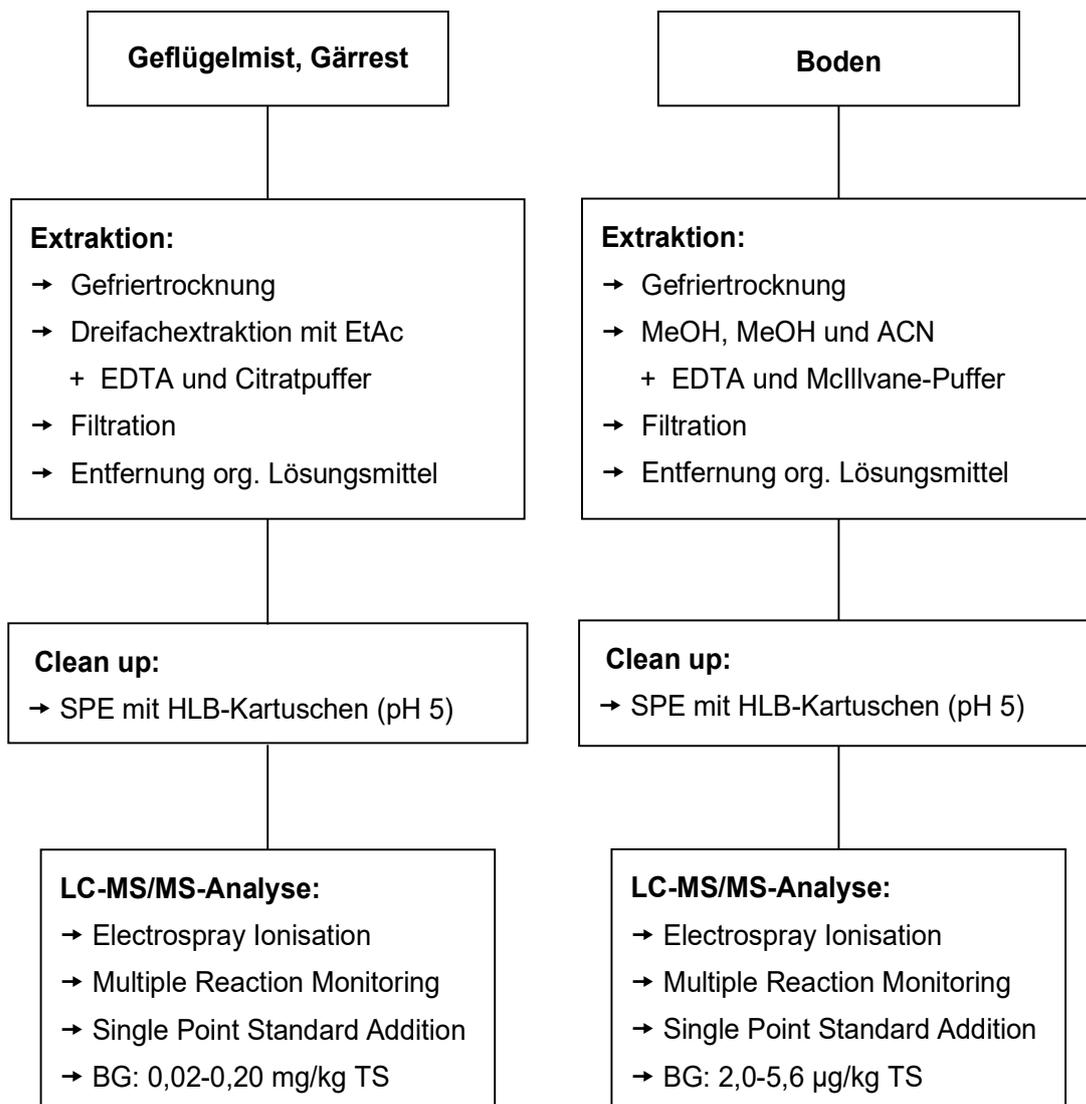
Als eine Maßnahme der analytischen Qualitätssicherung wurde die Effizienz der sequentiellen Extraktion der Gülleproben überprüft. Hierzu wurde eine mit mehreren Antibiotika und dem Anthelminthikum Fenbendazol belastete Gülleprobe einer dreimaligen sequentiellen Extraktion unterzogen. Diese Tests wiesen eine für Tetracyclin und Doxy-

cyclin sowie insbesondere für Marbofloxacin eine beträchtliche Affinität zur Festphase der Gülleprobe aus, die auch schon in Labortests zum Rückstandsverhalten von Doxycyclin aufgefallen war (Kreuzig et al., 2016, Widyasari-Mehta, 2017). So konnten in den zweiten bzw. dritten Extraktionen noch beträchtliche Anteile dieser 3 Analyten freigesetzt werden. Damit werden die in den Wirtschaftsdüngern gefundenen Rückstandssituationen für diese Antibiotika eher unterschätzt. Fenbendazol wurde dagegen bereits überwiegend in der ersten Extraktion aus der Güllematrix herausgelöst. Auch in der Bodenanalytik wurde die Extraktionseffizienz mit Dreifachextraktionen für eine ausgewählte Bodenprobe überprüft. Es zeigte sich wiederum, dass die Effizienz der einfachen sequentiellen Extraktion infolge der hohen Affinität der Analyten zur Bodenmatrix limitiert ist. Deswegen schlugen Loeffler et al. (2020) auch ein Flüssig/Fest-Extraktionsverfahren unter höherem Druck und höherer Temperatur vor, um diese Matrixaffinitäten durch eine gesteigerte Extraktionseffizienz zu überwinden. Hierbei bleibt dann aber die begrenzte Temperaturstabilität der Tetracyclin-Antibiotika zu berücksichtigen (Loftin et al., 2008, Spielmeyer et al., 2020).

## 5.2.2 Kokzidiostatika-Analytik

Zum Nachweis von Kokzidiostatika in Geflügelmist wurden anfangs Analysemethoden nach Bak et al. (2013), Sun et al. (2013) sowie Kim und Carlson (2007) herangezogen, die sich allerdings aus Gründen der analytischen Qualitätssicherung als ungeeignet erwiesen. Aufgrund der deutlich unterschiedlichen physiko-chemischen Eigenschaften der Kokzidiostatika führte die Methodenentwicklung so zu neuen Analyseverfahren (**Abb. 4**) (Behnen, 2020, Winterfeld, 2020, Zellmann, 2021), mit denen die ionophoren Kokzidiostatika Lasalocid, Monen-

sin, Maduramicin, Narasin, Nigericin, Salinomycin sowie die synthetischen Kokzidiostatika Diclazuril, Halofuginon, Nicarbazin, Robenidin mit Bestimmungsgrenzen von 0,02-0,20 mg/kg TS Wirtschaftsdünger bzw. 2,0-5,6 µg/kg TS Boden bestimmbar waren. Durch diese methodischen Unterschiede verdoppelte sich der Arbeitsaufwand für die auf Antibiotika-, Anthelminthika- und Kokzidiostatika-Rückstände zu untersuchenden Wirtschaftsdünger- und Bodenproben.



MeOH: Methanol, ACN: Acetonitril, EtAc: Ethylacetat, EDTA: Ethylendiamintetraessigsäure, SPE: Festphasenextraktion, HLB: hydrophilic/lipophilic balance, LC-MS/MS: Flüssigchromatographie/Tandem-Massenspektrometrie, BG: Bestimmungsgrenze, TS: Trockensubstanz.

**Abb. 4.** Rückstandsanalytische Methoden zum Nachweis von Kokzidiostatika-Rückständen in Geflügelmist-, Gärrest- und Bodenproben (Behnen, 2020, Winterfeld, 2020, Zellmann, 2021).

### 5.3 Labortests zum Rückstandsverhalten ausgewählter Testsubstanzen

#### 5.3.1 Lagerungs- und Fermentationstests mit Kokzidiostatika

Bereits im AiSG-Projekt erwies es sich als äußerst zweckmäßig, Daten aus Laborexperimenten zum Rückstandsverhalten von Antibiotika zur Bewertung der in Wirtschaftsdüngern aus Praxisbetrieben vorgefundenen Rückstandssituationen heranzuziehen.

So konnte die Persistenz des Tetracyclin-Antibiotikums Doxycyclin während der 180-tägigen Simulationstests zur anaeroben Lagerung von Schweinegülle und Gärresten belegt werden (Widyasari-Mehta et al., 2016b). In Laborfermentationstests

konnte ferner gezeigt werden, dass die anaerobe Stoffumwandlung weder unter mesophilen noch unter thermophilen Bedingungen zu einer vollständigen Elimination von Doxycyclin führte (Widyasari-Mehta, 2017). Auch die mittlerweile häufiger praktizierten Behandlungsverfahren der Gülleseparation und Gärresttrocknung stellten keine effizienten Eliminationstechniken dar. Darüber hinaus konnte mit den in Experimenten zur Gärresttrocknung durchgeführten Mehrfachextraktionen der zu analysierenden Probenmaterialien bewiesen werden, dass ermittelte Konzentrationsabnahmen eher auf die

### Labortests zur aeroben Mistlagerung

Für diese Simulationstests wurde Hühnertrockenkot des Referenzbetriebes C03 als rückstandsfreie Testmatrix eingesetzt, da die Anwendung von Kokzidiostatika in der Legehennenhaltung zur Vermeidung der Akkumulation von Rückständen im Eigelb nicht zulässig ist. In Anlehnung an die OECD-Richtlinien 304a und 307 (1981b, 2002) sowie das Referenzgülle-Konzept (Kreuzig, 2010, Kreuzig et al., 2007c, 2010a, b) wurden jeweils 50 g dieser Testmatrix in Laborbatchsysteme eingebracht, mit Lasalocid bzw. Lasalocid und Narasin/Nicarbazin dotiert (je 10 mg/kg TS) und für 0, 7, 14, 28, 56 Tage bei  $20 \pm 1^\circ \text{C}$  im Dunkeln inkubiert. Zur Aufrechterhaltung aerober Milieubedingungen wurden die Testsysteme alle 3-4 Tage belüftet. Mit Ende der Inkubationsintervalle wurden die Hühnertrockenkotproben dann rückstandsanalytisch untersucht.

### Labortests zur anaeroben Stoffumwandlung

In Anlehnung an die Richtlinien VDI 4630 (2006) und DIN 368414-8 (1985) wurde die anaerobe Stoffumwandlung in Biogasanlagen in Laborfermentertestsystemen simuliert. Als Gärsubstrate wurden Hühnertrockenkot bzw. Putenmist, Mais-

Festlegung in der Feststoffmatrix als auf den Abbau von Doxycyclin zurückzuführen waren.

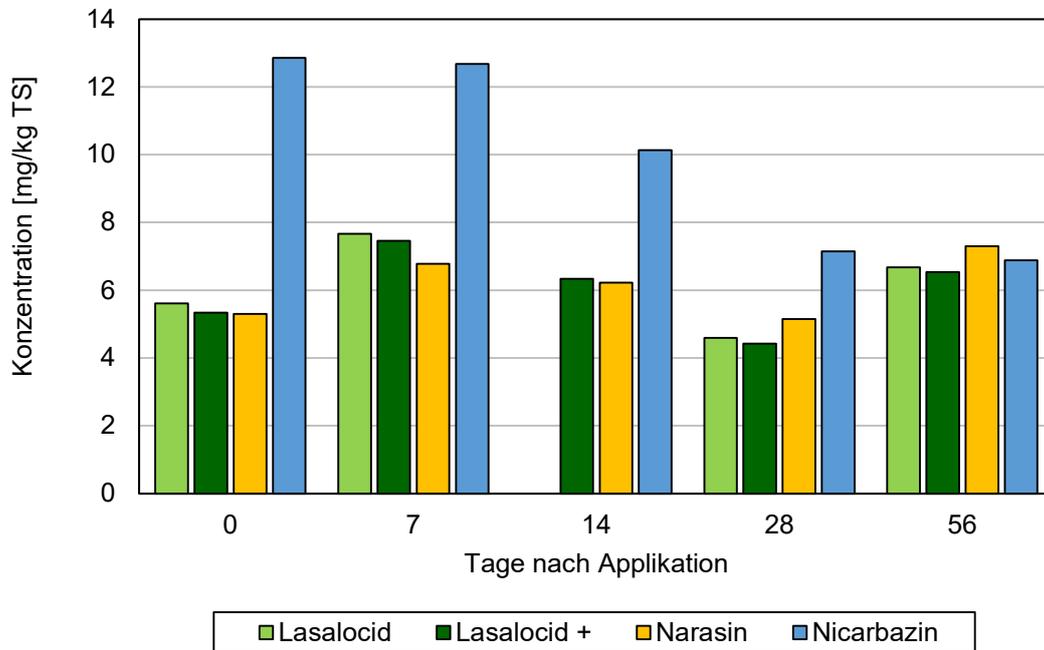
Im Gegensatz zu Antibiotika stehen in der Geflügelhaltung als Futtermittelzusatzstoffe verabreichte Kokzidiostatika weniger im Fokus umweltanalytischer Untersuchungen. Deswegen wurden mit Lasalocid und Narasin/Nicarbazin sowie Monensin, die häufig in der Putenmast bzw. in der Hähnchenmast eingesetzt werden, Labortests zur aeroben Mistlagerung, anaeroben Stoffumwandlung und anaerober Gärrestlagerung durchgeführt (Winterfeld, 2020).

Die Testergebnisse zeigten, dass eine 56-tägige Lagerung von Hühnertrockenkot unter aeroben Milieubedingungen zu keiner vollständigen Elimination der Testsubstanzen führte (**Abb. 5**). Für die Biotransformation von Lasalocid war es dabei unabhängig, ob die Einzelsubstanz oder die Kreuzkontamination mit Narasin/Nicarbazin getestet wurde. So variierten die Lasalocid-Konzentrationen zwischen 4,42 und 7,67 mg/kg TS. Ähnlich verhielt sich Narasin (5,15 bis 7,30 mg/kg TS). Auffällig war für beide Kokzidiostatika, dass es gleich nach der Dotierung von 10 mg/kg TS zu einer substantiellen Konzentrationsabnahme kam, die auf eine schnelle Festlegung beider Substanzen im Hühnertrockenkot schließen ließ. Für Nicarbazin dagegen fielen die Konzentrationen bis zum 28. Tag der Inkubation ab, blieben danach aber unverändert.

silage und Fermentermaterial der Biogasanlage des Referenzbetriebes C03 als Inokulum eingesetzt. Die Testsubstanzen Lasalocid, Monensin und Narasin/Nicarbazin wurden einzeln oder gemischt in einer Konzentration von 10 mg/kg TS in diese

Laborbatchsysteme eingebracht (Winterfeld, 2020). In weiteren Testserien wurde auch der Einfluss der Kreuzkontamination mit in der Geflügelhaltung häufiger eingesetzten Antibiotika Enrofloxacin, Sulfadimidin, Sulfamethoxazol und Trimethoprim (1-5 mg/

kg TS) untersucht. Nach 35-tägiger Inkubation unter mesophilen Bedingungen bei 40 °C im Dunkeln wurden die Gärreste rückstandsanalytisch untersucht.



**Abb. 5.** Konzentrationen von Lasalocid in Einzelsubstanztests und Lasalocid mit Narasin/Nicarbazin in Kreuzkontaminationstests (Lasalocid +) zur aeroben Lagerung von Hühnertrockenkot (Winterfeld, 2020).

Gegenüber der aeroben Geflügelmistlagerung stellte die in Laborfermentationstests simulierte anaerobe Stoffumwandlung von mit diesen Kokzidiostatika dotierten Hühnertrockenkot- und Maissilageproben die effizientere Eliminationstechnik dar. So sanken die Anfangskonzentrationen von Lasalocid in den Einzelsubstanz- und Kreuzkontaminationstests um 69 % bzw. 55 % (Winterfeld, 2020) (**Abb. 6**). Noch stärker nahmen die Konzentrationen von Narasin und Nicarbazin bis in den Bereich der analytischen Bestimmungsgrenze ab. Monensin verhielt sich da-

gegen persistenter. Die Konzentrationsabnahmen betragen nur 32 % bzw. 27 %. Diese Ergebnisse für Monensin stehen damit im Einklang zu den Untersuchungen von Varel et al. (2012), die in Laborfermentationstests mit Kälbermist unter thermophilen Bedingungen bei 55 °C für Monensin eine Konzentrationsabnahme von 27 % feststellten. Aus den Kreuzkontaminationstests mit Kokzidiostatika und Antibiotika konnten keine Querempfindlichkeiten auf deren Rückstandsverhalten festgestellt werden.

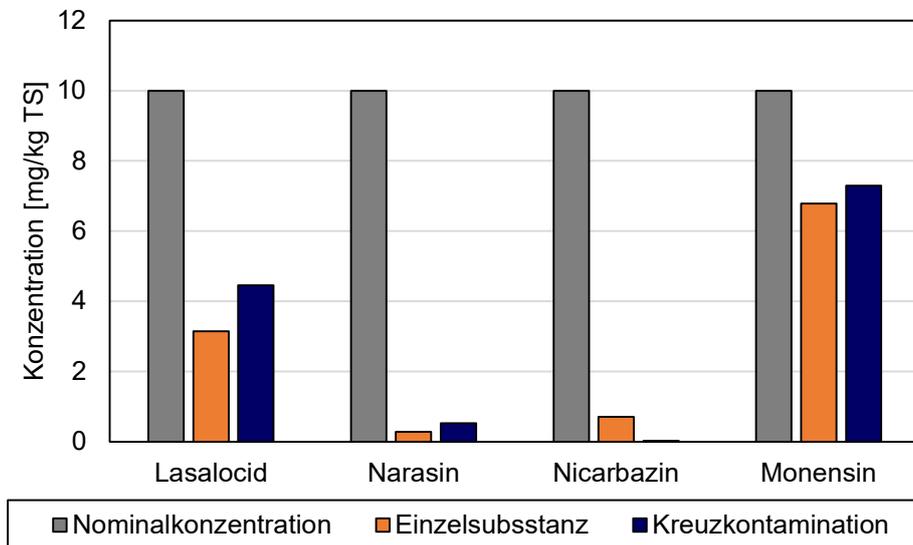
### Labortests zur anaeroben Gärrestlagerung

Die Versuchsdurchführung erfolgte analog zu den Labortests zur aeroben Lagerung von Geflügelmis-

ten, nur dass die Laborbatchsysteme zur Aufrechterhaltung anaerober Milieubedingungen alle 3-4

Tage mit Stickstoff gespült wurden. In Kreuzkontaminationstests wurden die Testsubstanzen Lasalocid und Narasin/Nicarbazin Gärrestproben aus der Biogasanlage des Referenzbetriebes C03 in einer

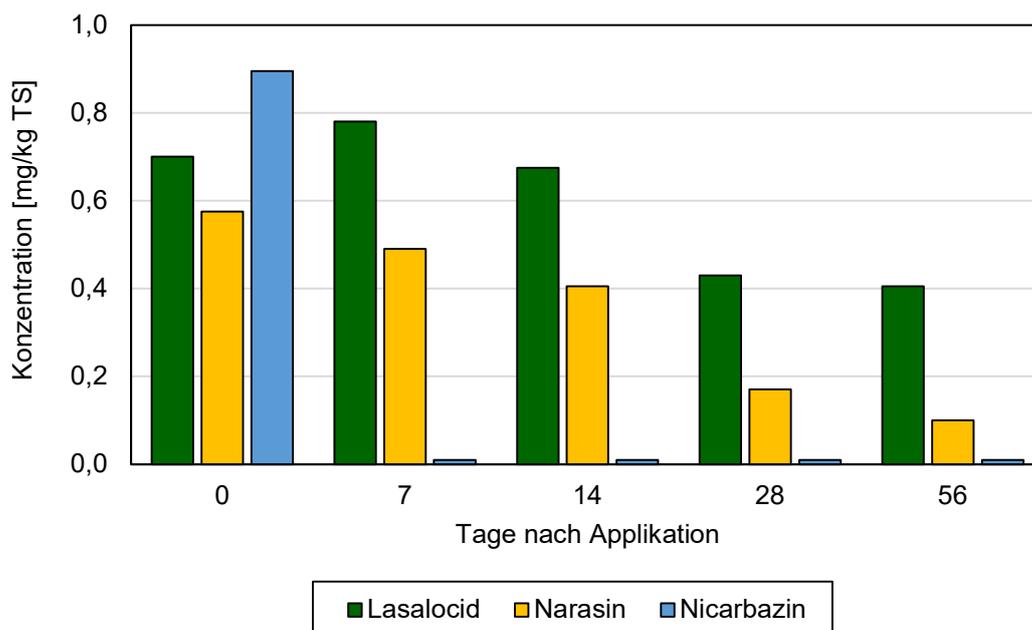
Konzentration von jeweils 1 mg/kg TS zugegeben. Nach 56-tägiger Inkubation bei  $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  im Dunkeln wurden die Proben dann rückstandsanalytisch untersucht.



**Abb. 6.** Konzentrationen von Lasalocid, Narasin, Nicarbazin und Monensin in Einzelsubstanz- und Kreuzkontaminationstests zur anaeroben Stoffumwandlung von Hühnertrockenkot und Maissilage in Laborfermentern (Winterfeld, 2020).

Die der anaeroben Stoffumwandlung in Biogasanlagen nachgeschaltete anaerobe Gärrestlagerung kann in Abhängigkeit von der Lagerungszeit zu weiteren Konzentrationsabnahmen von Antibiotika-

Rückständen beitragen (Widyasari-Mehta et al., 2016b). In den Kreuzkontaminationstests wurden so auch für die 3 Kokzidiostatika Konzentrationsabnahmen festgestellt (**Abb. 7**).



**Abb. 7.** Konzentrationen von Lasalocid und Narasin/Nicarbazin in Kreuzkontaminationstests zur anaeroben Lagerung von Gärresten (Winterfeld, 2020).

Lasalocid erwies sich dennoch wiederum als weitgehend persistent. So sank die Konzentration in der Tag 0-Probe von 0,70 mg/kg TS auf nur 0,41 mg/kg TS in der Tag 56-Probe. Bereits die Differenz zwischen der Nominalkonzentration der Dotierung von 1,0 mg/kg TS zur Konzentration in der Tag 0-Probe deutete dabei eher auf eine Festlegung in der Feststoffmatrix der Gärreste als auf Abbau von Lasalocid hin. Eine hohe Matrixaffinität wurde auch in Batch-Equilibrium-Tests für die Ermittlung von Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten in verschiedenen Böden gefunden (Sassman und Lee, 2007). Dort errechneten sich für Lasalocid  $K_{OC}$ -Werte von 732-15700 L/kg, die für Monensin nur 125-5700 L/kg betragen. Während für Nicarbazin bereits innerhalb von 7 Tagen eine Konzentrati-

onsabnahme von 90 % festgestellt wurde, nahm die Narasin-Konzentration innerhalb der 56-tägigen Inkubation von 0,58 mg/kg TS kontinuierlich auf 0,10 mg/kg TS ab.

Aus den Ergebnissen dieser Labortests zur aeroben Geflügelmistlagerung, anaeroben Stoffumwandlung und anaeroben Gärrestlagerung lässt sich ableiten, dass jedes dieser Behandlungsverfahren zu einer Konzentrationsabnahme der am häufigsten in der Puten- und Hähnchenmast verabreichten Kokzidiostatika Lasalocid bzw. Narasin/Nicarbazin beiträgt, wodurch die Zweckmäßigkeit der Nutzung von Geflügelmisten als Gärsubstrate in Biogasanlagen zur Abreicherung von Antibiotika- und Kokzidiostatika-Rückständen unterstrichen wurde.

### 5.3.2 Sorptions- und Biotransformationstests in Böden mit Antibiotika

Das Rückstandsverhalten von Antibiotika in Böden wird durch Sorption und Biotransformation bestimmt. Bei der Sorption treten zwischen Antibiotika und anorganischen sowie organischen Bodenmaterialien elektrostatische Wechselwirkungen, wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen, van der Waals-Kräfte, Ladungstransfer, Kationenaustausch, auf. Zur Ermittlung des Sorptionsverhaltens von Testsubstanzen werden so wie im Zulassungsverfahren der Europäischen Arzneimittelagentur (EMA) gemäß der OECD-Richtlinie 106 (1981a, 2000) Batch-Equilibrium-Tests durchgeführt (VICH, 2003). Aus den ermittelten Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten ( $K_d$ -Werte) bzw. aus den auf die organische Bodensubstanz normierten  $K_{OC}$ -Werten werden Mobilitätstendenzen der Testsubstanzen in Böden abgeschätzt.  $K_d < 5$  bzw.  $K_{OC} < 500$  L/kg weisen dabei "Potential Leachers" aus (Fichter und Holden, 1992, Hollis, 1991).

Die Biotransformation in Böden kann zum einen zum Abbau von Antibiotika mit der Bildung von Abbauprodukten oder/und der Mineralisation mit Frei-

setzung von Kohlendioxid und Wasser führen. Zum anderen können Ausgangsverbindungen und Abbauprodukte in Abhängigkeit von der mikrobiellen Aktivität der Böden auch in der Bodenmatrix als physikalisch eingeschlossene oder chemisch gebundene nicht-extrahierbare Rückstände (NER) festgelegt werden (Schäffer et al., 2018). Um die Prozesse der Mineralisation und der Bildung nicht-extrahierbarer Rückstände experimentell erfassen zu können, werden Biotransformationstests gemäß den OECD-Richtlinien 304a bzw. 307 (1981b, 2002) bevorzugt unter Einsatz der Testsubstanzen als  $^{14}C$ -markierte Radiotracer durchgeführt. Aus diesen Tests können dann Persistenzkriterien abgeleitet werden:  $DT_{50} > 120$  Tage, Mineralisation  $< 5$  %,  $NER > 70$  % in 100 Tagen unter Laborbedingungen (BBA, 1998, EC, 2006). Die  $DT_{50}$ -Werte beschreiben dabei die Konzentrationsabnahme (Disappearance Time) der applizierten Testsubstanzen, die allerdings durch Abbau und Festlegung in der Bodenmatrix bedingt sein kann.

## Sorptionstests

In den Veredelungs- und Ackerbauregionen sind unterschiedliche Bodentypen (Niedermoore, Hochmoore, Podsole, Braunerden, Parabraunerden) und damit auch unterschiedliche Bodenarten vorzufinden. Deswegen wurden die Sorptionstests mit Proben eines schwach tonigen Sandes (St2: 87 % Sand, 7 % Schluff, 6 % Ton, 2,6 % organischer Kohlenstoff,  $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ : 4,4; Betrieb A08) bzw. eines mittel tonigen Schluffes (Ut3: 15 % Sand, 79 % Schluff, 6 % Ton, 1,1 % organischer Kohlenstoff,  $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ : 6,6; Betrieb B08) durchgeführt, um für ausgewählte Antibiotika der Tetracyclin-, Fluorchinolon-, Sulfonamid- und Lincosamid-Antibiotika Mobilitätstendenzen gezielt für diese Böden abschätzen zu können. In Anlehnung an die OECD-Richtlinie 106 (1981a, 2000) wurden 5 g luftgetrocknete Bodenproben mit den Standardlösungen der Testsubstanzen dotiert und mit 20 mL 0,01 m Calciumchlorid-Lösung einer 24 h-Schüttelextraktion unterzogen (Hornbostel, 2020). Nach Probenvorbereitung wurden die Analysenlösungen mittels LC/MS/MS analysiert. Die ermittelten Konzentrationswerte gingen schließlich in die Berechnung der Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten ein:

$$K_d = \frac{C_a}{C_e} \quad K_{OC} = \frac{K_d}{OC} \cdot 100$$

mit  $C_a$ : Konzentration der adsorbierten Testsubstanz,  $C_e$ : Konzentration der extrahierten Testsubstanz, OC: organischer Kohlenstoff-Gehalt.

Anhand der ermittelten Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten lässt sich eine Zweiteilung in die immobilen Tetracyclin- und Fluorchinolon-Antibiotika mit  $K_{OC} > 4000$  L/kg und die mobileren Sulfonamid- und Lincomycin-Antibiotika mit  $K_{OC} < 500$  L/kg vornehmen. Für letztere ist mit einer Verlagerung im Bodenprofil und schließlich mit möglichen Einträgen in Grundwasserleiter zu rechnen. So wurden

auch die früher häufig in der Tierhaltung angewendeten Sulfonamide Sulfadiazin und Sulfadimidin bereits im oberflächennahen Grundwasser unter Standorten mit hoher Viehbesatzdichte in Niedersachsen in Konzentrationen bis 10 bzw. 6 ng/L Grundwasser nachgewiesen (Hannappel et al., 2014, 2017), da die hier anstehenden Sandböden auch die geringere Sorptivität gegenüber diesen Antibiotika zeigen.

Bezüglich der Interpretation von Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten ist allerdings zu berücksichtigen, dass diese in artifiziellen Labortests ermittelt werden. Infolge des Einsatzes gestörter Bodenproben in den Batch-Equilibrium-Tests können zwar Mobilitätstendenzen für in der Bodenlösung gelöster und via Matrixfluss verlagerbarer Antibiotika abgeschätzt werden. Ein partikelassoziierter Transport sorbierter Antibiotika via Makroporenfluss in präferentiellen Fließwegen (Schrumpfungsrissen, Regenwurmgingen) oder Co-Sorption und Co-Transport wenig wasserlöslicher Antibiotika durch gelöste organische Substanzen, wie z.B. Fulvosäuren, bleibt so allerdings unberücksichtigt. Das Testdesign nach OECD-Richtlinie 106 (1981a, 2000) sieht die Dotierung der zu untersuchenden Bodenproben mit Standardlösungen der Testsubstanzen vor. Da Antibiotika-Rückstände allerdings nur mit belasteten Wirtschaftsdüngern appliziert werden, wäre es infolge möglicher Einflüsse der Wirtschaftsdünger auf die Mobilität von Antibiotika in Böden wichtig, diesen Eintragspfad auch in den Labortests nachzuvollziehen. So stiegen für Sulfadiazin in Sand- und Schluffböden die nach Standard-Applikation ermittelten  $K_d$ -Werte von  $1.9 \pm 0.3$  bzw.  $2.1 \pm 0.3$  L/kg auf  $126 \pm 12$  bzw.  $14 \pm 1$  L/kg nach Testgülle-Applikation an (Kreuzig et al., 2007b). Im Schluffboden konnte weder eine relevante Verlagerung in tiefere Schichten in Laborlysimetertests mit ungestörten Bodenmonolithen (30 cm Länge, 15 cm ID) noch in einer Freilandstudie

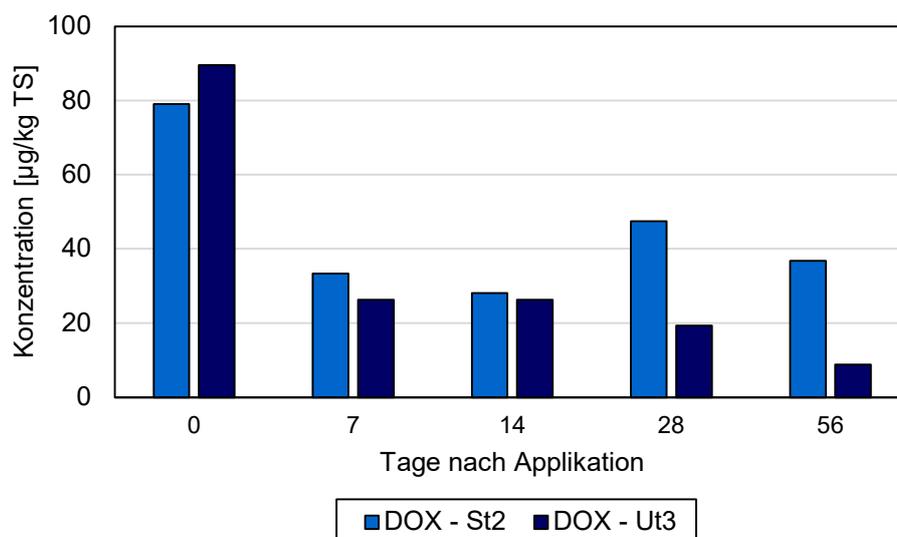
infolge der raschen Bildung nicht-extrahierbarer Rückstände in güllegedüngten Böden festgestellt werden, die auch in Biotransformationstests belegt

werden konnte (Kreuzig und Höltge, 2005, Kreuzig et al., 2007b; Förster et al., 2009).

## Biotransformationstests

Im AiSG-Projekt wurde zum ersten Mal die häufige Verabreichung des Tetracyclin-Antibiotikums Doxycyclin in der Schweinehaltung verfolgt, aus der Rückstände von bis zu 381 mg/kg TS Schweinegülle bzw. 11,5 mg/kg TS Gärrest resultierten (Widya-sari-Mehta et al., 2016a). Mit der Ausbringung belasteter Wirtschaftsdünger ging allerdings nur der Nachweis von Doxycyclin-Rückständen in Böden verschiedener Ackerstandorte von  $< 20 \mu\text{g/kg TS}$  einher, während für Tetracyclin unter ähnlichen Randbedingungen Rückstandskonzentrationen bis  $> 200 \mu\text{g/kg TS}$  Boden gefunden wurden (Kreuzig et al., 2017). Deswegen war es von besonderem Interesse, die Biotransformation von Doxycyclin in schwach tonigem Sand (St2) und mittel tonigem Schluff (Ut3) in Labortests zu untersuchen. Diese Biotransformationstests wurden in Anlehnung an die OECD-Richtlinien 304a und 307 (1981 b, 2002) durchgeführt. Da Doxycyclin nicht als  $^{14}\text{C}$ -

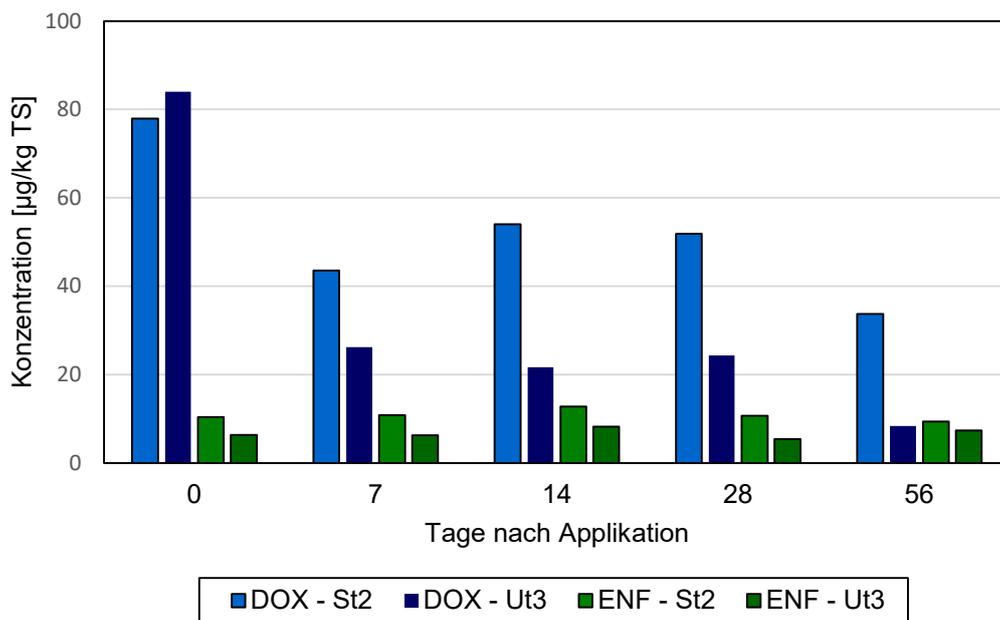
markierter Radiotracer verfügbar war, wurden auch diese Tests rückstandsanalytisch begleitet. Um fehlerträchtige Aliquotierungsschritte der Probenmaterialien zu verhindern, wurden diese Versuchsansätze entsprechend der durch die LC/MS/MS-Analytik vorgegebenen Randbedingungen miniaturisiert (Hornbostel, 2020). So wurden 5 g mikrobiell aktive Bodenproben in 20 mL-Teströhrchen eingefüllt, auf ca. 40 % der maximalen Wasserkapazität durch Zugabe von Wasser eingestellt und mit Doxycyclin sowie Doxycyclin und Enrofloxacin zum Test auf Einflüsse einer Kreuzkontamination als Standardlösungen mit  $100 \mu\text{g/kg}$  Boden dotiert. Die Inkubation erfolgte bei  $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  im Dunkeln für 0, 7, 14, 28, 56 Tage. Die Laborbatchsysteme wurden zur Aufrechterhaltung aerober Milieubedingungen alle 3-4 Tage belüftet. Mit Ende der Inkubationsintervalle wurden die Bodenproben dann rückstandsanalytisch untersucht.



**Abb. 8.** Konzentrationen von Doxycyclin (DOX) in Biotransformationstests mit schwach tonigem Sand (St2) und mittel tonigem Schluff (Ut3) unter aeroben Milieubedingungen (Hornbostel, 2020).

In den Einzelsubstanz-Testserien sanken die Doxycyclin-Konzentrationen insgesamt, doch reichte die 56-tägige Inkubation nicht aus, dieses Tetracyclin-Antibiotikum vollständig durch Biotransformation zu eliminieren (**Abb. 8**). Es war ferner auffällig, dass diese Konzentrationsabnahme schneller im Schluffboden als im Sandboden verlief. Da in beiden Bodenarten ähnliche Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten ermittelt wurden, konnten diese Ergebnis-

se nicht unmittelbar auf Unterschiede im Sorptionsverhalten zurückgeführt werden. Die in sauren Sandböden gegenüber Schluffböden oftmals geringere mikrobielle Aktivität könnte dagegen für die verlangsamte Biotransformation ursächlich gewesen sein. In den Kreuzkontaminationstests zeigte sich, dass das Rückstandsverhalten von Doxycyclin nicht durch Enrofloxacin beeinflusst wurde (**Abb. 9**).



**Abb. 9.** Konzentrationen von Doxycyclin (DOX) und Enrofloxacin (ENF) in Biotransformationstests mit schwach tonigem Sand (St2) und mittel tonigem Schluff (Ut3) unter aeroben Milieubedingungen (Hornbostel, 2020).

Enrofloxacin selbst war in den Bodenproben aller Inkubationsintervalle in auffällig niedrigen Konzentrationen nachweisbar. Aus diesen Ergebnissen ließ sich auf die hohe Persistenz dieses Fluorchinolon-Antibiotikums schließen, die sich auch bereits in Labortests zur anaeroben Lagerung von Schweinegülle und Gärresten sowie in Laborfermentationstests abzeichnete (Kreuzig et al., 2016). Unter

Berücksichtigung der insgesamt niedrigen, aber konstant bleibenden Rückstandskonzentrationen und der in den Sand- und Schluffböden ermittelten Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten schien die Festlegung in der Bodenmatrix der beiden untersuchten Böden der wesentliche konzentrationsbestimmende Prozess zu sein.

## 6. Rückstandssituationen in Wirtschaftsdüngern und Böden

### 6.1 Antibiotika-, Anthelminthika- und Kokzidiostatika-Rückstände in Wirtschaftsdüngern

#### 6.1.1 Antibiotika- und Anthelminthika-Rückstände in Schweine- und Rindergülle sowie in Gärmaterialien

Wie sich bereits im Vergleich der aktuellen mit den im AiSG- und AiGBP-Projekt erfassten Anwendungsmustern abzeichnete, spiegelte sich der verminderte Antibiotika-Einsatz auch in den aktuellen Rückstandssituationen der untersuchten Schweinegülle-, Rindergülle- und Gärmaterialproben wider. Bezüglich des analysierten Antibiotika- und Anthel-

minthika- Spektrums waren 15 % der analysierten Proben rückstandsfrei. Häufiger konnten noch bis zu 2 Wirkstoffe/Probe (42 %), seltener 6-7 Wirkstoffe/Probe (9 %) nachgewiesen werden. Die insgesamt für 13 Antibiotika und 2 Anthelminthika in diesen Wirtschaftsdüngern ermittelten Rückstandskonzentrationen werden in **Tab. 10** wiedergegeben.

**Tab. 10.** Antibiotika- und Anthelminthika-Rückstände in 163 Schweine- und Rindergülle- sowie Gärmaterialproben aus 28 Betrieben von 2017 bis 2019.

TAM	TC	CTC	OTC	DOX	SDZ	SDM	SDX	TMP
<b>P</b>	60	18	7	52	4	7	5	1
<b>MED</b>	0,83	1,22	0,29	3,30	0,25	1,85	0,08	0,02
<b>MIN</b>	0,10	0,13	0,11	0,22	0,10	0,15	0,02	0,02
<b>MAX</b>	127	16,5	1,07	163	0,43	40,9	0,72	0,02
<b>BG</b>	0,10	0,10	0,10	0,20	0,10	0,10	0,02	0,02

TAM	ENF	MAF	LIN	TIA	TUL	FEN	FLU
<b>P</b>	36	11	48	12	7	52	11
<b>MED</b>	0,14	0,35	0,48	0,06	0,23	0,47	2,79
<b>MIN</b>	0,05	0,11	0,02	0,02	0,21	0,02	0,30
<b>MAX</b>	3,44	2,65	2,42	17,9	0,46	8,64	6,34
<b>BG</b>	0,05	0,10	0,02	0,02	0,20	0,02	0,02

Konzentration: mg/kg TS Wirtschaftsdünger, TS: Trockensubstanz, P: Häufigkeit [%], MAX: Maximum, MED: Median. BG: Bestimmungsgrenze. TAM: Tierarzneimittel, TC: Tetracyclin, CTC: Chlortetracyclin, OTC: Oxytetracyclin, DOX: Doxycyclin, SDZ: Sulfadiazin, SDM: Sulfadimidin, SDX: Sulfadoxin, TMP: Trimethoprim, ENF: Enrofloxacin, MAF: Marbofloxacin, LIN: Lincomycin, TIA: Tiamulin, TUL: Tulathromycin, FEN: Fenbendazol, FLU: Flubendazol.

Die Antibiotika Tetracyclin, Doxycyclin und Lincomycin sowie das Anthelminthikum Fenbendazol wurden am häufigsten nachgewiesen. Mit eher nie-

drigen mittleren Rückstandskonzentrationen gingen aber auch Konzentrationen bis 127 mg Tetracyclin/kg TS und 163 mg Doxycyclin/kg TS Schweine-

gülle einher, die auf intensivere Behandlungsmaßnahmen in einzelnen Betrieben zurückgeführt werden konnten. Die noch im AiSG-Projekt festgestellten Höchstwerte von 300 mg Tetracyclin/kg TS und 381 mg Doxycyclin/kg TS Schweinegülle wurden nicht erreicht.

Die höchsten Tetracyclin- und Flubendazol-Konzentrationen korrespondierten mit den Anwen-

dungsmustern im Schweinemastbetrieb A03 (**Tab. 11**). So führten die Tetracyclin-Behandlungen in 2017/I zu Rückständen bis 127 mg/kg TS Schweinegülle. Aus den folgenden Anwendungen resultierten Rückstände bis 115 mg/kg TS Schweinegülle, die danach deutlich sanken. Die Entwurmung mit Flubendazol führte zu Rückständen von bis zu 6,34 mg/kg TS Schweinegülle.

**Tab. 11.** Anwendungsmuster und Rückstandssituationen für Tetracyclin und Flubendazol im Schweinemastbetrieb A03 von 2017 bis 2019.

TAM	2017/I		2017/II		2018/I		2018/II		2019/I	
	n <sub>T</sub>	WM								
TC	742 #	23,1	192	4,62	280	9,24	---	---	---	---
FLU	280	0,3	933	0,60	1001	0,60	962	0,75	1097	0,75

Probe-nahme	25.04.2017	19.09.2017	06.03.2018	10.10.2018	29.01.2019
TC	65,8	127	55,8	115	22,8
FLU	n.a.	n.a.	n.a.	3,34	6,34

Konzentration: mg/kg TS Schweinegülle, TS: Trockensubstanz, n<sub>T</sub>: Anzahl der Tierbehandlungen, WM: Wirkstoffmenge [kg], I, II: 1., 2. Halbjahr, n.a.: nicht analysiert. TAM: Tierarzneimittel, TC: Tetracyclin, #: Anwendungen: 20.01., 03.02., 21.02., 20.03., 12.05.2017 mit jeweils 4,26 kg für Gruppen von 120-190 Schweinen, FLU: Flubendazol.

Im Schweinemastbetrieb A01 konnte auch die Entwicklung der Rückstandssituation in der Schweinegülle nach zwischenzeitlicher Einstellung der Tetracyclin-Anwendung verfolgt werden (**Tab. 12**). So führte von 2011 bis 2014 die häufige Tetracyclin-Verabreichung an größere Tiergruppen noch zu Rückständen bis 481 mg/kg TS Schweinegülle (Kreuzig et al., 2017). Mit der Einstellung der Tetracyclin-Anwendung in 2015 gingen diese auf Werte von  $4,79 \pm 0,57$  mg/kg TS zurück. Damit war die Gülle allerdings nicht rückstandsfrei. Ursächlich hierfür sind verschiedene Antibiotika und Wirtschaftsdünger spezifische Faktoren: Viele heute in der Tiermedizin eingesetzte Antibiotika, insbesondere die Tetracycline und Fluorchinolone, zeichnet eine hohe Affinität zur organischen Feststoffmatrix der Wirtschaftsdünger aus, so dass die Antibiotika

durch Sorption und Sequestrierung in diesen Matrices festgelegt werden. Bei der Lagerung bildet Schweinegülle zudem eine Sinkschicht aus, womit die Feststoffe mit festgelegten Antibiotika-Rückständen in Güllekellern oder Güllesilos absinken und trotz Aufrührens beim Abpumpen der Gülle nicht sofort vollständig aus Kellern bzw. Silos eliminiert werden. Damit können auch nach der letzten Antibiotika-Anwendung noch langfristig Rückstände gefunden werden. So weisen Konzentrationswerte für Tetracyclin-Antibiotika < 10 mg/kg TS auf Rückstände früherer Anwendungen hin, während aktuelle Anwendungen zu höheren Konzentrationswerten führen. Für die neuerliche Behandlung von 171 Mastschweinen mit 4,62 kg Tetracyclin nach der letzten Probenahme muss deswegen wieder mit einem Konzentrationsanstieg gerechnet werden.

**Tab. 12.** Anwendungsmuster und Rückstandssituation für Tetracyclin im Schweinemastbetrieb A01 von 2011 bis 2014 und 2017 bis 2019.

TAM	2011/II		2012/I		2012/II		2013/II		2014/II	
	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM
TC	1501	37,0	965	27,7	1269	37,0	1155	23,1	937	32,3
<b>Probe- nahme</b>	---		<b>15.02.2012</b>		<b>04.09.2012</b>		<b>22.02.2013</b>		<b>23.04.2014</b>	
TC	---		179		300		265		481	

TAM	2017/I		2017/II		2018/I		2018/II		2019/I	
	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM
TC	---	---	---	---	171 <sup>#</sup>	4,62	---	---	---	---
<b>Probe- nahme</b>	<b>19.04.2017</b>		<b>20.09.2017</b>		<b>07.03.2018</b>					
TC	5,02		4,00		5,34					

Konzentration: mg/kg TS Schweinegülle, TS: Trockensubstanz, n<sub>T</sub>: Anzahl der Tierbehandlungen, WM: Wirkstoffmenge [kg]. I, II: 1., 2. Halbjahr, TAM: Tierarzneimittel, TC: Tetracyclin, #: Anwendung: 16.04.2020.

**Tab. 13.** Anwendungen und Rückstände in Schweinegülle von Doxycyclin in der Schweinemast des Betriebes A20.

TAM	2017/I		2017/II		2018/I		2018/II	
	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM
<b>Ferkel</b>								
<b>DOX</b>	3010	5,50	4880	10,00	4446	10,00	---	---
<b>Mastschweine</b>								
<b>DOX</b>	352	1,50	320	3,00	1313	7,00	320	2,00

Probenahme	Entnahmeort	WD	DOX
<b>21.02.2018</b>	Keller	FG	163
	Keller 1	SG	39,5
	Keller 2	SG	33,1
<b>28.01.2019</b>	Keller	FG	14,7
	Keller 1	SG	89,7
	Keller 2	SG	130

Konzentration: mg/kg TS Schweinegülle, TS: Trockensubstanz, n<sub>T</sub>: Anzahl der Tierbehandlungen, WM: Wirkstoffmenge [kg]. I, II: 1., 2. Halbjahr, WD: Wirtschaftsdünger, FG: Ferkelgülle, SG: Schweinegülle. TAM: Tierarzneimittel, DOX: Doxycyclin.

Der Einfluss häufigerer Behandlungen größerer Tiergruppen in der Schweinemast konnte auch für den Einsatz von Doxycyclin belegt werden. Der Höchstwert von 163 mg Doxycyclin/kg TS wurde entsprechend der Anwendungsmuster in Ferkelgülle gefunden. Die häufigere Behandlung von Mastschweinen führte hier ebenfalls zu Rückständen bis 130 mg Doxycyclin/kg TS Schweinegülle (**Tab. 13**).

Obgleich in der Rinderhaltung Antibiotika-Behandlungen von Einzeltieren bzw. kleineren Tiergruppen überwogen, wurden in Kälbergülle Rückstände bis 40,9 mg Sulfadimidin/kg TS festgestellt. Aus den Tierärztlichen Arzneimittelabgabe- und -anwendungsbelegen des Betriebes A15 wurde ersichtlich, dass in 2018 dieses Sulfonamid als Kokzidiostatikum mit einer Wirkstoffmenge von 3,0 kg für 2 Be-

handlungen von insgesamt 58 Kälbern eingesetzt wurde, woraus bis 2019/I eine mittlere Belastung der Kälbergülle von  $37,9 \pm 2,74$  mg Sulfadimidin/kg TS folgte. In 2018/I erfolgte hier auch die einmalige Behandlung von 41 Kälbern mit 1,86 kg Chlortetracyclin. Danach konnten bis 2019/I Rückstände von  $4,57 \pm 2,29$  mg Chlortetracyclin/kg TS Kälbergülle nachgewiesen werden.

Der Höchstwert von 16,5 mg Chlortetracyclin/kg TS Gärrest resultierte im Betrieb A12 aus der Nutzung von Ferkel- und Sauengülle in der betriebseigenen Biogasanlage. Im Untersuchungszeitraum wiederkehrende höhere Rückstände in den Gärresten von  $14,2 \pm 2,60$  mg/kg TS ließen somit auf eine häufigere Chlortetracyclin-Behandlung größerer Tiergruppen in der Schweinezucht dieses Betriebes schließen (**Tab. 14**).

**Tab. 14.** Antibiotika- und Anthelminthika-Rückstände aus der Schweinehaltung in Gärmaterialien der hofeigenen Biogasanlage des Betriebes A12.

Probenahme	GM	TC	CTC	DOX	ENF	SDZ	FEN
27.04.2017	FM	0,49	1,56	0,22	n.d.	0,31	n.a.
14.09.2017	GR	1,83	16,5	0,32	0,09	n.d.	n.a.
20.02.2018	GR	1,06	15,6	0,67	0,09	n.d.	n.a.
09.10.2018	FM	1,33	8,19	4,24	n.d.	n.d.	0,04
28.01.2019	GR	1,03	10,6	5,35	0,09	n.d.	0,11

Konzentration: mg/kg TS Gärmaterialien, TS: Trockensubstanz, n.a.: nicht analysiert, n.d.: nicht detektiert. GM: Gärmaterialien, FM: Fermentermaterial, GR: Gärrest. TC: Tetracyclin, CTC: Chlortetracyclin, DOX: Doxycyclin, ENF: Enrofloxacin, SDZ: Sulfadiazin, FEN: Fenbendazol.

Die ebenfalls in allen von 2017 bis 2019 analysierten Fermentermaterial- und Gärrestproben gefundenen, weitestgehend gleichbleibenden Tetracyclin-Konzentrationen deuteten auf frühere Anwendungen dieses Antibiotikums in der Schweinemast hin. Denn auch für mit Schweinegülle eingebrachte Antibiotika-Rückstände ist die lange Verweilzeit in Biogasanlagen belegt (Kreuzig et al., 2016). Im Untersuchungszeitraum ansteigende Konzentrationen von Doxycyclin dagegen deuteten auf einen aktuel-

len Einsatz voraussichtlich in der Schweinemast hin. Entsprechendes gilt für die Antibiotika Enrofloxacin und Sulfadiazin sowie das Anthelminthikum Fenbendazol.

Insgesamt wurde hier eine höhere Belastung in Gärresten als im AiSG-Projekt gefunden. Dort betrug der Höchstwert 11,5 mg Doxycyclin/kg TS Gärrest (Widyasari-Mehta et al., 2016a, 2017). Aus den Nachweisen von Antibiotika-Rückständen in Gärresten lässt sich ablesen, dass die anaerobe

Stoffumwandlung in Biogasanlagen keine ausreichend effiziente Behandlungstechnologie für die vollständige Elimination von Tierarzneimittel-Rück-

ständen aus Wirtschaftsdüngern darstellt, was auch in Laborfermentationstests nachvollzogen wurde (Widyasari-Mehta, 2017).

### 6.1.2 Antibiotika- und Kokzidiostatika-Rückstände in Geflügelmisten und Gärresten

Geflügelmist- und korrespondierende Gärrestproben wurden mit den entsprechenden Analysemethoden auf Rückstände von Antibiotika und Kokzidiostatika untersucht. Für diese beiden Wirkstoffgruppen ergaben sich in 42 Hähnchenmistproben aus insgesamt 11 Betrieben deutlich unterschiedliche Rückstandssituationen. Bezüglich der analy-

sierten Antibiotika waren 22 von 42 Proben, bezüglich der Kokzidiostatika nur 2 von 43 Proben rückstandsfrei. Gegenüber dem Antibiotika-Einsatz in der Schweinehaltung fiel in der Hähnchenmast das schmalere Spektrum an nachgewiesenen Antibiotika auf (Tab. 15).

Tab. 15. Antibiotika- und Kokzidiostatika-Rückstände in Hähnchenmistproben aus 11 Betrieben.

AB	P	MIN	MAX	MED	BG
DOX	5	0,91	4,73	2,82	0,20
SMZ	10	0,28	0,67	0,38	0,20
TMP	15	0,32	1,39	0,58	0,02
ENF	10	0,16	7,55	3,72	0,10
LIN	29	0,02	0,74	0,19	0,02
TYL	2	0,15	0,15	0,15	0,02
analysierte Proben					42
rückstandsfreie Proben (52 %)					22

KOK	P	MIN	MAX	MED	BG
NIC	88	0,57	50,7	13,7	0,20
NAR	79	0,22	21,6	2,23	0,20
DEC	7	2,84	8,84	6,00	0,20
MON	40	0,44	10,1	2,29	0,02
SAL	40	0,04	7,67	2,01	0,02
analysierte Proben					43
rückstandsfreie Proben (5 %)					2

Konzentration: mg/kg TS Wirtschaftsdünger, TS: Trockensubstanz, P: Häufigkeit [%], MIN: Minimum, MAX: Maximum, MED: Median, BG: Bestimmungsgrenze. AB: Antibiotika, DOX: Doxycyclin, SMZ: Sulfamethoxazol, TMP: Trimethoprim, ENF: Enrofloxacin, LIN: Lincomycin, TYL: Tylosin. KOK: Kokzidiostatika, NIC: Nicarbazin, NAR: Narasin, DEC: Decoquinat, MON: Monensin, SAL: Salinomycin.

Am häufigsten wurden Lincomycin, Sulfamethoxazol und Trimethoprim sowie Enrofloxacin gefunden. Für dieses Fluorchinolon-Antibiotikum wurde hier auch die höchste Rückstandskonzentration von 7,55 mg/kg TS ermittelt. Tetracyclin-Antibiotika spielten in der Hähnchenmast eine untergeordnete Rolle. Für die Bewertung der Rückstandssituationen in diesen Betrieben bleibt allerdings zu berücksichtigen, dass auch hier Amoxicillin und Colistin

nicht rückstandsanalytisch erfasst wurden und so Einflüsse dieser Antibiotika auf die Entstehung und Verbreitung von resistenten Bakterien bzw. Resistenzgenen und mobilen genetischen Elementen nicht abgeschätzt werden können. Entsprechend der typischen Anwendungsmuster von Kokzidiostatika wurden Nicarbazin und Narasin am häufigsten in Hähnchenmistproben gefunden. Höchste Rückstandskonzentrationen betragen 50,7

bzw. 21,6 mg/kg TS. In niedrigeren Konzentrationen traten ebenso die im Wechsel bzw. in Ergänzung zu Nicarbazin und Narasin eingesetzten Decoquinat und Monensin bzw. Salinomycin auf. Gegenüber der Hähnchenmast zeigten die Untersuchungen von 20 Putenmistproben aus 5 Betrieben noch schmalere Spektren an nachgewiesenen Antibiotika- und Kokzidiostatika-Rückständen. Die Kokzidiose-Behandlung konzentrierte sich auf den

Einsatz von Lasalocid, das in 80 % der untersuchten Proben in Konzentrationen bis 13,0 mg/kg TS Putenmist bestimmt wurde (**Tab. 16**). So waren nur 4 von 21 Proben rückstandsfrei. Ergänzt wurde diese Behandlung durch das Sulfonamid Sulfadimidin, das für diesen Zweck ohne den Synergisten Trimethoprim verabreicht wurde. Sulfadimidin-Rückstände wurden in 15 % der Proben in Konzentrationen bis 3,45 mg/kg TS gefunden.

**Tab. 16.** Antibiotika- und Kokzidiostatika-Rückstände in Putenmistproben aus 5 Betrieben.

AB	P	MIN	MAX	MED	BG
<b>SDM</b>	15	0,46	3,45	1,17	0,20
<b>ENF</b>	10	0,10	1,57	0,84	0,10
<b>LIN</b>	5	0,04	0,04	0,04	0,04
<b>TIA</b>	5	0,28	0,28	0,28	0,02
<b>TYL</b>	5	12,3	12,3	12,3	0,02
analysierte Proben					20
rückstandsfrei Proben (70 %)					14

KOK	P	MIN	MAX	MED	BG
<b>LAS</b>	76	0,08	13,0	0,71	0,05
analysierte Proben					21
rückstandsfrei Proben (19 %)					4

Konzentration: mg/kg TS Wirtschaftsdünger, TS: Trockensubstanz, P: Häufigkeit [%], MIN: Minimum, MAX: Maximum, MED: Median. BG: Bestimmungsgrenze. AB: Antibiotika, SDM: Sulfadimidin, ENF: Enrofloxacin, LIN: Lincomycin, TIA: Tiamulin, TYL: Tylosin. KOK: Kokzidiostatika, LAS: Lasalocid.

Enrofloxacin wurde in 2 Proben, Lincomycin, Tiamulin und Tylosin jeweils in 1 Probe nachgewiesen. Auffällig war hier ein Höchstwert von Tylosin mit 12,3 mg/kg TS Putenmist. Insgesamt waren 14 der 20 analysierten Proben frei von Antibiotika-Rückständen. Auch hier wurden Amoxicillin und Colistin rückstandsanalytisch nicht erfasst.

In Gärmaterialien aus Biogasanlagen von 5 Hähnchenmastbetrieben, in denen auch Schweine- und Rindergülle als Co-Gärsubstrate zu Maissilagen eingebracht wurden, war die Produktionslinien spezifische Zuordnung der Tierarzneimittel-Nachweise schwierig. Sulfadimidin- und Enrofloxacin-Rückstände waren dabei eher auf den Einsatz dieser Wirkstoffe als Kokzidiostatikum bzw. Fluorchinolon-

Antibiotikum in der Hähnchenmast zurückzuführen, während die Tetracyclin-Antibiotika Tetracyclin und Doxycyclin und das Benzimidazol-Anthelminthikum Fenbendazol aus der Schweinehaltung stammten (**Tab. 17**). Die Rückstände von Nicarbazin, Monensin, Decoquinat und Salinomycin in den Gärresten ließen sich auf die Belastung der als Inputmaterialien in die Biogasanlagen eingebrachten Hähnchenmiste zurückführen. Der Nachweis von Lasalocid in einzelnen Gärrestproben erschloss sich nicht unmittelbar. Eine Anwendung dieses eigentlich in der Putenmast eingesetzten Kokzidiostatikums war aus den vorliegenden Anwendungsmustern dieser Betriebe nicht ablesbar.

**Tab. 17.** Tierarzneimittel- und Kokzidiostatika-Rückstände in Gärmaterialien aus 5 Hähnchenmastbetrieben mit hofeigenen Biogasanlagen.

TAM	P	MIN	MAX	MED	BG
TC	29	0,14	0,76	0,24	0,10
DOX	58	0,21	8,91	0,64	0,20
SDM	13	0,29	0,73	0,52	0,10
ENF	23	0,10	0,43	0,14	0,05
LIN	39	0,04	1,37	0,11	0,02
TIA	35	0,02	0,11	0,04	0,02
FEN	19	0,02	0,18	0,03	0,02
analysierte Proben					31
rückstandsfreie Proben (7 %)					2

KOK	P	MIN	MAX	MED	BG
NIC	50	0,05	0,65	0,10	0,05
DEC	9	0,27	0,64	0,51	0,20
MON	88	0,07	0,86	0,33	0,05
SAL	6	0,06	0,07	0,06	0,05
LAS	25	0,08	1,24	0,14	0,05
analysierte Proben					32
rückstandsfreie Proben (7 %)					2

Konzentration: mg/kg TS Wirtschaftsdünger, TS: Trockensubstanz, P: Häufigkeit [%], MIN: Minimum, MAX: Maximum, MED: Median. BG: Bestimmungsgrenze. TAM: Tierarzneimittel, TC: Tetracyclin, DOX: Doxycyclin, SDM: Sulfadimidin, ENF: Enrofloxacin, LIN: Lincomycin, TIA: Tiamulin, FEN: Fenbendazol, KOK: Kokzidiostatika, NIC: Nicarbazin, DEC: Decoquinat, MON: Monensin, SAL: Salinomycin, LAS: Lasalocid.

In Gärmaterialien eines Putenmastbetriebes mit hofeigener Biogasanlage wurde Lasalocid in allen analysierten Proben aus Fermenter und Endlager bis zu 0,32 mg/kg TS nachgewiesen (**Tab. 18**). Ebenfalls häufig wurden Sulfadimidin und Enroflo-

xacin in Gärmaterialien von 2018/I bis 2019/II gefunden, die voraussichtlich ebenfalls mit Putenmist in die Biogasanlage eingebracht wurden. Doxycyclin und Fenbendazol könnten aus der Schweinemast dieses Betriebes stammen.

**Tab. 18.** Antibiotika-, Anthelminthika- und Kokzidiostatika-Rückstände in Gärmaterialien eines Putenmastbetriebes mit hofeigener Biogasanlage.

TAM	P	MIN	MAX	MED	BG
DOX	67	0,21	1,01	0,25	0,20
SDM	75	0,25	0,80	0,54	0,20
ENF	100	0,12	1,24	0,87	0,10
TIA	42	0,02	0,08	0,05	0,02
FEN	33	0,02	0,08	0,05	0,02
analysierte Proben					12
rückstandsfreie Proben					0

KOK	P	MIN	MAX	MED	BG
LAS	100	0,06	0,32	0,20	0,05
analysierte Proben					13
rückstandsfreie Proben					0

Konzentration: mg/kg TS Wirtschaftsdünger, TS: Trockensubstanz, P: Häufigkeit [%], MIN: Minimum, MAX: Maximum, MED: Median, BG: Bestimmungsgrenze. TAM: Tierarzneimittel, DOX: Doxycyclin, SDM: Sulfadimidin, ENF: Enrofloxacin, TIA: Tiamulin, FEN: Fenbendazol. KOK: Kokzidiostatika, LAS: Lasalocid.

Der Nachweis von Tierarzneimittel- und Kokzidiostatika-Rückständen in Gärresten verdeutlicht, dass die anaerobe Stoffumwandlung in Biogasanlagen zu keiner vollständigen Elimination dieser Substanzen führt. Allerdings waren die Rückstandskonzentrationen in den Gärresten meist deutlich niedriger als in den eingebrachten Gülle- und Misten, was auf Abbau und Festlegung in den Feststoffmatrices der verschiedenen Gärmaterialien in Fermentern, Nachgärern und Endlagern und/oder zumindest auf Verdünnungsprozesse durch Einsatz rückstandsfreier Silagen zurückzuführen ist. Das Rückstandsverhalten der Antibiotika und Kokzidiostatika

während der anaeroben Stoffumwandlung ließ sich auch in Labortests zur anaeroben Lagerung von Schweinegülle, aeroben Lagerung von Hühner trockenkot, Laborfermentation sowie anaeroben Gärrestlagerung bis Gärresttrocknung nachvollziehen (s. 5.3.1). So konnte anhand der Ergebnisse aus Laborfermentationstests eindeutig belegt werden, warum die häufig in Kombination eingesetzten Kokzidiostatika Nicarbazin und Narasin nur in niedrigen Konzentrationen bzw. nicht oberhalb der Bestimmungsgrenze in Gärresten nachgewiesen wurden (Winterfeld, 2020).

## 6.2 Antibiotika-, Anthelminthika- und Kokzidiostatika-Rückstände in Böden

### 6.2.1 Rückstände in Böden der Veredelungsregionen

In den Veredelungsregionen werden Wirtschaftsdünger mit Antibiotika- und Anthelminthika-Rückständen bereits seit langem als Bodendünger ein-

gesetzt. Die hieraus entstandenen Rückstandssituationen in 69 Bodenproben (0-30 cm Tiefe) aus 25 Betrieben sind in **Tab. 19** zusammengefasst.

**Tab. 19.** Antibiotika- und Anthelminthika-Rückstände in 0-30 cm-Bodenproben aus 25 Betrieben der Veredelungsregionen mit Schweine-, Rinder- und Geflügelhaltung.

TAM	TC	CTC	DOX	ENF	MAF	TMP	TIA	FEN	FLU
<b>P</b>	55	24	12	24	1	1	1	13	9
<b>MED</b>	18,7	10,2	19,8	0,91	4,36	0,46	1,33	1,09	2,29
<b>MIN</b>	4,44	4,71	13,1	0,51	4,36	0,46	1,33	0,25	0,31
<b>MAX</b>	154	38,9	104	2,99	4,36	0,46	1,33	15,3	6,59
<b>BG</b>	4,36	4,36	10,9	0,44	4,36	0,22	0,22	0,22	0,22

Konzentration: µg/kg TS Boden, TS: Trockensubstanz, P: Häufigkeit [%], MED: Median, MIN: Minimum, MAX: Maximum, BG: Bestimmungsgrenze. Anzahl der Proben: 69 aus 25 Betrieben, Proben ohne Rückstände: 23, Proben mit Rückständen: 46. TAM: Tierarzneimittel, TC: Tetracyclin, CTC: Chlortetracyclin, DOX: Doxycyclin, ENF: Enrofloxacin, MAF: Marbofloxacin, TMP: Trimethoprim, TIA: Tiamulin, FEN: Fenbendazol, FLU: Flubendazol.

In den Untersuchungen der Schweine-, Rindergülle- und Gärmaterialproben aus 28 Betrieben der Veredelungsregionen waren 15 % rückstandsfrei.

In den anderen Proben wurden insgesamt 13 Antibiotika und 2 Anthelminthika nachgewiesen. Dagegen waren 33 % der untersuchten Bodenproben

rückstandsfrei. In den anderen Bodenproben wurden insgesamt 7 Antibiotika und 2 Anthelminthika gefunden. Am häufigsten wurden immer noch Tetracyclin (55 %) und Chlortetracyclin (24 %) detektiert, obgleich die Anwendung dieser Antibiotika für die Behandlung größerer Tiergruppen in den meisten Schweinemast- und Schweinezuchtbetrieben oftmals Jahre zurücklag. Das aktuell noch häufiger eingesetzte Doxycyclin wurde in 12 % der Bodenproben gefunden. Gegenüber den anderen beiden Tetracyclin-Antibiotika ist hier allerdings die deutlich niedrigere Nachweisempfindlichkeit zu berücksichtigen, die durch die starke Festlegung von Doxycyclin in Bodenmatrizes bedingt wird (Hornbostel, 2020).

Der vermehrte Einsatz von Enrofloxacin in der Schweine- und Geflügelhaltung spiegelte sich auch

in der Nachweishäufigkeit von 24 % in den analysierten Bodenproben wider. Dagegen wurden Marbofloxacin, Trimethoprim und Tiamulin nur in einzelnen Bodenproben detektiert. Die Nachweise von Fenbendazol und Flubendazol waren schließlich auf den häufigen Einsatz dieser Anthelminthika in der Schweinehaltung zurückzuführen.

Neben insgesamt eher niedrigen Rückstandskonzentrationen in den Bodenproben wurden auch deutlich höhere Konzentrationen bestimmt, die mit Anwendungsmustern bzw. Rückständen in den Wirtschaftsdüngern im Einklang standen. So wurden die höchsten Rückstandskonzentrationen von Tetracyclin, Doxycyclin, Enrofloxacin und Fenbendazol im Ackerboden des Betriebes A19 gefunden, der langfristig mit betriebseigener Ferkelgülle gedüngt wurde (**Tab. 20**).

**Tab. 20.** Tierarzneimittel-Einsatz und Rückstände in Ferkelgülle und Boden im Schweinemastbetrieb A19.

<b>Anwendungsmuster</b>										
<b>TAM</b>	<b>2017/I</b>		<b>2017/II</b>		<b>2018/I</b>		<b>2018/II</b>		<b>2019/I</b>	
	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM	n <sub>T</sub>	WM
<b>DOX</b>	---	---	---	---	2360	5,20	1160	2,00	800	0,50
<b>ENF</b>	165	0,05	242	0,07	66	0,02	---	---	164	0,01
<b>MAF</b>	---	---	---	---	366	0,03	---	---	---	---
<b>Rückstände in Ferkelgülle [mg/kg TS]</b>										
<b>Probe- nahme</b>	<b>TC</b>	<b>OTC</b>	<b>DOX</b>	<b>ENF</b>	<b>MAF</b>	<b>LIN</b>	<b>FEN</b>			
19.09.2017	12,1	n.d.	1,15	0,38	0,49	n.a.	n.a.			
28.01.2019	2,27	0,49	82,6	0,33	0,23	0,51	8,64			
<b>Rückstände in Böden [µg/kg TS]</b>										
<b>Probe- nahme</b>	<b>TC</b>	<b>CTC</b>	<b>DOX</b>	<b>ENF</b>	<b>MAF</b>	<b>FEN</b>				
14.09.2017	154	16,4	104	2,99	4,36	9,38				
17.09.2018	129	11,5	74,8	2,63	n.d.	15,3				
04.11.2019	41,5	10,1	23,3	1,70	n.d.	10,9				

n<sub>T</sub>: Anzahl der Tierbehandlungen, WM: Wirkstoffmenge [kg], TS: Trockensubstanz, n.a.: nicht analysiert, n.d.: nicht detektiert. TAM: Tierarzneimittel, TC: Tetracyclin, CTC: Chlortetracyclin, OTC: Oxytetracyclin, DOX: Doxycyclin, ENF: Enrofloxacin, MAF: Marbofloxacin, LIN: Lincomycin, FEN: Fenbendazol.

Dabei ließen sich die Rückstände für Doxycyclin, Enrofloxacin und Marbofloxacin auf die Anwendungsmuster bzw. auf die Rückstände in der Ferkelgülle zurückführen. Tetracyclin- und Chlortetracyclin-Rückstände im Boden schienen aus häufigeren Anwendungen früherer Jahre zu stammen, worauf auch die korrespondierenden Rückstandskonzentrationen in der Ferkelgülle hinwiesen. Die Rückstandsdaten von Fenbendazol verdeutlichten den häufigen Einsatz dieses Anthelminthikums. Rückstandskonzentrationen bis 16,5 mg Chlortetracyclin/kg TS Gärrest der hofeigenen Biogasanlage des Schweinezuchtbetriebes A12 wiesen bereits sehr deutlich den häufigeren Einsatz dieses Antibiotikums aus (s. Tab. 14, S. 33). Die Ausbrin-

gung der Gärreste führte schließlich auch zu Einträgen in Böden. So konnten hier von 2017 bis 2019 Rückstände von 15,7 bis 38,9 µg Chlortetracyclin/kg TS Boden nachgewiesen werden. Aus dem früheren Einsatz von Tetracyclin resultierten immer noch Rückstandskonzentrationen von 11,4 bis 27,2 µg/kg TS Boden.

Die häufigen Tetracyclin-Anwendungen im Schweinemastbetrieb A01 von 2011 bis 2014 und die daraus resultierende Rückstandssituation in der Schweinegülle geht bereits aus **Tab. 12** (S. 32) hervor. Mit der langfristigen Güllendüngung gingen auch Rückstände von 169 ± 34 µg/kg TS in der 0-30 cm Bodenschicht des im AiGBP-Projekt untersuchten Testplots einher (**Tab. 21**).

**Tab. 21.** Anwendung und Rückstände von Tetracyclin in Gülle und Boden (0-30 cm) im Schweinemastbetrieb A01 von 2011 bis 2014 und von 2017 bis 2019.

<b>2011-2014</b>					
<b>TC-Anwendung</b>		<b>SG</b>	<b>TP 1</b>	<b>TP 2</b>	<b>TP3</b>
n <sub>T</sub>	WM [kg]	[mg/kg TS]	[µg/kg TS Boden]		
6003	162	306 ± 110	169 ± 34	n.u.	n.u.
<b>2017-2019</b>					
<b>TC-Anwendung</b>		<b>SG</b>	<b>TP 1</b>	<b>TP 2</b>	<b>TP3</b>
n <sub>T</sub>	WM [kg]	[mg/kg TS]	[µg/kg TS Boden]		
171	4,62	4,79 ± 0,57	72,5 ± 41,0	63,3 ± 10,4	58,9 ± 9,06

TC: Tetracyclin, SG: Schweinegülle, TS: Trockensubstanz, TP: Testplot. n<sub>T</sub>: Anzahl der Tierbehandlungen, WM: Wirkstoffmenge [kg], n.u.: nicht untersucht.

Die ab 2015 zwischenzeitlich ausgesetzte Tetracyclin-Anwendung führte dann zur geringeren Belastung der Schweinegülle und zu den niedrigeren Tetracyclin-Konzentrationen in den von 2017 bis 2019 analysierten Bodenproben aus Testplots von 3 Ackerflächen dieses Betriebes. Dennoch war es von Interesse, diese 3 Testplots im Bodenprofil mittels N<sub>min</sub>-Bohrstocksystem bis auf 90 cm sowie durch Rammkernsondierung bis 200 cm Tiefe zu beproben, um auf diesen langfristig mit Tetracyclin und Flubendazol belasteten Ackerflächen Verlage-

rungstendenzen bis in oberflächennahe Grundwasserleiter abzuschätzen. Dabei bestätigten die rückstandsanalytischen Untersuchungen der am 23.01.2019 entnommenen 0-30 cm-Bodenproben die Rückstandssituationen zu den Zeitpunkten der anderen Probenahmen (**Tab. 22**). Geringfügige Abweichungen zwischen N<sub>min</sub>-Bohrstockbeprobung und Rammkernsondierung sind dabei auf die kleinflächige Variabilität von Bodeneigenschaften und die unterschiedliche Teilung der Bohrkerne in Schichten bzw. Horizonte zurückzuführen. In tiefe-

ren Bodenschichten wurden keine Rückstände nachgewiesen. Einträge ins Grundwasser zeichne-

ten sich damit nicht ab. Das belegten auch die rückstandsfreien Grundwasserproben.

**Tab. 22.** N<sub>min</sub>-Bohrstockbeprobung und Rammkernsondierung zur Ermittlung von Verlagerungstendenzen des Antibiotikums Tetracyclin und des Anthelminthikums Flubendazol auf Testplots von 3 Ackerflächen des Schweinemastbetriebes A01 am 23.01.2019.

Testplot	Probe	TC	FLU
TP 1	Boden:	63,8 <sup>a</sup>	4,36 <sup>a</sup>
	0-30 cm-Schicht <sup>a</sup>	36,6 <sup>b</sup>	13,9 <sup>b</sup>
	[µg/kg TS Boden]	n.d. <sup>c</sup>	n.d. <sup>c</sup>
TP 2	Ap-Horizont <sup>b</sup>	77,7 <sup>a</sup>	1,14 <sup>a</sup>
	[µg/kg TS Boden]	51,9 <sup>b</sup>	2,54 <sup>b</sup>
		n.u. <sup>c</sup>	n.u. <sup>c</sup>
TP 3	Grundwasser <sup>c</sup>	70,5 <sup>a</sup>	0,32 <sup>a</sup>
	[ng/L Wasser]	56,9 <sup>b</sup>	0,32 <sup>b</sup>
		n.d. <sup>c</sup>	n.d. <sup>c</sup>

TC: Tetracyclin, FLU: Flubendazol, TP: Testplot, TS: Trockensubstanz, n.d.: nicht detektiert. n.u.: nicht untersucht. <sup>a</sup>: N<sub>min</sub>-Bohrstockbeprobung, <sup>b</sup>: Rammkernsondierung, <sup>c</sup>: Grundwasserproben aus 100-150 cm Tiefe.

Von den 19 auf Antibiotika- und Anthelminthika-Rückstände analysierten Bodenproben von 4 Hähnchen- und 1 Putenmastbetrieben, die bis zu 650 Sauen zuzüglich Ferkeln, 850 Mastschweine

bzw. 180 Mastbullen hielten, waren 11 Proben rückstandsfrei. In den anderen Proben wurden nur Tetracyclin, Enrofloxacin und Fenbendazol in niedrigen Konzentrationen nachgewiesen (**Tab. 23**).

**Tab. 23.** Antibiotika-, Anthelminthika- und Kokzidiostatika-Rückstände in Böden von Hähnchen- und Putenmastbetrieben mit hofeigener Biogasanlage.

TAM	P	MIN	MAX	MED	BG
TC	11	4,44	17,6	11,0	4,36
ENF	42	0,51	2,84	0,74	0,44
FEN	11	0,25	0,30	0,28	0,22
analysierte Proben					19
rückstandsfreie Proben (58 %)					11

KOK	P	MIN	MAX	MED	BG
NIC	40	2,65	13,0	5,00	2,20
MON	4	5,00	5,00	5,00	2,20
analysierte Proben					25
rückstandsfreie Proben (52 %)					13

Konzentration: µg/kg TS Boden, TS: Trockensubstanz, P: Häufigkeit [%], MIN: Minimum, MAX: Maximum, MED: Median, BG: Bestimmungsgrenze. TAM: Tierarzneimittel, TC: Tetracyclin, ENF: Enrofloxacin, FEN: Fenbendazol. KOK: Kokzidiostatika, NIC: Nicarbazin, MON: Monensin.

Obgleich Kokzidiostatika-Rückstände teilweise in höheren Konzentrationen in Hähnchenmist-, Putenmist- bis Gärrestproben bestimmt wurden, waren 13 von 25 analysierten Bodenproben rückstandsfrei. In 9 Proben verschiedener Betriebe konnte Nicarbazin gefunden werden. Der Höchstwert betrug 13,0 µg/kg TS Boden. Monensin wurde nur einmal in Spuren detektiert.

Die Rückstandssituationen in den Böden der Hähnchen- und Putenmastbetriebe ließen sich anhand der jeweiligen betriebsspezifischen Eintragspfade von Antibiotika und Kokzidiostatika nachvollziehen. Im Hähnchenmastbetrieb A25 konnten so Tetracyclin- und Doxycyclin-Rückstände in den Gärresten aus Einträgen mit Schweinegülle und der langen Verweilzeit in der Biogasanlage abgeleitet werden

(**Tab. 24**). Von den in den Hähnchenmistproben gefundenen Kokzidiostatika wurden dann zum Zeitpunkt der ersten Probenahme noch Nicarbazin und Monensin, später nur noch Monensin in den Gärresten detektiert. Diese Rückstandssituationen gingen mit dem mengenmäßig höheren Eintrag von Nicarbazin gegenüber Narasin und der in den Labortests ermittelten höheren Persistenz von Monensin gegenüber der anaeroben Stoffumwandlung einher. Mit Nachweisen von Tetracyclin und Nicarbazin in den Bodenproben konnten die Eintragspfade über deren Einsatz in der Schweine- bzw. Hähnchenmast nachvollzogen werden. Rückstände von Enrofloxacin bis 1,0 µg/kg TS Boden könnten auf den Einsatz dieses Fluorchinolon-Antibiotikums in beiden Produktionslinien zurückzuführen sein.

**Tab. 24.** Antibiotika- und Kokzidiostatika-Rückstände in Wirtschaftsdüngern und Boden des Hähnchenmastbetriebes A25.

Probe	Probenahme	TC	DOX	SDM	ENF	NIC	NAR	MON
<b>Probenahme 1: Wirtschaftsdünger [mg/kg TS]</b>								
HM	16.11.2018	n.d.	0,91	n.d.	n.d.	11,7	1,90	9,06
SG		7,13	2,81	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
FM	01.02.2019	n.d.	0,34	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,86
GR		0,24	0,21	0,29	n.d.	0,51	n.d.	0,44
<b>Probenahme 2: Wirtschaftsdünger [mg/kg TS]</b>								
HM	01.02.2019	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10,4	0,91	3,76
	07.03.2019	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,59	n.d.	0,79
FM	03.05.2019	n.d.	0,64	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,09
GR		n.d.	0,69	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,07
<b>Probenahme 3: Boden [µg/kg TS]</b>								
Boden (0-30 cm)	19.06.2019	n.d.	n.d.	n.d.	1,00	4,00	n.d.	n.d.
	29.11.2019	17,6	n.d.	n.d.	0,76	8,00	n.d.	n.d.

HM: Hähnchenmist, SG: Schweinegülle, FM: Fermentermaterial, GR: Gärrest. n.d.: nicht detektiert, TS: Trockensubstanz. TC: Tetracyclin, DOX: Doxycyclin, SDM: Sulfadimidin, ENF: Enrofloxacin, NIC: Nicarbazin, NAR: Narasin, MON: Monensin.

Im Putenmastbetrieb A29 spiegelten sich die produktionslinienspezifischen Antibiotika- und Kokzidiostatika-Anwendungsmuster in den in Gärrest-

und Bodenproben gefundenen Rückständen wider (**Tab. 25**). So ließen sich Doxycyclin-Rückstände in Gärresten den Einträgen mit Schweinegülle zuord-

nen. Im Gegensatz zu Tetracyclin, das im Konzentrationsbereich der Bestimmungsgrenze auf eine Hintergrundbelastung des Bodens aus früheren Einträgen hindeutete, wurde Doxycyclin allerdings infolge der geringeren Nachweisempfindlichkeit

nicht detektiert. Rückstände von Sulfadimidin, Enrofloxacin und Lasalocid waren auf die Anwendung in der Putenmast zurückzuführen. Rückstände bis 2,84 µg Enrofloxacin/kg TS Boden wiesen auf den häufigeren Einsatz dieses Antibiotikums hin.

**Tab. 25.** Antibiotika- und Kokzidiostatika-Rückstände in Wirtschaftsdüngern und Boden des Putenmastbetriebes A29.

Probe	Probenahme	TC	DOX	SDM	ENF	LAS
<b>Probenahme 1: Wirtschaftsdünger [mg/kg TS]</b>						
PM	16.11.2018	n.d.	n.d.	n.d.	1,51	0,13
SG		n.d.	13,6	n.d.	n.d.	n.d.
FM	15.02.2019	n.d.	0,21	0,37	0,88	0,13
GR		n.d.	0,24	0,28	0,97	0,15
<b>Probenahme 2: Wirtschaftsdünger [mg/kg TS]</b>						
PM	15.02.2019	n.d.	n.d.	3,15	n.d.	0,19
FM	22.03.2019	n.d.	0,27	0,65	0,66	0,14
GR		n.d.	0,21	0,80	0,89	0,14
<b>Probenahme 3: Boden [µg/kg TS]</b>						
Boden	19.06.2019	n.d.	n.d.	n.d.	1,00	n.d.
(0-30 cm)	29.11.2019	4,44	n.d.	n.d.	2,84	n.d.

PM: Putenmist, SG: Schweinegülle, FM: Fermentermaterial, GR: Gärrest. n.d.: nicht detektiert, TS: Trockensubstanz. TC: Tetracyclin, DOX: Doxycyclin, SDM: Sulfadimidin, ENF: Enrofloxacin, LAS: Lasalocid.

## 6.2.2 Rückstände in verbrachten Wirtschaftsdüngern und Böden der Ackerbauregion

In der Ackerbauregion Braunschweig nutzten verschiedene Betriebe seit Jahren unterschiedliche Wirtschaftsdünger, i.e. Hähnchenmist, Hühner-trockenkot, Schweinegülle und separierte bzw. getrocknete Gärreste, als organische Bodendünger. Diese stammten aus unterschiedlichen Betrieben verschiedener Veredelungsregionen in Niedersachsen. Auf Ackerflächen einzelner Betriebe wurden zeitweise auch kommunale Klärschlämme ausgebracht. In den hier eingesetzten Wirtschaftsdüngern wurden insgesamt 9 Antibiotika, 2 Anthelminthika und 5 Kokzidiostatika nachgewiesen (**Tab. 26**).

Am häufigsten wurden die Antibiotika Doxycyclin und Enrofloxacin detektiert. Niedrige Medianwerte belegten, dass hier überwiegend wenig belastete Wirtschaftsdünger eingesetzt wurden. So waren auch 35 der 39 auf Antibiotika- und Anthelminthika analysierten Bodenproben aus 0-30 cm Tiefe rückstandsfrei. Gefunden wurden nur Enrofloxacin, Marbofloxacin und Flubendazol in Konzentrationen knapp oberhalb der analytischspezifischen Bestimmungsgrenzen. 19 von 21 Bodenproben waren ohne Kokzidiostatika-Rückstände. Zweimal wurde Nicarbazin bis 4,0 µg/kg TS Boden nachgewiesen.

**Tab. 26.** Antibiotika-, Anthelminthika- und Kokzidiostatika-Rückstände in aufgenommenen Wirtschaftsdüngern und in Wirtschaftsdünger gedüngten Böden der Ackerbauregion.

<b>Wirtschaftsdünger [mg/kg TS]</b>											
<b>TAM<sup>a</sup></b>	<b>TC</b>	<b>CTC</b>	<b>OTC</b>	<b>DOX</b>	<b>SDZ</b>	<b>SDM</b>	<b>ENF</b>	<b>LIN</b>	<b>TIA</b>	<b>FEN</b>	<b>FLU</b>
<b>P [%]</b>	33	6	6	50	6	6	56	33	33	11	6
<b>MED</b>	0,47	0,13	0,17	1,35	0,37	0,30	0,17	0,11	0,40	0,10	0,42
<b>MIN</b>	0,28	0,13	0,17	0,23	0,37	0,26	0,05	0,02	0,07	0,04	0,42
<b>MAX</b>	3,83	0,13	0,17	20,5	0,37	0,34	3,72	0,46	0,96	0,16	0,42
<b>BG</b>	0,10	0,10	0,10	0,20	0,10	0,10	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
<b>KOK<sup>b</sup></b>						P: Häufigkeit, MED: Median, MIN: Minimum, MAX: Maximum, BG: Bestimmungsgrenze. TAM: Tierarzneimittel, TC: Tetracyclin, CTC: Chlortetracyclin, OTC: Oxytetracyclin, DOX: Doxycyclin, SDZ: Sulfadiazin, SDM: Sulfadimidin, ENF: Enrofloxacin, MAF: Marbofloxacin, LIN: Lincomycin, TIA: Tiamulin, FEN: Fenbendazol, FLU: Flubendazol. KOK: Kokzidiostatika, NIC: Nicarbazin, NAR: Narasin, MON, Monensin, SAL: Salinomycin, LAS: Lasalocid. <sup>a</sup> : analysierte Proben: 18, rückstandsfrei: 3 (17 %)					
<b>NIC</b>	<b>NAR</b>	<b>MON</b>	<b>SAL</b>	<b>LAS</b>							
<b>P [%]</b>	30	30	30	10	30						
<b>MED</b>	9,26	5,24	0,18	3,70	0,09						
<b>MIN</b>	0,05	4,63	0,07	3,70	0,06						
<b>MAX</b>	9,76	5,24	0,20	3,70	0,15						
<b>BG</b>	0,05	0,20	0,05	0,05	0,05						
<b>Boden [µg/kg TS]</b>						<sup>b</sup> : analysierte Proben: 10, rückstandsfrei: 2 (20 %)					
<b>TAM<sup>c</sup></b>	<b>ENF</b>	<b>MAF</b>	<b>FLU</b>	<b>KOK<sup>d</sup></b>	<b>NIC</b>						
<b>P [%]</b>	5	3	3	<b>P [%]</b>	11						
<b>MED</b>	1,38	5,98	0,31	<b>MED</b>	3,50						
<b>MIN</b>	0,92	5,98	0,31	<b>MIN</b>	2,88						
<b>MAX</b>	1,38	5,98	0,31	<b>MAX</b>	4,00						
<b>BG</b>	0,44	4,36	0,22	<b>BG</b>	2,20						
						<sup>c</sup> : analysierte Proben: 39, rückstandsfrei: 35 (90 %)					
						<sup>d</sup> : analysierte Proben: 35, rückstandsfrei: 31 (89 %).					

In den Betrieben B05 und B09 wurde die Verbringung von Schweinegülle aus dem Betrieb A18 rückstandsanalytisch begleitet. Die Schweinegülle für Betrieb B05 wurde am 18.04.2018 in 5 Tankwagen angeliefert. In den einzelnen Güllechargen wurde Doxycyclin in Konzentrationen von  $1.07 \pm 0,37$  mg/kg TS sowie Enrofloxacin in Spuren gefunden. Bereits am 09.04.2018 wurde Schweinegülle von demselben abgebenden Betrieb mit 4 Tankwagen zu B09 verbracht. Diese Chargen waren höher mit Rückständen belastet: Tetracyclin mit  $3,83 \pm 1,16$  mg/kg, Doxycyclin mit  $2,35 \pm 1,85$  mg/kg und Enrofloxacin mit  $0,25 \pm 0,06$  mg/kg TS. Im Juli 2018 folgten weitere Transporte zum Betrieb B09. Diese Schweinegülle wurde bis zur Ausbringung in

einem Silo eines benachbarten Schweinemastbetriebes zwischengelagert. Aus der Analyse der am 21.07.2018 aus diesem Silo entnommenen Proben ergab sich folgende Rückstandssituation: Tetracyclin mit 0,50 mg/kg, Chlortetracyclin mit 0,16 mg/kg, Doxycyclin mit 20,5 mg/kg, Enrofloxacin mit 0,17 mg/kg, Lincomycin mit 0,46 mg/kg und Flubendazol mit 0,42 mg/kg TS Schweinegülle. Im Gegensatz zu der im Frühjahr verbrachten geringer belasteten Schweinegülle könnten die jetzt deutlich höheren Rückstände ggf. auf im Silo befindliche Restgülle aus diesem Betrieb zurückzuführen sein. Doch auch die Ausbringung dieser Schweinegülle führte nicht zu nachweisbaren Rückständen in Böden, die bis zum 20.02.2019 beprobt wurden.

## 7. Folgenabschätzung für die Wirtschaftsdüngerverbringung

### 7.1 Bewertung der Rückstandssituationen in Wirtschaftsdüngern

Auf Basis der ermittelten Rückstandssituationen in Wirtschaftsdünger- und Bodenproben der Veredelungs- und Ackerbauregionen galt es schließlich, eine erste Folgenabschätzung der Wirtschaftsdüngerverbringung mit Blick auf die Beeinträchtigung der Resilienz der Böden in Ackerbauregionen durch eingetragene Antibiotika-, Anthelminthika- und Kokzidiostatika-Rückstände vorzunehmen. Diesbezüglich stellte sich zuerst die Frage, ob sämtliche Wirtschaftsdünger für die Verbringung geeignet sind. Diese beantwortete sich dadurch, dass die in den einzelnen Wirtschaftsdüngern gefundenen Rückstände nicht in erster Linie spezifisch für die verschiedenen Produktionslinien waren, sondern eher von den Antibiotika-, Anthelminthika- bzw. Kokzidiostatika-Anwendungen in den verschiedenen Betrieben abhingen. So waren von den 163 von 2017 bis 2020 untersuchten Schweinegülle-, Rindergülle- und Gärrestproben aus 28 Betrieben 15 % bezüglich der analysierten 18 Antibiotika und 2 Anthelminthika rückstandsfrei. Die häufig in der Schweinehaltung eingesetzten Amoxicillin und Colistin sowie Toltrazuril und Ivermectin konnten allerdings infolge leichter Abbaubarkeit bzw. Inkompatibilität mit der angewendeten rückstandsanalytischen Multimethode nicht erfasst werden. In den anderen Proben wurden 13 Antibiotika und 2 Anthelminthika oftmals in niedrigen Konzentrationen nachgewiesen. Medianwerte reichten von 0,02 mg/kg TS für Trimethoprim bis 3,30 mg/kg TS für Doxycyclin. In einzelnen Betrieben wurden infolge intensiverer Tierbehandlungsmaßnahmen aber auch deutlich höhere Werte für Tetracyclin und Doxycyclin mit 127 bzw. 163 mg/kg TS Schweinegülle gefunden. Die noch in vorausgehenden Untersuchungen von 2011 bis 2014 ermittelten Höchstwerte bis 300 mg Tetracyclin/kg oder 381 mg Doxycyclin/kg TS Schweinegülle wurden nicht

erreicht (Kreuzig et al., 2016, Widyasari-Mehta, 2017). Jene gingen auch mit deutlich höheren Medianwerten von 152 mg Tetracyclin/kg und 27,4 mg Doxycyclin/kg TS Schweinegülle aus Schweinemast- bzw. Schweinezuchtbetrieben einher. Hier spiegelte sich der mit der Einführung der TAM-Datenbank mittlerweile verminderte Antibiotikaeinsatz wider, der auch aus dem Rückgang der gesamten Abgabemengen an Antibiotika von 1706 t in 2011 auf 670 t in 2019 ablesbar ist (Wallmann et al., 2020). Die Medianwerte der Benzimidazol-Anthelminthika lagen bei 0,47 mg Fenbendazol/kg und 2,79 mg Flubendazol/kg TS Schweinegülle. Rindergülle war bei ähnlichen Antibiotika-Anwendungsmustern infolge der überwiegenden Einzel-tierbehandlungen in der Haltung von Mastbullen und Milchkühen insgesamt weniger belastet als Schweinegülle. Gärreste aus einer ausschließlich mit Rindergülle als Gärsubstrat betriebenen Biogasanlage eines Betriebes waren so auch rückstandsfrei. In einem Kälbermastbetrieb führte aber die Antibiotika-Verabreichung an größere Tiergruppen zu Rückständen in Kälbergülle. Von den auf 18 Antibiotika untersuchten 42 Hähnchen- und 21 Putenmistproben aus 11 bzw. 5 Betrieben waren 52 % bzw. 70 % rückstandsfrei. Auch hier ist wiederum zu berücksichtigen, dass die häufig eingesetzten Antibiotika Amoxicillin und Colistin rückstandsanalytisch nicht erfassbar waren. Aus einem gegenüber der Schweinehaltung insgesamt schmaleren Antibiotika-Anwendungsspektrum ergaben sich in Hähnchenmistproben Medianwerte von 0,15 mg/kg TS für Tylosin bis 3,72 mg/kg TS für Enrofloxacin. Für dieses Fluorchinolon-Antibiotikum wurde auch der Höchstwert von 7,55 mg/kg TS ermittelt. In Putenmistproben wurden Sulfadimidin und Tylosin mit Höchstwerten von 3,45 bzw. 12,3 mg/kg TS gefunden. Die anaerobe Stoffum-

wandlung in Biogasanlagen führte auch hier zur Abreicherung der Antibiotika in den Gärresten. Ferner ließen sich in Hähnchen- und Putenmistproben sowie in Gärresten Kokzidiostatika nachweisen. Höchstwerte betragen 50,7 mg Nicarbazin/kg TS Hähnchenmist, 13,0 mg Lasalocid/kg TS Putenmist bzw. 0,65 mg Nicarbazin/kg TS Gärrest.

In diesem Zusammenhang ist zu berücksichtigen, dass es gegenwärtig keine etablierten großtechnischen Verfahren zur vollständigen Elimination von Rückständen aus Wirtschaftsdüngern gibt. Das gilt für die Lagerung von Gülle und Misten unter anaeroben bzw. aeroben Milieubedingungen bis 180 Tage genauso wie für die anaerobe Stoffumwandlung in Biogasanlagen einschließlich nachgeschalteter Gärrestlagerung, Gülle- bzw. Gärrestseparation und Gärresttrocknung (Widyasari et al., 2016b, Widyasari-Mehta, 2017). Da die anaerobe Stoffumwandlung durch Abbau, Festlegung in der Feststoffmatrix und/oder durch Verdünnungseffekte zumindest zur Konzentrationsabnahme von Antibiotika-, Anthelminthika- und Kokzidiostatika-Rückständen aus Gülle und Misten führt (Kreuzig et al., 2016, Widyasari-Mehta et al., 2016a), sind Verbringung und Ausbringung von Gärresten in Ackerbaueregionen gegenüber der höher belasteter Gülle und Misten zu bevorzugen.

Wirtschaftsdünger sind Reservoir für zoonotische Bakterien, z.B. *Salmonella* spp., *Campylobacter* spp. und *Escherichia coli*, die, bedingt durch den Antibiotika-Einsatz, Träger von transferablen Antibiotika-Resistenzen sein können (Van den Meer-

sche et al., 2020). Im Fokus stehen hier extended-spectrum  $\beta$ -lactamase (ESBL)-tragende *Escherichia coli* und das Methicillin-resistente *Staphylococcus aureus* (MRSA) (Dahms et al., 2014, 2015). In Untersuchungen von Wolters et al. (2015, 2016a,b, 2018) konnten zum Nachweis auftretender Resistenzen in Gülleproben aus Schweinemast- und Schweinezuchtbetrieben unterschiedliche Resistenzgene (*sul1*, *sul2*, *sul3*, *tet(A)*, *tet(M)*, *tet(Q)*, *tet(W)*, *tet(X)*, *qacE*, *qacE $\Delta$ 1*) und mobile genetische Elemente (Plasmide: IncP-1, IncQ, IncW, IncU, LowGC, IncN; Integrons der Klasse 1 und 2: *intl1*, *intl2*) teilweise in sehr hohen Abundanzen nachgewiesen werden. Insbesondere Integrons, die auf Plasmiden lokalisiert sind und in Genkassetten zahlreiche Resistenzgene anreichern, können zum horizontalen Gentransfer zwischen Bakterien und somit zur Co-Selektion von Resistenzen beitragen (Gillings, 2014, Gillings et al., 2015). Dieser Selektionsdruck kann durch Schwermetallkationen ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) und quaternäre Ammonium-Verbindungen aus kationischen Tensiden gesteigert werden (Jechalke et al., 2014a,b). Auch wenn die anaerobe Stoffumwandlung in Biogasanlagen Resistenzgene und mobile genetische Elemente ähnlich wie Antibiotika-Rückstände nicht vollständig eliminierte, lagen die Abundanzen in Gärresten niedriger als in Gülle. Glaeser et al. (2015) stellten auch für gülleassoziierte Bakterien eine Reduzierung fest. Im Gegensatz zu Vancomycin-resistenten Enterococci waren Methicillin-resistente Staphylococci in Gärresten nicht mehr zu bestimmen.

## 7.2 Bewertung der Rückstandssituationen in Wirtschaftsdünger gedüngten Böden

Trotz der langfristigen Wirtschaftsdüngerausbringung in den Veredelungsregionen ließen sich selbst dort vielfach nur geringe Belastungen der Böden nachweisen. 33 % der analysierten Bodenproben waren bezüglich des berücksichtigten Antibiotika- und Anthelminthika-Spektrums rückstands-

frei. Für die gefundenen Antibiotika- und Anthelminthika reichten die Medianwerte in den 0-30 cm-Bodenschichten von 0,46  $\mu\text{g}$  Trimethoprim/kg TS Boden bis 19,8  $\mu\text{g}$  Doxycyclin/kg TS Boden. Anwendungsbedingt wurden aber auch für Tetracyclin und Doxycyclin mit 154 bzw. 104  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TS Boden

deutlich höhere Rückstandskonzentrationen ermittelt. Dabei wurden allerdings Höchstwerte von über 300 µg Tetracyclin/kg im Boden einer Dauerbeobachtungsfläche, die 18 Jahre mit Schweinegülle gedüngt wurde (Spielmeyer et al., 2020), nicht erreicht. Eine Verlagerung im Bodenprofil konnte infolge der starken Festlegung dieser Antibiotika in der Bodenmatrix nicht festgestellt werden. Von den untersuchten Kokzidiostatika wurde in einzelnen Proben Nicarbazin mit einer höchsten Konzentration von 13,0 µg/kg TS Boden nachgewiesen. Monensin wurde einmal gefunden. Bodenproben aus der Wirtschaftsdünger aufnehmenden Ackerbauregion waren bezüglich der analysierten Antibiotika und Anthelminthika sowie Kokzidiostatika zu 90 % bzw. 89 % rückstandsfrei. Aus dem Spektrum der Kokzidiostatika wurde nur Nicarbazin in niedrigen Konzentrationen bis 4,0 µg/kg TS Boden bestimmt. Für eine erste Einstufung dieser Rückstandskonzentrationen in Böden kann aus dem EMA-Zulassungsverfahren für Tierarzneimittel der Triggerwert von  $PEC_{\text{Böden}} = 100 \mu\text{g/kg}$  herangezogen werden (VICH, 2003), der für Einzelstoffe aus einer auf pharmakokinetischen Daten gestützten Expositionsanalyse abgeleitet wird. Mit Ausnahme von Antiparasitika für Weidetiere, die grundsätzlich in Labortests auf Rückstandsverhalten und Ökotoxizität zu testen sind, müssen die anderen neu zuzulassenden Wirkstoffe erst bei Überschreitung dieses Trigger-Wertes untersucht werden. Auf Basis dieser regulatorischen Vorgehensweise wären Böden in den Veredelungsregionen mit Rückständen von  $< 100 \mu\text{g/kg}$  Boden als unkritisch einzustufen. Allerdings ist hier zu beachten, dass in konventionellen Analysenmethoden für Tetracyclin-, Sulfonamid- und Fluorchinolon-Antibiotika die limitierte Effizienz der Extraktionsverfahren zu einer Unterschätzung der ermittelten Rückstandssituationen führen kann. Bei der Wirtschaftsdüngerverbringung wird sich auch zukünftig nicht verhindern lassen, dass mit unterschiedlichen Wirtschaftsdüngern Antibiotika-,

Anthelminthika- bzw. Kokzidiostatika-Rückstände von abgebenden zu aufnehmenden Betrieben verbracht und dort in Böden eingetragen werden. In diesen Fällen muss die Resilienz dieser Böden gesichert bleiben. Deswegen sollten Rückstände von der einen zur anderen Wirtschaftsdüngerausbringung durch Biotransformation weitgehend eliminiert werden, um eine Akkumulation von Antibiotika, Anthelminthika und Kokzidiostatika in Böden und damit adverse Effekte auf Biodiversität und Funktionsdiversität sowie die Aufnahme in Pflanzen und damit den Eintrag in die Nahrungskette weitestmöglich auszuschließen. Bei Antibiotika und ionophoren Kokzidiostatika ist darüber hinaus mit Blick auf das Schutzziel Mensch auch die Entwicklung und Verbreitung von Antibiotika-Resistenzen einzubeziehen (Smalla, 2020).

Bei der Persistenz vieler heute eingesetzter Antibiotika, Anthelminthika und Kokzidiostatika, nur  $\beta$ -Lactam-Antibiotika gelten als leicht abbaubar (Berendsen et al., 2018), ist von einem schnellen Abbau in mikrobiell inaktive Metaboliten kaum auszugehen. Wie aus den Tests zur Extraktionseffizienz hervorgeht, ist eher mit einer Festlegung in der Bodenmatrix zu rechnen, die allerdings noch keine Garantie ist, dass von gealterten Rückständen keine Wirkungen ausgehen können. So beschrieben zwar Kreuzig und Höltge (2005), dass das Sulfonamid-Antibiotikum Sulfadiazin in Gülle gedüngten Böden sehr schnell physikalisch eingeschlossene und chemisch gebundene Rückstände bildet, die weder durch Silylierung noch in Belebtschlamm-, *Brassica rapa*- und *Lumbricus terrestris*-Tests substantiell remobilisiert werden können (Heise et al., 2006). Dennoch hemmen Sulfadiazin-Rückstände die Nitrifikation (Schauss et al., 2009) und fördern die Antibiotika-Resistenzbildung in Böden (Heuer und Smalla, 2007). Außerdem wurden Sulfonamid-Rückstände von Hannappel et al. (2014) im Grundwasser nachgewiesen.

## Ökotoxizität in Böden

In Tests zur terrestrischen Ökotoxikologie, z.B. Messung der substratinduzierten mikrobiellen Aktivität und Kontakttests mit *Arthrobacter globiformis* und *Vibrio fischeri*, ergaben sich Hemmwirkungen für Antibiotika und Anthelminthika in Böden erst in

Konzentrationsbereichen, die die in Böden der Veredelungs- und Ackerbauregionen gefundenen höchsten Rückstandskonzentrationen um bis zum Faktor 1000 übersteigen (**Tab. 27**) (Kreuzig et al., 2007b).

**Tab. 27.** Tests zur terrestrischen Ökotoxikologie: Mikrobielle Aktivität und Bodenkontakttests (Kreuzig et al., 2007b).

Testsystem	Testsubstanz	Dotierung	Effekt
Messung der substratinduzierten Respiration (SIR)	SDZ, SDM, SMZ FEN, FLU: 50-500 mg/kg Gülle	Testplot- Experimente: TG	0.6-2.0 mg O <sub>2</sub> /100 g TS h → keine Hemmwirkung #
Messung der Dehydrogenaseaktivität (DHA)	SMZ, FEN: 100 mg/kg Boden IVE: 50 mg/kg Boden  10 mg/kg Boden	Labortests: STD + TG	SMZ, FEN: → keine Hemmwirkung IVE: d0: akute Wirkung d28: chronische Wirkung → keine Hemmwirkung
Kontakttest mit <i>Arthrobacter globiformis</i>	SMZ, FEN, IVE: 100 mg/kg Boden	Labortests: STD + TG	→ keine Hemmwirkung
Solid-Phase-Test mit <i>Vibrio fischeri</i>	SMZ, FEN, IVE: 100 mg/kg Boden	Labortests: STD + TG	SMZ, IVE: → keine Hemmwirkung FEN: → STD: 43 % Hemmwirkung → TG: 29 % Hemmwirkung

#: SIR<sub>Autoklavieren</sub>: < 0.1 mg O<sub>2</sub>/100 g TS h. TS: Trockensubstanz. SDZ: Sulfadiazin, SDM: Sulfadimidin, SMZ: Sulfamethoxazol, FEN: Fenbendazol, FLU: Flubendazol. STD: Standard-Applikation, TG: Testgülle-Applikation.

Übereinstimmende Daten gingen ebenfalls aus der Literaturstudie von Thiele-Bruhn hervor (2019). Auch Hund-Rinke et al. (2004) konnten für Tetracyclin in Konzentrationen bis 500 mg/kg Boden infolge der starken Festlegung in der Bodenmatrix keine adversen Effekte auf die mikrobielle Aktivität, die Zusammensetzung der Phospholipid-Fettsäuren als Indikator für die Biozönose-Struktur und die Verhältnisse von gram-negativen zu gram-positiven Bakterien sowie von Bakterien zu Pilzen in Böden

nachweisen.

Ein Ansatz für die Risikoabschätzung von Rückständen der ionophoren Kokzidiostatika Narasin, Monensin, Salinomycin und Lasalocid in Böden wurde von Hansen et al. (2009) beschrieben. Neben der Ermittlung der "Predicted Environmental Concentration" (PEC) wurden danach in Tests zur terrestrischen Ökotoxizität Effekt-Konzentrationen (LC<sub>50</sub>, NOEC) für verschiedene Testspezies (Mikroorganismen, Regenwürmer, Pflanzen) ermittelt, aus

denen sich die substanzspezifische "Predicted No Effect Concentration" (PNEC) unter Heranziehung eines Einschätzungsfaktors zur Berücksichtigung von Unschärfen existierender Daten errechnet. Somit lieferten Expositions- und Wirkungsanalysen die für die Risikocharakterisierung entsprechenden

Risiko-Quotienten  $RQ = PEC/PNEC$  mit:

$RQ < 1$ : gegenwärtig keine Hinweise auf eine Umweltgefährdung

$RQ > 1$ : Umweltrisiko besteht, Maßnahmen zur Risikominimierung empfehlenswert.

**Tab. 28.** Risikoabschätzung für ionophore Kokzidiostatika in Boden (Hansen et al., 2009).

Kokzidio- statika	Dosis im Futtermittel [mg/kg FS]	PEC <sub>Boden</sub> [µg/kg]	PNEC [µg/kg]	RQ: PEC/PNEC
<b>Monensin</b>	125	63,4	98	0,6
<b>Salinomycin</b>	70	35,5	13	2,7
<b>Narasin</b>	70	35,5	51	0,7
<b>Lasalocid</b>	125	63,4	718	0,1

FS: Frischsubstanz, PEC: Predicted Environmental Concentration, PNEC: Predicted No Effect Concentration, RQ: Risikoquotient. Randbedingungen PEC<sub>Boden</sub>: 2 Mastdurchgänge zu je 41 d, 81 % Exkretion der Ionophoren durch Hähnchen, DT<sub>50 Mist</sub>: 22 d während Mistlagerung, DT<sub>50 Boden</sub>: 49 d nach Mist-Ausbringung auf Boden.

Wurden für diese Kokzidiostatika neben der jeweiligen Futtermitteldosis auch eine reduzierte Ausscheidungsrate, Abbau bzw. Festlegung während der Mistlagerung sowie Sorption und Abbau im Boden in die Ermittlung der Risiko-Quotienten berücksichtigt, ergab sich nur für Salinomycin ein  $RQ > 1$  (Hansen et al., 2009) (**Tab. 28**). Da Geflügelmiste vielfach als Gärsubstrate in Biogasanlagen eingesetzt werden, wird die anaerobe Stoffumwandlung und anschließende Gärrestlagerung zu einer weiteren Konzentrationsabnahme beitragen, worauf auch die Ergebnisse aus den Laborfermentations-tests hindeuteten (s. 5.3.1). Gemäß EFSA (2010) zeichnet sich somit selbst für die häufig eingesetzten Kokzidiostatika Nicarbazin und Narasin kein Risiko für Boden und Grundwasser ab.

Allerdings deuten spezifische Tests zur Stickstoff-Transformation, Fe(III)-Reduktion und basalen Bodenatmung auch auf mögliche Effekte von Oxytetracyclin, Sulfadimidin und Monensin im Konzentrationsbereich von µg/kg TS Boden hin (Toth et al.,

2011). Bei all diesen ökotoxikologischen Untersuchungen handelt es sich bis heute um Einzelsubstanztests. Synergistische Effekte von Substanzgemischen, z.B. verschiedene Antibiotika und korrespondierende Metaboliten, die in der Summe annähernd den Konzentrationsbereich von mg/kg TS Boden erreichen können, Antibiotika zusammen mit anderen Tierarzneimitteln sowie Antibiotika zusammen mit Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen und Schwermetallen, finden bisher keine Berücksichtigung (Thiele-Bruhn, 2019). Ebenfalls fehlen für eine umfassendere Wirkungsanalyse sensitivere "Higher Tier Tests" unter Freilandbedingungen, die die Auswirkung von Antibiotika auf Lebensgemeinschaften mit dem Endpunkt Biodiversität und deren ökosystemaren Leistungen bezüglich des Abbaues organischer Substanzen in Böden erfassen (Römbke, 2020). In eine neue Dimension werden ökotoxikologische Tests vorstoßen, wenn molekularbiologische, auf quantitativer real-time PCR basierte Methoden den Nachweis neuer funktioneller End-

punkte ermöglichen werden, für deren Erfassung klassische ökotoxikologische Tests nicht ausrei-

## Resistenzen in Böden

Mit der Wirtschaftsdüngerausbringung werden zusammen mit Antibiotika-, Anthelminthika- bzw. Kokzidiostatika-Rückständen auch resistente Bakterien bzw. Antibiotika-Resistenzgene und mobile genetische Elemente in die Böden eingetragen (Jechalke et al., 2014a). Van den Meersche et al. (2020) untersuchten diese Eintragungssituation in 5 landwirtschaftlichen Betrieben von der Ausbringung von Schweinegülle bis zum Erntezeitpunkt. In den betriebsspezifisch mit Antibiotika belasteten Schweinegülleproben wurden *Salmonella Typhimurium* und *Campylobacter coli* mit  $10^2$ - $10^3$  KBE/g Gülle sowie *Escherichia coli* mit  $10^5$  KBE/g Gülle bestimmt. Direkt nach der Gülleausbringung konnten in den bis dahin unbelasteten Böden *Salmonella Typhimurium* und *Campylobacter coli* allerdings mit nur  $0,1$ - $10^2$  KBE/g Boden nachgewiesen werden. Für *Escherichia coli* ergab sich ein Anstieg von  $0,1$ - $1$  KBE/g auf  $10^2$ - $10^3$  KBE/g Boden. Mit der Zeit war ein sukzessiver Rückgang dieser Abundanzen zu verzeichnen. Nach einem Monat waren diese zoonotischen Bakterien dann nicht mehr nachweisbar. Entsprechende Beobachtungen machten auch Stocker et al. (2015), die die Tenazität von *Escherichia coli* und Enterococci nach Gülleausbringung und simulierter Beregnung in Boden untersuchten. Während die Gesamtanzahl von Enterococci mit der Zeit rasch abnahm, durchlief *Escherichia coli* erst eine Wachstumsphase, der die Dezimierung 12-18 d nach der ersten Wachstumswoche folgte. Die begrenzte Lebensdauer dieser gülleassoziierten Bakterien in Boden war dabei abhängig von Bodenart, Bodentiefe und Beregnungsintensität. In den von Van den Meersche et al. (2020) untersuchten Böden stiegen nach Gülleausbringung die Abundanzen der untersuchten Antibiotika-Resis-

chend sensitiv sind (Thiele-Bruhn et al., 2020).

tenzgene von bodeninhärenten Hintergrundwerten zunächst an, um dann sukzessive bis nach der Ernte wieder auf die Hintergrundwerte zu sinken. Diese Veränderungen der Abundanzen wurden hier auf den unmittelbaren Einfluss der Gülleausbringung und nicht auf den durch Antibiotika-Rückstände in Gülle und Boden ausgeübten Selektionsdruck auf die Bakterien zurückgeführt. Entsprechende Beobachtungen berichteten auch Hund-Rinke et al. (2004) und Macedo et al. (2020). Diesen Abundanzrückgang führten Blau et al. (2017) darauf zurück, dass gülleassoziierte, resistenztragende Bakterien nicht ausreichend an die aeroben Milieubedingungen terrestrischer Oberböden adaptiert sind, um unter den vorherrschenden Nährstoff- und Feuchteverhältnissen in Konkurrenz mit der bodeninhärenten Mikroorganismengesellschaft langfristig überleben zu können. In einer Testplot-Studie untersuchten Wolters et al. (2018) die Einflüsse der Wirtschaftsdüngerausbringung auf Abundanzänderungen verschiedener Resistenzgene (*sul1*, *sul2*, *tet(A)*, *tet(M)*, *tet(Q)*, *tet(W)*, *qacEA1/qacE*) und mobiler genetischer Elemente (*intl1*, *intl2*, IncP-1, IncP-1 $\epsilon$ , LowGC plasmids) in einem seit Jahren mit Gärresten gedüngten Boden. Hierzu wurden Schweinegülle und Gärreste im Vergleich zu NPK-Mineraldüngern auf getrennten Testparzellen ausgebracht. Die Eintragungssituationen unterschieden sich entsprechend der jeweiligen Belastungen von Schweinegülle > Gärrest > Mineraldünger. Eingangs ansteigende Abundanzen fielen bis zur Ernte ab, so dass im undurchwurzelten Boden ("Bulk Soil") die Effekte der beiden organischen Dünger nur vorübergehend waren. In Proben aus der Mais-Rhizosphäre wurden nach Gölledüngung noch *sul1* und *intl1*, nach Gärrest-

düngung *tet(W)* detektiert. In einer Mikrokosmosstudie im Gewächshaus mit Salat (*Lactuca sativa* L. cv. Tizian) dagegen führte die Düngung von mit Doxycyclin dotierter Gülle insbesondere im "Bulk Soil" zu einer Anreicherung von Resistenzgenen. Blau et al. (2018) erklärten den geringeren Effekt in der Salat-Rhizosphäre mit einer dort schnelleren Biotransformation von Doxycyclin infolge der höheren Resilienz der prokaryotischen Bakteriengesellschaft.

In der oben bereits zitierten Testplot-Studie erfolgte in Maispflanzen weder ein Nachweis von Antibiotika-Rückständen noch von *sul1*, *tet(W)* und *int11*. In parallel untersuchten Kartoffelknollen eines anderen mit Schweinegülle gedüngten Testplots dagegen wurden zwar *sul1* und *int11* detektiert. Allerdings konnte nicht differenziert werden, ob die detektierten Gene aus Bakterien stammten, die außen an den Knollen anhafteten oder aus den Knollen extrahiert wurden (Kreuzig et al., 2017). Dennoch gelten Pflanzen als Reservoir für Antibiotikaresistente Bakterien bzw. transferable Antibiotika-Resistenzgene (Blau et al., 2019), was insbesondere für roh verzehrte Frischeprodukte wie Salat und Gemüse kritisch zu bewerten ist (Fronefeld et al., 2015).

Mittels quantitativer real-time PCR wird zwar der Einfluss mit Antibiotika-Rückständen belasteter organischer Wirtschaftsdünger auf die Abundanz von Resistenzgenen und mobilen genetischen Elementen in Böden deutlich aufgezeigt. Doch existieren für eine Risikoabschätzung dieser Rückstandssituation keine konkreten Bewertungskriterien. So leiteten Knapp et al. (2010) aus dem jahrzehntelangen Einsatz mit Tetracyclin-Antibiotika belasteter Gülle einen Anstieg von Antibiotika-Resistenzgenen in Böden um das 15-Fache von 1970 bis 2010 ab, während Van den Meersche et al. (2020) und Wol-

ters et al. (2018) dynamische Verläufe der Abundanzzunahme nach der Wirtschaftsdüngerausbringung bis zur Abundanzabnahme auf Anfangsniveau zum Erntezeitpunkt beschrieben. Auch sind Einflüsse auf horizontalen Gentransfer und Co-Selektion von Resistenzen schwierig einzuschätzen. Erst mit weiterentwickelten molekularbiologischen Methoden werden detailliertere Einblicke in die komplexen Interaktionen zwischen Antibiotikarückständen und Antibiotika-resistenten Bakterien in Wirtschaftsdüngern und bodeninherenten Mikroorganismengesellschaften gewonnen werden können (Blau et al., 2017). Aus diesen Gründen findet die Antibiotika-Resistenzbildung im EMA-Zulassungsverfahren für Tierarzneimittel bisher auch keine Berücksichtigung (Heberer und Köper, 2021). Auf der Basis der für Antibiotika, Anthelminthika und Kokzidiostatika in Böden ermittelten Rückstandssituationen ist in dieser ersten Folgenabschätzung aus der Wirtschaftsdüngerverbringung gegenwärtig keine unmittelbare Beeinträchtigung der Resilienz der Böden in der untersuchten Ackerbauregion abzuleiten. Bei einem langfristigen Einsatz belasteter Wirtschaftsdünger ist allerdings auch hier mit vermehrten Einträgen von Antibiotikarückständen und resistenten Bakterien bzw. Resistenzgenen und mobilen genetischen Elementen zu rechnen. Im Sinne des Vorsorgeprinzips ergibt sich deswegen die Notwendigkeit, durch weitere Optimierungsmaßnahmen in der konventionellen Tierhaltung eine weitestgehende Verminderung des Antibiotika-Einsatzes zu erzielen, um so für einen langfristigen Wirtschaftsdüngereinsatz die Pufferkapazität der Böden insbesondere für Antibiotika zu sichern und den Selektionsdruck auf die Entwicklung und Verbreitung von Resistenzen zu minimieren.

## 8. Fazit und Ausblick

Im QuWiN-Projekt wurden die sich durch die Anwendung von Antibiotika, Anthelminthika und Kokzidiostatika in der Schweine-, Rinder- und Geflügelhaltung ergebenden Rückstandssituationen in Gülle, Misten sowie Gärresten rückstandsanalytisch erfasst. Dabei ließen sich die Wirkstoffe nachweisen, die vermehrt an größere Tiergruppen über Futter und Wasser verabreicht wurden. Bei Einzeltieren angewendete Wirkstoffe konnten oftmals nicht detektiert werden. Eher durch betriebs- als durch produktionlinienspezifische Anwendungsmuster bedingte Rückstandskonzentrationen an Antibiotika, Anthelminthika und Kokzidiostatika waren dabei in Gülle und Misten höher als in korrespondierenden Gärresten, wodurch die Zweckmäßigkeit der Nutzung von Gärresten für Verbringung und Ausbringung als Bodendünger unterstrichen wurde. Für die Bewertung der angewendeten rückstandsanalytischen Multimethoden ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Effizienz der konventionellen Extraktionsverfahren für Wirkstoffe insbesondere aus den Klassen der Tetracycline und Fluorchinolone limitiert sind. Deswegen können die ermittelten Rückstandskonzentrationen teilweise unterschätzt werden. Darüber hinaus konnten das Antibiotikum Colistin, das Makrolid-Anthelminthikum Ivermectin und das Kokzidiostatikum Toltrazuril aufgrund messtechnisch sehr unterschiedlicher Anforderungen dieser Substanzen an Analysemethoden nicht analysiert werden.

Die Untersuchungen der Böden zeigten, dass trotz der langfristigen Wirtschaftsdüngerausbringung in den Veredelungsregionen sich selbst dort vielfach nur geringe Belastungen der Böden feststellen ließen. Dennoch wurden in zahlreichen Bodenproben Rückstände von Tetracyclin und Chlortetracyclin gefunden, die auf den Einsatz dieser Antibiotika aus Vorjahren zurückzuführen waren und damit das Akkumulationspotential für diese Substanzen

in Böden auswiesen. Bodenproben aus der Wirtschaftsdünger aufnehmenden Ackerbauregion waren überwiegend rückstandsfrei.

Auf der Basis der im QuWiN-Projekt ermittelten Rückstandssituationen lässt sich in dieser ersten Folgenabschätzung aus dem gegenwärtigen Einsatz von Wirtschaftsdüngern in der untersuchten Ackerbauregion keine unmittelbare Beeinträchtigung der Resilienz der Böden ableiten. Bei einem langfristigen Einsatz belasteter Wirtschaftsdünger ist allerdings auch hier mit vermehrten Einträgen von Antibiotika-Rückständen sowie resistenten Bakterien bzw. Resistenzgenen und mobilen genetischen Elementen zu rechnen. Um im Sinne des Vorsorgeprinzips die Pufferkapazität der Böden insbesondere für Antibiotika-Rückstände langfristig zu sichern und den Selektionsdruck auf dem Pfad Wirtschaftsdünger – Boden – Pflanze und damit die Anreicherung resistenter Bakterien möglichst gering zu halten, sind mit dem Ziel einer weitestmöglichen Verminderung des Antibiotika-Einsatzes die bereits in den letzten Jahren in verschiedenen Betrieben praktizierten Optimierungsmaßnahmen in der konventionellen Tierhaltung, z.B. Einstallung von Ferkeln aus nur einem Erzeugerbetrieb, Durchführung von Impfprogrammen, Verbesserung von Belüftungssystemen und Bruthygiene in der Geflügelhaltung, Einbeziehung von Tierärzten als Berater für die betriebspezifischen Haltungssysteme etc., voranzutreiben. Unter konsequenter Fortführung der betriebspezifischen Erfassung von Antibiotika-Anwendungen mittels TAM-Datenbank gilt es auch, bisher nicht ausgeschöpfte Verminderungspotentiale des Antibiotika-Einsatzes zu identifizieren, ohne den Grundsatz des Tierschutzes, dass kranke Tiere medizinisch behandelt werden müssen, zu missachten.

Für eine abschließende Folgenabschätzung mit der Festlegung von Qualitätsstandards für die Wirtschaftsdüngerverbringung sind nicht nur die Rückstandssituationen in Oberböden, sondern auch mögliche Verlagerungen von Antibiotika-Rückständen vom Boden in Oberflächengewässer, Grundwasserleiter und Pflanzen einzubeziehen. Bezüglich der Risikobewertung ökotoxikologischer Effekte in Böden ist schließlich die Weiterentwicklung ökotoxikologischer Tests unter Freilandbedingungen ("Higher Tier Tests") sowie die Etablierung molekularbiologischer Methoden erforderlich, um auch synergistische Effekte von Substanzgemischen (Antibiotika und Metaboliten mit anderen Tierarzneimitteln, Pflanzenschutzmitteln, Schwermetallen) erfassen bzw. funktionelle Endpunkte sensitiver bestimmen zu können. Ferner gilt es, offene Fragen zur Tenazität resistenztragender Bakterien in Böden mit der Auswirkung auf den horizontalen Gentransfer von Wirtschaftsdünger- zu boden- und pflanzenassoziierten Bakterien einschließlich der Co-Selektion von Resistenzen zu beantworten. Hierzu gilt es zukünftig, die komplexen Interaktionen zwischen Antibiotika-Rückständen und resis-

tenten Bakterien in Wirtschaftsdüngern und Mikroorganismengesellschaften in Böden weitergehend aufzuklären und konkrete Bewertungskriterien zu definieren.

Die Beantwortung dieser offenen rückstandsanalytischen, ökotoxikologischen und mikrobiologischen Forschungsfragen sollte in einem interdisziplinären Verbundforschungsprojekt vorangetrieben werden. Hierzu wäre allerdings der Fokus der Forschungsförderung zu ändern. Bisher zielten Monitoring-Untersuchungen auf die Generierung möglichst zahlreicher Detailinformationen aus vielen Betrieben ab, um einen breiten Überblick über die gegenwärtigen Rückstandssituationen in Wirtschaftsdüngern und Böden zu erarbeiten. Für eine möglichst tiefenscharfe Parameteridentifizierung zur fundierteren Prozessaufklärung der Zusammenhänge von Antibiotika-Anwendungen und Antibiotika-Rückständen bis zur Entstehung und Verbreitung von Resistenzen über Boden/Pflanzen-Systeme in die Nahrungskette bedarf es allerdings einer Fokussierung auf scharf umrissene Fallstudien in gezielt ausgewählten Betrieben zuzüglich korrespondierender Laborexperimente.

## 9. Literaturverzeichnis

- AMG (2013): Bericht des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft über die Evaluierung des Antibiotikaminimierungskonzepts der 16. AMG-Novelle. <https://www.bmel.de/DE/themen/tiere/tierarzneimittel/kurzfassung16-amg-novelle.html>.
- Bak, S.A., Hansen, M., Pedersen, K.M., Halling-Sørensen, B., Björklund, E. (2013): Quantification of four ionophores in soil, sediment and manure using pressurized liquid extraction. *J. Chromatogr. A*, 1307, 27-33.
- BBA, Federal Biological Research Center for Agriculture and Forestry (1998): Data requirements and criteria for decision-making in the European Union and the Federal Republic of Germany for the authorization procedure of plant protection products. *Mitt. a. d. Bundesanst.*, 358, 63-68.
- Behnen, W.J. (2020): Persönliche Mitteilung.
- Beiß-Delkeskamp, T., Bokelmann, A., Tendler, L., Weber, C. (2020): Verbundprojekt Wirtschaftsdüngermanagement. Teilprojekt III, Ackerbauregionen. <https://www.lwk-niedersachsen.de/index.cfm/portal/betriebumwelt/nav/2092/article/35221.html>.
- Berendsen, B.J.A., Lahr, J., Nibbeling, C., Jansen, L.J.M., Bongers, I.E.A., Wipfler, E.L., van de Schans, M.G.M. (2018). The persistence of a broad range of antibiotics during calve, pig and broiler manure

- storage. *Chemosphere*, 204, 267–276.
- Blau, K., Bettermann, A., Jechalke, S., Fornefeld, E., Vanrobaeys, Y., Stalder, T., Top, E.M., Smalla, K. (2018): The transferable resistome of produce. *mbio*, 9, e01300-18.
- Blau, K., Casadevall, L., Wolters, B., Van den Meersche, T., Kreuzig, R., Smalla, K., Jechalke, S. (2017): Soil texture-dependent effects of doxycycline and streptomycin applied with manure on the bacterial community composition and resistome. *FEMS Microbiol.*, 94, 145.
- Blau, K., Jacquiod, S., Sørensen, S.J., Su, J.-Q., Zhu, Y.-G., Smalla, K., Jechalke, S. (2019): Manure and doxycycline affect the bacterial community and its resistome in lettuce rhizosphere and bulk soil. *Front. Microbiol.*, 10, 725.
- BVL, Bundesanstalt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (2019): Erneut weniger Antibiotika in der Tiermedizin abgegeben. [https://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Pressemitteilungen/05\\_tierarzneimittel/2019/2019\\_07\\_25\\_PI\\_Antibiotikaabgabe.html](https://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Pressemitteilungen/05_tierarzneimittel/2019/2019_07_25_PI_Antibiotikaabgabe.html).
- Chen, Y.S., Zhang, H.B., Lou, Y.M., Song, J. (2012): Occurrence and assessment of veterinary antibiotics in swine manures: A case study in East China. *Chinese Sci. Bull.*, 57, 606-614.
- Dahms, C., Hübner, N.-O., Cuny, C., Kramer, A. (2014): Occurrence of methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* in farm workers and the livestock environment in Mecklenburg-Western Pomerania, Germany. *Acta Vet. Scand.*, 2014, 56, 53.
- Dahms, C., Hübner, N.-O., Kossow, A., Mellmann, A., Dittmann, K., Kramer, A. (2015): Occurrence of ESBL-producing *Escherichia coli* in livestock and farm workers in Mecklenburg-Western Pomerania, Germany. *Plos One*, 10, e014326.
- DIN 38414-8 (1985): Schlamm und Sedimente (Gruppe S), Bestimmung des Faulverhaltens.
- EC (2002): Decision 2002/657/EC implementing council directive 96/23/EC, concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results. *Off. J. Eur. Commun.*, 8-36.
- EC (2006): Regulation (EC) No. 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 Concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), Establishing a European Chemicals Agency, Amending Directive 1999/45/EC and Repealing Council Regulation (EEC) No. 793/93 and Commission Regulation (EC) No. 1488/94 as well as Council Directive 76/769/EEC and Commission Directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC.
- EFSA, European Food and Safety Authority (2010): Scientific opinion on the safety and efficacy of Maxiban® G160 (narasin and nicarbazin) for chicken for fattening. *EFSA J.*, 8, 1574.
- EU (2003): Verordnung (EG) Nr. 1831/2003 des Europäischen Parlaments und Rates über Zusatzstoffe zur Verwendung in der Tierernährung. *Amtsblatt der Europäischen Union*. L 268/29. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=celex:32003R1831>.
- Fichter, P.M., Holden, P.W. (1992): A field study to meet United States Environmental Protection Agency regulatory for measurement of movement of pesticides to ground water. *Brighton Crop Protect. Conf. Pests. Diseases*, 7C (15), 853-858.
- Förster, M., Laabs, V., Lamshöft, M., Groeneweg, J., Zühlke, S., Spitteller, M., Krauss, M., Kaupenjohann, M., Amelung, W. (2009): Sequestration of manure-applied sulfadiazine residues in soils. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 1824-1830.
- Fornefeld, E., Schikora, A., Berg, G., Grosch, R., Erlacher, A., Kühne, T., Smalla, K. (2015): Humanpathogene Bakterien auf Pflanzen. *J. Kulturpfl.*, 67, 297-309.

- Gans, O., Weiss, S., Sitka, A., Pfundtner, E., Scheffknecht, C., Scharf, S. (2008): Determination of selected veterinary antibiotics and quaternary ammonium compounds in digestates of biogas plants in Austria. Proceedings of the international congress CODIS 2008, Compost and digestate: sustainability, benefits, impacts for the environment and for plant production, 67-71.
- Gans, O., Pfundtner, E., Winckler, Ch., Bauer, A. (2010): Antibiotika in Biogasanlagen. Umweltbundesamt Wien, Austria, Report REP-0287, ISBN 978-3-99004-088-1, 1-48.
- Gillings, M.R. (2014): Integrons: Past, present, and future. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 78, 257-277.
- Gillings, M.R., Gaze, W.H., Pruden, A., Smalla, K., Tiedje, J.M., Zhu, Y.-G. (2015): Using the class 1 integron-integrase gene as a proxy for anthropogenic pollution. *Int. Soc. Microbiol. Ecol. J.*, 9, 1269-1279.
- Glaeser, S.P., Sowinsky, O., Brunner, J.S., Dott, W., Kämpfer, P. (2016): Cultivation of vancomycin-resistant enterococci and methicillin-resistant staphylococci from input and output samples of German biogas plants. *FEMS Microbiol. Ecol.*, 92, fiw010.
- Hannappel, S., Groeneweg, J., Zühlke, S. (2014): Antibiotika und Antiparasitika im Grundwasser unter Standorten mit hoher Viehbesatzdichte. UBA-Texte 27/2014, ISSN 1862-4804, 156 S.
- Hannappel, S., Köpp, C., Balzer, F., Karfusehr, C. (2017): Tierarzneimittel-Wirkstoffe im Grundwasser Norddeutschlands – Vorkommen, Eintragungspfade und Fundaufklärung. *Zb. Geol. Paläont.*, 1, 79-90.
- Hansen, M., Krogh, K.A., Björklund, E., Brandt, A., Halling-Sørensen, B. (2009): Environmental risk assessment of ionophores. *Trends Anal. Chem.*, 28, 534-542.
- Heberer, T., Köper, L. (2021): Persönliche Mitteilung.
- Heise, J., Höltege, S., Schrader, S., Kreuzig, R. (2006): Chemical and biological characterization of non-extractable sulfonamide residues in soil. *Chemosphere*, 65, 2352-2357.
- Heuer, H., Smalla, K. (2007): Synergistic effect of pig manure and sulfadiazine on the spread of bacterial antibiotic resistance in manured soil. *Environ. Microbiol.*, 9, 657-666.
- Hoeksma, P., Ognk, N.W.M., Eriks, P.J.L., Groot Roessink, G. (1995): Bemonstering von Varkens- en runderveedrijfmest in silo's. Wageningen, NL: IMAG-DLO-III. Rapport/Dienst Landbouwkundig Onderzoek, Instituut voor Milieu in Agritechniek, 95-18.
- Hollis, J.M. (1991): Mapping the vulnerability of aquifers and surface waters to pesticide contamination at the national/regional scale. In: Walker, A. (Ed.), Monograph No. 47, 25<sup>th</sup>-27<sup>th</sup> March. Pesticides in soils and water: Current perspectives. Proceedings of symposium organised by the British Crop Production Council. University of Warwick, Coventry, United Kingdom.
- Hornbostel, M. (2020): Antibiotika-Rückstände in güllegedüngten Böden: Experiment-basierte Ansätze zu einer Risikobewertung. Masterarbeit, Technische Universität Braunschweig.
- Hu, X.-G., Lou, Y., Zhou, Q.-X., Xu, L. (2008): Determination of thirteen antibiotics residues in manure by solid phase extraction and high performance liquid chromatography. *Chinese J. Anal. Chem.*, 36, 1162-1166.
- Hu, X.-G., Zhou, Q., Luo, Y. (2010): Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soil, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, northern China. *Environ. Pollut.*, 158, 2992-2998.
- Hund-Rinke, K., Simon, M., Lokow, T. (2004): Effects of tetracycline on the soil microflora: Function, diversity, resistance. *J. Soils Sediments*, 4, 11-16.
- Jechalke, S., Heuer, H., Siemens, J., Amelung, Smalla, K. (2014a): Fate and effects of veterinary antibiotics in soil. *Trends Microbiol.*, 22, 536-545.
- Jechalke, S., Schreiter, S., Wolters, B., Dealtry, S., Heuer, H., Smalla, K. (2014b): Widespread dissemination of

- class 1 integron components in soils and related ecosystems as revealed by cultivation-independent analysis. *Front. Microbiol.* 4, 420.
- Kim, S.-C., Carlson, K. (2007): Quantification of human and veterinary antibiotics in water and sediment using SPE/LC/MS/MS. *Anal. Bioanal. Chem.*, 387, 1301-1315.
- Knapp, C.A., Dolfing, J., Ehlert, P.A.I., Graham, D.W. (2010): Evidence of increasing antibiotic resistance gene abundances in archived soils since 1940. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44, 580-587.
- Kreuzig, R. (2010): The reference manure concept for transformation tests of veterinary medicines and biocides in liquid bovine and pig manures. *Clean*, 38, 697-705.
- Kreuzig, R., Blümlein, K., Höltge, S. (2007a): Fate of the benzimidazole antiparasitics flubendazole and fenbendazole in manure and manured soil. *Clean*, 35, 488-494.
- Kreuzig, R., Hartmann, C., Teigeler, J., Cvetković, B., Schlag, P., Höltge, S. (2010a): Development of a novel concept for fate monitoring of biocides in manure and manured soil taking <sup>14</sup>C-imazalil as an example. *Chemosphere*, 79, 1089-1094.
- Kreuzig, R., Höltge, S. (2005): Investigations on the fate of sulfadiazine in manured soils: Laboratory experiments and test plot studies. *Environ. Toxicol. Chem.*, 24, 771-776.
- Kreuzig, R., Höltge, S., Heise, J., Kolb, M., Berenzen, N., Hahn, T., Jergentz, S., Wogram, J., Schulz, R. (2007b): Untersuchungen zum Abflussverhalten von Veterinärpharmaka bei Ausbringung von Gülle auf Ackerland und Weide (Runoff-Projekt). UBA-Texte 24/07, ISSN 1862-4804. Umweltbundesamt, Berlin, 161 S.
- Kreuzig, R., Höltge, S., Heise, J., Schmanteck, I., Stein, F., Batarseh, M. (2007c): Veterinary Medicinal Products in Manures and Manured Soils: Development of a Technical Protocol for Laboratory Tests. UBA-Texte 45/07, ISSN 1862-4804. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, 142 S.
- Kreuzig, R., Schlag, P., Teigeler, J., Hartmann, C., Cvetković, B. (2010b): Technical protocol: Transformation of biocides in liquid manures. UBA-Texte 45/07, ISSN 1862-4804. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, 116 S.
- Kreuzig, R., Schröder, U., Hartung, S., Widyasari, A., Wolters, B., Smalla, K. (2016): Antibiotika in Schweinegülle: Entwicklung von Strategien für Güllebehandlungsverfahren zur gleichzeitigen Verminderung der Güllebelastung mit Antibiotika und Antibiotika-Resistenzgenen (AiSG-Projekt). BMELV/ BLE-Forschungsvorhaben 2810HS032, 2011-2014.  
[https://service.ble.de/ptdb/index2.php?detail\\_id=23370&site\\_key=141&stichw=10HS032 &zeilenzahl\\_zaehler=2#newContent](https://service.ble.de/ptdb/index2.php?detail_id=23370&site_key=141&stichw=10HS032 &zeilenzahl_zaehler=2#newContent).
- Kreuzig, R., Widyasari-Mehta, A., Wolters, B., Suwito, H.R.K.A., Smalla, K. (2017): Antibiotika in Gülle aus Schweinehaltungen: Untersuchungen zum Pfad Gülle – Boden – Pflanze (AiGBP-Projekt). BMELV/ BLE-Forschungsvorhaben 2814HS001, 2014-2015 (unveröffentlicht).
- Li, Y.-X., Zhang, X.-L., Li, W., Lu, X.-f., Liu, B., Wang, J. (2013): The residues and environmental risks of multiple veterinary antibiotics in animal feces. *Environ. Monit. Assess.*, 185, 2211-2220.
- Loeffler, D., Hatz, A., Albrecht, D., Fligg, M., Hogeback, J., Ternes, T.A. (2020): Determination of non-extractable residues in soils: Towards a standardised approach. *Environ. Pollut.*, 259, 113826.
- Loftin, K.A., Adams, C.D., Meyer, M.T., Surampalli, R. (2008): Effects of ionic strength, temperature, and pH on degradation of selected antibiotics. *J. Environ. Qual.*, 37, 378–386.
- LWK, Landwirtschaftskammer Niedersachsen (2020): Nährstoffbericht für Niedersachsen 2018/19. 220 S.  
<https://www.lwk-niedersachsen.de/index.cfm/portal/meldeprogrammwirtschaftsduenger/nav/1787/article/35279.html>.

- Macedo, G., Hernandez-Leal, L., van der Maas, P., Heederik, D., Mevius, D., Schmitt, H. (2020): The impact of manure and soil texture on antimicrobial resistance gene levels in farmlands and adjacent ditches. *Sci. Total Environ.*, 737-139563.
- NLWKN, Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz. (2012): Grundwasser: Untersuchung des mineralischen Stickstoffs im Boden. 8, 1-72.
- OECD (1981b): Guideline for testing of chemicals. Adsorption/Desorption. 106.
- OECD (1981b): Guideline for testing of chemicals. Inherent Biodegradability in Soil. 304A.
- OECD (2000): Guideline for testing of chemicals. Adsorption-desorption using a batch equilibrium method. 106.
- OECD (2002): Guideline for the testing of chemicals. Aerobic and anaerobic transformation in soil. 307.
- Pan, X., Qiang, W., Ben, W., Chen, M. (2011): Residual veterinary antibiotics in swine manure from concentrated animal feeding operations in Shandong Province, China. *Chemosphere*, 84, 695-700.
- Peek, H.W., Landman, W.J.M. (2011): Coccidiosis in poultry: anticoccidial products, vaccines and other prevention strategies, *Vet. Quarterly*, 31, 143-161.
- Qiao, M., Chen, W., Su, J., Zhang, B., Zhang, C. (2012): Fate of tetracyclines in swine manure of three selected swine farms in China. *J. Environ. Sci.*, 24, 1047-1052.
- Ratsak, C., Guhl, B., Zühlke, S., Delschen, T. (2013): Veterinärantibiotikarückstände in Gülle und Gärresten aus Nordrhein-Westfalen. *Environ. Sci. Europe*, 25, 1-11.
- Römbke, J. (2020): Persönliche Mitteilung. QuWiN-Fachgespräch, Braunschweig, 30.09.2020.
- Sassman, S.A., Lee, L.S. (2007): Sorption and degradation in soils of veterinary ionophore antibiotics: Monensin and lasalocid. *Environ. Toxicol. Chem.*, 26, 1614-1621.
- Schäffer, A., Kästner, M., Trapp, S. (2018): A unified approach for including non-extractable residues (NER) of chemicals and pesticides in the assessment of persistence. *Environ. Sci. Eur.*, 30, 51.
- Schauss, K., Focks, A., Leininger, S., Kotzerke, A., Heuer, H., Thiele-Bruhn, S., Sharma, S., Wilke, B.-M., Matthies, M., Smalla, K., Munch, J.C., Amelung, W., Kaupenjohann, M., Schloter, M., Schleper, C. (2009): Dynamics and functional relevance of ammonia-oxidizing archaea in two agricultural soils. *Environ. Microbiol.*, 11, 446-456.
- Smalla, K. (2020): Persönliche Mitteilung. QuWiN-Fachgespräch, Braunschweig, 30.09.2020.
- Spielmeyer, A., Ahlborn, J., Hamscher, G. (2014): Simultaneous determination of 14 sulfonamides and tetracyclines in biogas plants by liquid-liquid extraction and liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.*, 406, 2513-2524.
- Spielmeyer, A., Petri, M.S., Höper, H., Hamscher, G. (2020): Long-term monitoring of sulfonamides and tetracyclines in manure amended soils and leachate samples – A follow-up study. *Heliyon*, 6, e04656.
- Stocker, M.D., Pachespsky, Y.A., Hill, R.L., Shelton, D.R. (2015): Depth-dependent survival of *Escherichia coli* and Enterococci in soil after manure application and simulated rainfall. *Appl. Environ. Microbiol.*, 81, 4801-4808.
- Sun, P., Barmaz, D., Cabrera, M.L., Pavlostathis, S.G., Huang, C.-H. (2013): Detection and quantification of ionophore antibiotics in runoff, soil and poultry litter. *J. Chromatogr. A.*, 1312, 10-107.
- Thiele-Bruhn, S. (2019): Environmental risks from mixtures of antibiotic pharmaceuticals in soils – a literature review. Umweltbundesamt, Texte 32/2019, ISSN 1862-4804, 119 S.
- Thiele-Bruhn, S., Schloter, M., Wilke, B.-M., Beaudette, L.A., Martin-Laurent, F., Cheviron, N., Mouglin, C., Römbke, J. (2020): Identification of new microbial functional standards for soil quality assessment. *Soil (EGU)* 6: 17-34.

- Toth, J.D., Feng, Y., Dou, Z. (2011): Veterinary antibiotics at environmentally relevant concentrations inhibit soil iron reduction and nitrification. *Soil Biol. Biochem.*, 43, 2470-2472.
- Van den Meersche, T., Rasschaert, G., Vanden Nest, T., Haesebrouck, F., Herman, L., Van Coille, E., Van Weyenberg, S., Daeseleire, E., Heydrickx, M. (2020): Longitudinal screening of antibiotic residues, antibiotic resistance genes and zoonotic bacteria in soils fertilized with pig manure. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 27, 28016-28029.
- Varel, V.H., Wells, J.E., Shelver, W.L., Rice, C.P., Armstrong, D.L., Parker, D.B. (2012): Effect of anaerobic digestion temperature on odour, coliforms and chlortetracycline in swine manure or monensin in cattle manure. *J. Appl. Microbiol.*, 112, 705-715.
- VDI 4630 (2006): Richtlinie für die Vergärung organischer Stoffe- Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche.1-92.
- VICH (2003), International Cooperation on Harmonization of Technical Requirements for Registration of Veterinary Medicinal Products: Environmental impact assessment (EIAs) for veterinary medicinal products (VMPs) – Phase II Draft Guidance. VICH GL38, Ecotoxicity Phase II, Bruxelles, Belgium.
- Wallmann, J., Bender, A., Bode, C., Köper, L.M., Heberer, T. (2019): Abgabemengenerfassung antimikrobiell wirksamer Stoffe in Deutschland 2018. *Dt. Tierärztebl.*, 67, 1082-1090.
- Wallmann, J., Bode, C., Köper, L., Heberer, T. (2020): Abgabemengenerfassung Antibiotika in Deutschland 2019. *Dt. Tierärztebl.*, 68, 1102-1109.
- Widyasari-Mehta, A. (2017): Antibiotic residues in farm fertilizers from conventional pig husbandry: A challenge for fate monitoring at farm and laboratory scale. Dissertation, Technische Universität Braunschweig. Shaker Verlag, Aachen. ISBN 978-3-8440-5079-0.
- Widyasari-Mehta, A., Hartung, S., Kreuzig, R. (2016a): From the application of antibiotics to antibiotic residues in liquid manures and digestates: A screening study in one European center of conventional pig husbandry. *J. Environ. Manage.*, 177, 129-137.
- Widyasari-Mehta, A., Suwito, H.R.K.A., Kreuzig, R. (2016b): Laboratory testing on the anaerobic biotransformation of the veterinary antibiotic doxycycline during liquid pig manure and digestate storage. *Chemosphere*, 149, 154-160.
- Winckler, C., Engels, H., Hund-Rinke, K., Luckow, T., Simon, M., Steffens, G. (2004): Verhalten von Tetracyclinen und anderen Veterinärantibiotika in Wirtschaftsdünger und Boden. UBA-Texte 44/04, ISSN 0722-186X. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, 157 S.
- Winterfeld, D.T. (2020): Labortests zur Elimination ausgewählter Kokzidiostatika aus Geflügelmistern durch die anaerobe Stoffumwandlung in Biogasanlagen. Masterarbeit, Technische Universität Braunschweig.
- Wolters, B., Ding, G.-C., Kreuzig, R., Smalla, K. (2016a): Full-scale mesophilic biogas plants using manure as C-source: bacterial community shifts along the process cause changes in the abundance of resistance genes and mobile genetic elements. *FEMS Microbiol. Ecol.*, 92, fiv 163.
- Wolters, B., Jacquiod, S., Sørensen, S.J., Widyasari-Mehta, A., Bech, T.A., Kreuzig, R., Smalla, K. (2018): Bulk soil and maize rhizosphere resistance genes, mobile genetic elements and microbial communities are differently impacted by organic and inorganic fertilization. *FEMS Microbiol. Ecol.*, 94, F1Y027.
- Wolters, B., Kyselkova, M., Krögerrecklenfort, E., Kreuzig, R., Smalla, K. (2015). Transferable antibiotic resistance plasmids from biogas plant digestates often belong to the IncP-1ε subgroup. *Front. Microbiol.*, doi: 10.3389\_fmich.2014.00765.

- Wolters, B., Widyasari-Mehta, A., Kreuzig, R. Smalla, K. (2016b): Contaminations of organic fertilizers with antibiotic residues, resistance genes, and mobile genetic elements mirroring antibiotic use in livestock? *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 100, 9343-9353.
- Zellmann, D. (2020): Persönliche Mitteilung.
- Zellmann, D. (2021): Antibiotika, Anthelminthika und Kokzidiostatika in Wirtschaftsdüngern und Böden: Betriebsspezifische Analyse von Anwendungen, Rückständen und Risiken. Dissertation. Technische Universität Braunschweig.
- Zhou, L.-J., Ying, G.-G., Liu, S., Zhang, R.-Q., Lai, H.-J., Chen, Z.-F., Pan, C.-G. (2013a): Excretion masses and environmental occurrence of antibiotics in typical swine and dairy cattle in China. *Sci. Total Environ.*, 444, 183-195.
- Zhou, L.-J., Ying, G.-G., Zhang, R.-Q., Liu, S., Lai, H.-J., Chen, Z.-F., Yang, B., Zhao, J.-L. (2013b): Use patterns, excretion masses and contamination profiles of antibiotics in a typical swine farm, south China. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 15, 802-813.

## 10. Glossar

Abundanz	Häufigkeit von z.B. resistenten Bakterien, Resistenzgenen
aerob	Milieu mit Sauerstoff
Aliquot	Teil einer Probe
anaerob	Milieu ohne Sauerstoff
Analyt	zu analysierende Substanz (z.B. Tierarzneimittel)
Anthelminthika	Tierarzneimittel zur Entwurmung
Antibiotika	Tierarzneimittel mit antibakteriellen Wirkstoffen
Antiparasitika	Tierarzneimittel mit antiparasitischen Wirkstoffen
Bestimmungsgrenze	kleinste zu bestimmende Konzentration eines Analyten in einer Analysenlösung
Bioanalytik	analytische Methoden der Biochemie, Molekularbiologie, Medizin
Biotransformation	mikrobielle Umwandlung organischer Substanzen, z.B. von Tierarzneimitteln in Boden, mit Mineralisation sowie Bildung extrahierbarer und nicht-extrahierbarer Rückstände
Boden	Umwandlungsprodukt mineralischer und organischer Substanzen, durchsetzt mit Luft und Wasser sowie Bodenorganismen. Boden fungiert als Standort höherer Pflanzen und ist damit die Voraussetzung für das Leben von Mensch und Tier. Für Umweltchemikalien ist Boden ein wichtiges Puffer-, Transformations- und Transportsystem
Bodenart	Korngrößenverteilung von Sand, Schluff und Ton
Bodenbiodiversität	Zusammensetzung und Vielfalt von Gesellschaften der Bodenorganismen (Edaphon: Bakterien, Pilze, Nematoden, Arthropoden, Regenwürmer, Enchyträen)

Bodenfunktionsdiversität	ökosystemare Leistungen von Bodenorganismen bezüglich des Abbaues organischer Substanzen in Böden
Bodentyp	bodengenetische Farbdifferenzierung von A-, B- bzw. C-Horizonten in Böden (Ober-, Unterboden, Untergrund)
Bulk Soil	nicht durchwurzelter Boden
Clean up	Verfahren der Extraktreinigung (s. Rückstandsanalytik)
Dränage	Entwässerungssystem in Böden
Endpunkt	Zielausrichtung eines ökotoxikologischen Tests auf z.B. Mortalität, Inhibition, Biomasseproduktion, Reproduktion
Expositionsanalyse	Abschätzung oder messtechnische Erfassung der Konzentrationen von Umweltchemikalien (Predicted Environmental Concentration; PEC)
Extraktion	Behandlung von Umweltproben mit Lösungsmitteln zur Freisetzung der zu analysierenden Umweltchemikalien (s. Rückstandsanalytik)
Fermentation	anaerobe Stoffumwandlung (Gärung) in 4 Phasen: Hydrolse von Biomasse, Säure-, Essigsäure- und Methan-Bildung
Gärrest	nährstoffreicher Rückstand der anaeroben Stoffumwandlung in Biogasanlagen, der als organischer Bodendünger eingesetzt wird
geschlossenes System	Haltungssystem für Schweine von Zucht bis Mast
Gülle	Wirtschaftsdünger aus Tierexkrementen, Einstreu, Wasser
Huminstoffe	Umwandlungsprodukte aus Biomasse, z.B. in Böden differenziert in Fulvosäuren, Huminsäure, Humine anhand unterschiedlicher Löslichkeiten in Säuren und Alkalien
Integrans	Genabschnitte, die DNA-Bereiche aus einem Chromosom oder Plasmid einfangen und diese in andere Bakterien einbringen können
Ionophor	Molekül, das die Permeabilität von Membranen für Ionen erhöht (s. Kokzidiostatika)
$K_d$	Sorptionskoeffizienten für Umweltchemikalien z.B. in Boden, die die Verteilung adsorbierter und extrahierbarer Anteile ausweisen
$K_{oc}$	Sorptionskoeffizient normiert auf die organische Bodensubstanz (OC)
Kokzidiostatika	Wirkstoffe gegen Kokzidiose ( <i>Eimeria</i> spp.), eine durch intrazellulär-parasitische Eukaryoten verursachte Darmerkrankung, die tierärztlich oder als Futtermittelzusatzstoffe verabreicht werden. Kokzidiostatika werden in ionophore (natürliche) und synthetische Wirkstoffe mit kokzidizider und antibakterieller bzw. ausschließlich kokzidizider Wirkung unterschieden
LC/MS/MS	Flüssigchromatographie/Tandem-Massenspektrometrie: Messverfahren der Rückstandsanalytik
Metabolit	Umwandlungsprodukt aus mikrobiellem Abbau organischer Substanzen
Mineralisation	Umwandlung organischer Substanzen in Kohlendioxid und Wasser

mobile genetische Elemente	DNA-Abschnitte, die durch Rekombination innerhalb eines Replicons (z.B. eines Chromosoms) oder von einem auf ein anderes Replicon (z.B. vom Chromosom auf ein Plasmid) übertragen werden können
nicht-extrahierbare Rückstände	Rückstände von organischen Umweltchemikalien, die nach erschöpfender Behandlung von z.B. Bodenproben mit organischen Lösungsmitteln (Extraktion) in der Probenmatrix verbleiben
Nominalkonzentration	berechnete Konzentration einer Testsubstanz
Oberflächenabfluss	erosionsbedingte Verlagerung (Runoff) von z.B. Pflanzenschutzmitteln, Tierarzneimitteln von Bodenoberflächen in Oberflächengewässer
Ökotoxikologie	Studium der adversen Effekte von Umweltchemikalien auf Populationen und Gemeinschaften von Pflanzen, Tieren und Mikroorganismen, so wie diese in der Natur vorkommen und organisiert sind
PEC/PNEC-Konzept	Risikocharakterisierung unter Einbeziehung von Risikoquotienten (RQ), Predicted Environmental Concentration (PEC) und Predicted No Effect Concentration (PNEC). RQ = PEC/PNEC mit: RQ < 1: gegenwärtig keine Hinweise auf eine Umweltgefährdung RQ > 1: Umweltrisiko besteht, Maßnahmen empfehlenswert
Persistenz	Beständigkeit von Umweltchemikalien gegen Biotransformation
Plasmide	extrachromosomale, doppelsträngige DNA-Moleküle, die sich als eigenständige genetische Einheit unabhängig vom im Nucleoid bzw. Nucleus lokalisierten Erbgut replizieren können
Radiotraceranalytik	instrumentelles Verfahren zur Bestimmung von isotonenmarkierten Testsubstanzen ( <sup>14</sup> C- oder <sup>3</sup> H-markierte Radiochemikalien)
Resilienz	Widerstandsfähigkeit von Böden gegenüber Umwelteinflüssen
Resistenz	genetisch fixierte Toleranz
Resistenzgene	Gene, die für Faktoren codieren, die die Zellen gegenüber z.B. Antibiotika, Tensiden und Schwermetallen widerstandsfähig machen
Rhizosphäre	unmittelbar von Pflanzen beeinflusster Boden
Risiko	Schadenshöhe x Eintrittswahrscheinlichkeit
Rückstandsanalytik	instrumentelles Verfahren zur Bestimmung organischer Umweltchemikalien mit Extraktion, Clean up sowie messtechnischer Identifikation und Quantifikation der Analyten
Sequestrierung	mikrobiell induzierter Prozess der Festlegung organischer Umweltchemikalien (z.B. in Böden, Sedimenten) mit der Bildung nicht-extrahierbarer Rückstände
Silylierung	Reaktion von Silylierungsreagenzien (z.B. Trimethylchlorsilan) mit polaren funktionellen Gruppen unter Bildung von z.B. Silylethern. In der Bodenanalytik werden so physikalisch eingeschlossene Rückstände von z.B. Tierarzneimitteln aus Huminstoffstrukturen freigesetzt

Sorption	physikochemischer Prozess der Festlegung von anorganischen und organischen Umweltchemikalien (z.B. in Böden, Sedimenten)
TAM-Datenbank	Antibiotika-Datenbank gemäß Mitteilungspflichten nach Tierarzneimittelgesetz AMG § 58 a,b
Tenazität	Widerstandsfähigkeit von Mikroorganismen
Umweltchemikalien	anorganische und organische Stoffe synthetischen und natürlichen Ursprungs, die durch menschliches Zutun beabsichtigt oder unbeabsichtigt in solchen Mengen in die Umwelt gebracht werden, dass sie Lebewesen bzw. ökologische Funktionsabläufe gefährden können.
Verlagerung	Transport von z.B. Umweltchemikalien auf/in Böden (Oberflächenabfluss/Versickerung)
Wirkungsanalyse	Ermittlung der Wirkungsschwelle von Umweltchemikalien in ökotoxikologischen Tests (Predicted No Effect Concentration; PNEC)
Wirtschaftsdünger	in der Tierproduktion aus Exkrementen anfallende organische Dünger (Gülle, Mist, Gärrest)
Zoonose	Infektionskrankheiten, die von Tier auf Mensch und von Mensch auf Tier übertragbar sind

