

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Förderkennzeichen 3707 67 403
UBA-FB 001351/E

Leitfaden: Abbau von Bioziden in Gülle

Kurzfassung

von

Robert Kreuzig

Patrick Schlag

Jennifer Teigeler

Constanze Hartmann

Benjamin Cvetkovi

Technische Universität Braunschweig
Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

UMWELTBUNDESAMT

Diese Publikation ist ausschließlich als Download unter <http://www.uba.de/uba-info-medien/3993.html> verfügbar. Hier finden Sie auch den vollständigen Texte-Band (auf Englisch), eine englische Kurzfassung und den Leitfaden "Technical Protocol for Laboratory Tests of Transformation of Veterinary Medicinal Products and Biocides in Liquid Manures".

Die in der Studie geäußerten Ansichten und Meinungen müssen nicht mit denen des Herausgebers übereinstimmen.

Herausgeber: Umweltbundesamt
Postfach 14 06
06813 Dessau-Roßlau
Tel.: 0340/2103-0
Telefax: 0340/2103 2285
E-Mail: info@umweltbundesamt.de
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>

Redaktion: Fachgebiet IV 2.2 Arzneimittel, Wasch- und Reinigungsmittel
Dr. Jutta Klein-Goedicke

Dessau-Roßlau, Juli 2010

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Innovatives Konzept für Labortests

Im Rahmen des aktuellen Zulassungsverfahrens sind Biozide für den Einsatz als Insektizide oder Desinfektionsmittel in Ställen der Tierhaltung gemäß "TNsG for data requirements for active substances and biocidal products (2000)" auf ihre vollständige biologische Abbaubarkeit unter anaeroben Milieubedingungen hin zu untersuchen. Aufgrund des bisherigen Fehlens eines etablierten Simulationstests in Gülle wird in diesem Zulassungsverfahren ein Screeningtest nach OECD Richtlinie 311 in Faulschlamm einer kommunalen Abwasserbehandlungsanlage unter den optimierten, anaeroben Bedingungen eines Faulturmes empfohlen. Doch aufgrund der deutlich abweichenden Testbedingungen ist eine Übertragung des Abbauverhaltens von Bioziden in Faulschlamm auf Rinder- und Schweinegülle aus wissenschaftlicher Sicht nicht sinnvoll. Das Ziel des Biozid-Projektes war deswegen die Entwicklung eines Simulationstests für das Abbauverhalten von Bioziden in Rinder- und Schweinegülle sowie das Abbau- und Sorptionsverhalten in güllegedüngten Böden. Diese Forschungsaktivitäten sollten damit den Leitfaden (Technical Protocol), der bereits für Veterinärpharmaka im Rahmen des Gülle-Projektes erarbeitet wurde, weiterentwickeln.

Abbau von Bioziden in Referenzgülle

Dieser Leitfaden stützte sich dabei auf die reproduzierbare Sammlung der Exkremate von Rindern und Schweinen, die im Versuchsstall unter Standardfütterungsbedingungen gehalten wurden. Nach der Probenahme wurden diese Exkremate einer umfassenden Matrixcharakterisierung unterzogen, bei der folgende Parameter gemessen wurden: Trockensubstanz, gesamter organischer Kohlenstoff, Ammonium- und Gesamtstickstoff, pH, Redoxpotential, gelöster Sauerstoff und biologischer Sauerstoffverbrauch. Die Exkrementproben wurden für 21 Tage konditioniert, um zum einen strikt anaerobe Milieubedingungen und die Umwandlung leicht abbaubarer gülleinhärenter Substanzen zu erzielen. Danach wurden Referenzgülleproben gezielt hergestellt, indem definierte Trockensubstanzgehalte von 10 % für Rindergülle und 5 % für Schweinegülle durch Wasserzugabe eingestellt wurden.

Diese Referenzgülleproben wurden in den Abbautests für die Biozide Imazalil und

Cyanamid eingesetzt, die zur Desinfektion oder Insektenbekämpfung in Ställen Anwendung finden. Beide Testsubstanzen wurden zu den Referenzgülleproben als ^{14}C -markierte Radiotracer zugegeben und die dotierten Proben dann im Dunkeln bei $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ bis zu 100 bzw. 177 Tage inkubiert. Für die Probenanalyse wurden unterschiedliche Extraktionstechniken angewendet. So wurde Imazalil mittels einer Schüttelextraktion unter Verwendung von Ethylacetat freigesetzt, während Cyanamid erst nach Gefriertrocknung der Gülleproben mit Methanol extrahiert wurde. Wie aus den Massenbilanzen und dem Metaboliten-Screening abgeleitet werden konnte, lag in den Extrakten des Imazalil-Abbautests dieses als unveränderte Ausgangsverbindung vor, so dass sich hieraus $\text{DT}_{50} > 177$ Tage errechnete. Damit konnte für dieses Imidazol-Biozid während der 177-tägigen Inkubationszeit keine wesentliche Konzentrationsabnahme festgestellt werden. Mineralisation, extrahierbare und nicht-extrahierbare Rückstände erreichten 0.1 %, 90 % and 15 % in Rinder- und 0.1 %, 77 % und 21 % in Schweinereferenzgülle.

Im 100-tägigen Abbauteil für Cyanamid nahmen dagegen die extrahierbaren Rückstände kontinuierlich ab, während die nicht-extrahierbare Rückstände und die Mineralisation gleichzeitig anstiegen. Nach 100 Tagen erreichten Mineralisation, extrahierbare und nicht-extrahierbare Rückstände schließlich 16 %, 30 % bzw. 35 %. Hieraus resultierte ein DT_{50} -Wert von 2 Tagen. Abnehmende Massenbilanzen zeigten ferner eine Freisetzung von ^{14}C -Methan aus ^{14}C -Cyanamid an. Im 175-tägigen Test in Schweinereferenzgülle ergaben sich für Mineralisation, extrahierbare und nicht-extrahierbare Rückstände Werte von 16 %, 51 % bzw. 18 %. Der DT_{50} -Wert war wiederum 2 Tage.

Rückstandsverhalten in güllegedüngtem Boden

Auf Grundlage der Langzeitabbauteil in Referenzgülle wurden gezielt Testgülleproben hergestellt, die 7 Tage gealterte ^{14}C -Imazalil oder ^{14}C -Cyanamid-Rückstände enthielten. Diese wurden mit Bodenproben gemischt, um Sorption und Abbau in güllegedüngtem Boden zu untersuchen. Im Vergleich zur konventionellen Standard-Applikation der Testsubstanzen konnte der Einfluss der Güllematrizes deutlich gezeigt werden. So wurden die K_{OC} -Werte beider Testsubstanzen geringfügig erniedrigt, ohne dass allerdings die Mobilitätstendenzen grundlegend verändert wurden. ^{14}C -Imazalil war danach als leicht mobil, ^{14}C -Cyanamid als mäßig mobil einzustufen.

Der Abbau beider Substanzen im Boden wurde ebenfalls durch die Testgülle-Applikation beeinflusst. Nach Standard-Applikation von ¹⁴C-Imazalil lagen für Mineralisation, extrahierbare und nicht-extrahierbare Rückstände 10 %, 47 % and 36 % vor woraus ein ein DT₅₀-Wert von 83 Tagen resultierte. Die Abbauprozesse wurden dagegen durch die Testgülle-Applikation beschleunigt. Mineralisation, extrahierbare und nicht-extrahierbare Rückstände erreichten 6 %, 24 % und 65 % nach Rinder- bzw. 9 %, 26 % und 55 % nach Schweinetestgülle-Applikation. So errechneten sich DT₅₀-Werte von 29 Tagen bzw. 48 Tagen.

Insbesondere nach Standard-Applikation unterlag ¹⁴C-Cyanamid einer sehr raschen Mineralisation. Damit lagen nach 100-tägiger Inkubation Anteile von 86 %, < 0.1 % bzw. 3 % für Mineralisation, extrahierbare und nicht-extrahierbare Rückstände vor. Nach Testgülle-Applikation wurden gleichzeitig nicht-extrahierbare Rückstände gebildet, aus denen dann allerdings zum Ende der Inkubationsperiode ebenfalls ¹⁴C-Kohlendioxid freigesetzt wurde. Mineralisation, extrahierbare und nicht-extrahierbare Rückstände erreichten schließlich 38 %, 0.3 % bzw. 28 % nach Rinder- und 63 %, 0.2 % bzw. 18 % nach Schweinetestgülle-Applikation.

Bewertung des Referenzgülle-Konzeptes

Entsprechend dieses Konzeptes ist es möglich, Rinder- und Schweinereferenzgülleproben reproduzierbar in Labortests zum Abbau von Veterinärpharmaka und Bioziden in Gülle sowie zu Sorption und Abbau in güllegedüngtem Boden einzusetzen. Dafür sind die erforderlichen Exkrementproben bevorzugt in einem Versuchsstall zu entnehmen. Da aber bereits im Gülle-Projekt neben Rindern auch Schweine beprobt wurden, die in einem konventionellen Stall unter deutlich abweichenden Fütterungsbedingungen (überwiegend Kartoffelabfälle anstatt Gerste oder Weizen) gehalten wurden, sollte eine reproduzierbare Exkremententnahme in jedem Stall möglich sein, sofern die Verabreichung von Veterinärpharmaka sowie der Einsatz von Bioziden sicher ausgeschlossen werden können. Andererseits können definierte Fütterungsbedingungen zu einer Minimierung der Parametervariation der Exkremente gezielt beitragen.

Auf dieser Basis kann nun der Abbau von Veterinärpharmaka und Bioziden in Referenzgüllematrizes definierter Trockensubstanzgehalte in einem definierten Zeit- und Kostenrahmen untersucht werden. Diesem Prinzip der Praktikabilität und

Machbarkeit kann so nicht gefolgt werden, wenn anstatt einer Referenzgülle 4 verschiedene Tankgülleproben einer Tierart für diese Labortests eingesetzt werden. Letztgenannter Ansatz würde den experimentellen Aufwand der Untersuchungen vervierfachen. Das beträfe auch den analytischen Aufwand für zusätzliche Matrixcharakterisierungstests sowie umfangreiche Screeninganalysen, einschließlich komplexer Extraktions- und Clean-up-Verfahren sowie LC/MS/MS-Analysen auf Kontaminationen mit Veterinärpharmaka- und Biozid-Rückständen in den Tankgülleproben. Dem Referenzgülle-Konzept folgend sind diese umfangreichen Screeninganalysen nicht erforderlich, da der Einsatz

von Veterinärpharmaka und Bioziden im Versuchstall definiert ausgeschlossen werden kann. Damit erspart das Referenzgülle-Konzept zeitaufwendige und kostenintensive Untersuchungen und sichert die Erfassung eines umfassenden Datensatzes für die im Rahmen des Zulassungsverfahrens von Veterinärpharmaka und Bioziden vorzunehmende Risikoabschätzung. Aufgrund der Vorteile dieses Konzeptes sollten entsprechende Abbautests in Gülle leichter die Akzeptanz von Forschungseinrichtungen, Industrie und Behörden finden.

Darüber hinaus kann das Referenzgülle-Konzept Labortests zu Sorption und Abbau von Veterinärpharmaka und Bioziden in güllegedüngten Böden initiieren. Denn auf der Grundlage der Abbautests in Referenzgülle ist es ebenfalls möglich, Testgülleproben, die kurzfristig gealterte Rückstände von Veterinärpharmaka oder Bioziden enthalten, gezielt herzustellen und zur Simulation der Gülleausbringung bereits unter Laborbedingungen einzusetzen. Denn zahlreiche Untersuchungen zum Rückstandsverhalten dieser Substanzen in güllegedüngten Böden betonen die Notwendigkeit von Untersuchungen, die den Einfluss der Gülle berücksichtigen, um die komplexen konzentrationsbestimmenden Prozesse in Böden unter Freilandbedingungen besser zu verstehen und die Verfahren der Risikoabschätzung weiterzuentwickeln.

Das Referenzgülle-Konzept wurde durch Forschungsaktivitäten entwickelt, die im Rahmen des Gülle-Projektes und des Biozid-Projektes von 2005 bis 2009 durchgeführt wurden. Aufgrund dieses begrenzten Forschungszeitraumes ist der erarbeitete Datensatz zwangsläufig begrenzt, doch auch augenblicklich der umfassendste, aus dem der Entwurf des ersten Leitfadens hervorgeht. Da augenblicklich eine steigende Nachfrage nach Abbautests in Gülle zu verzeichnen ist, würde die Anwendung dieses

Leitfadens zu weiteren Erfahrungen und zur Weiterentwicklung der methodischen Ansätze führen. Somit besteht die Notwendigkeit weiterer Forschungsaktivitäten, zumal bisher nur Rinder- und Schweinegülle Berücksichtigung fanden. Beträchtliche Lücken bestehen für Abbautests von Veterinärpharmaka und Bioziden in Geflügelgülle, die infolge sehr unterschiedlicher Haltungssysteme und Güllelagerungsbedingungen deutlich schwieriger zu handhaben sein wird. Es besteht die Notwendigkeit der weiteren Harmonisierung der experimentellen und analytischen Ansätze, die durch Ringversuche erzielt werden könnte und somit dann Leitfäden oder Richtlinien erarbeitet werden könnten.