

RESEARCH

Open Access

Veterinärantibiotikarückstände in Gülle und Gärresten aus Nordrhein-Westfalen

Veterinary antibiotic residues in manure and digestates in Northrhine-Westfalia

Christiane Ratsak^{1*}, Barbara Guhl¹, Sebastian Zühlke² and Thomas Delschen¹

Abstract

Background: The intensive use of veterinary medicines in livestock farming can potentially lead to a contamination of manure and digestates by antibiotics. In 2009 the Northrhine-Westfalian Agency for Nature, Environment and Consumer Protection (LANUV NRW) sought to determine the levels of the quantitatively most important veterinary antibiotics. They undertook a screening program in which 34 samples of manure and 35 samples of digestates were investigated. The samples were taken from manure storage tanks of farms and from digestate stores of biogas plants. They were analysed for various tetracyclines, sulfonamides and fluoroquinolones.

Results: Residues of antibiotics could be detected in 71% of the samples, namely, in 62% of the manure samples and in 80% of the digestates. Both types of samples showed a differing range of antibiotics and different concentration levels. Pig manure and poultry manure tended to have higher pollution levels than cattle manure. There was no analogous tendency for the digestates which was mainly due to the mixed origin of many digestate samples. The relevance of the release of veterinary antibiotics into agricultural soils via both manure and digestates is discussed.

Conclusions: The results demonstrate that manure and digestates can lead to the entry of veterinary antibiotics into agricultural soils.

Zusammenfassung

Hintergrund: Der massive Einsatz von Tierarzneimitteln in der Nutztierhaltung kann zu einer Belastung von Wirtschaftsdüngern mit Antibiotika führen. Das Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV NRW) hat deshalb 2009 in einer Überblicksuntersuchung die Belastung von insgesamt 34 Gülle- und 35 Gärrestproben mit den mengenmäßig wichtigsten Veterinärantibiotika ermittelt. Die Proben stammten aus Güllelagern in landwirtschaftlichen Betrieben und Gärrestlagern bei Biogasanlagen und wurden auf verschiedene Einzelsubstanzen der Stoffgruppen der Tetracycline, Sulfonamide und Fluorchinolone untersucht.

(Continued on next page)

* Correspondence: christiane.ratsak@lanuv.nrw.de

¹Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW, Leibnizstr. 10, Recklinghausen D-45659, Germany

Full list of author information is available at the end of the article

(Continued from previous page)

Ergebnisse: In 71% aller untersuchten Proben waren Antibiotikarückstände nachweisbar (Gärrestproben 80%, Gülleproben 62%). Das nachgewiesene Stoffspektrum und die Höhe der Stoffkonzentrationen unterschieden sich teilweise. Tendenziell waren die Schweine- und Geflügelgülle stärker belastet als die Rindergülle. Bei den Gärresten gab es diese Tendenz nicht, u. a. weil viele Gärreste aus der Vergärung von Gülle verschiedener Tierarten stammten. Die Umweltrelevanz der Einträge von mit Veterinärantibiotika belasteten Wirtschaftsdüngern in die Umwelt wird diskutiert.

Schlussfolgerungen: Die Untersuchungsergebnisse belegen, dass Wirtschaftsdünger eine Quelle des Eintrags von Veterinärantibiotika in landwirtschaftlich genutzte Böden sind.

Keywords: Veterinärantibiotika, Gülle, Gärreste, Tetracycline, Sulfonamide, Fluorchinolone, Bodenbelastung

Hintergrund und Problemstellung

In den letzten Jahren werden zunehmend Arzneimittelrückstände in der Umwelt nachgewiesen. Während Humanarzneimittel über das kommunale Abwasser und Kläranlagen in Oberflächengewässer gelangen [1], erfolgt der Eintrag von Tierarzneimitteln über die Ausscheidungen von Weidevieh und über die Ausbringung von Wirtschaftsdünger auf landwirtschaftliche Flächen, wobei letzteres der Haupteintragspfad sein dürfte [2]. In der Nutztierhaltung werden Antibiotika gegen bakterielle Infektionen eingesetzt. Für Deutschland ist durch das neugeschaffene "Tierarzneimittelregister zur Erfassung von Abgabemengen von Antibiotika in Deutschland" (TAR) für das Jahr 2011 eine Verschreibungsmenge von 1.734 t Antibiotika dokumentiert, davon 576 t Tetracycline und 505 t Aminopenicilline [3].

Die in Tierbeständen verabreichten Antibiotika werden nur teils in den Tieren metabolisiert, häufig wird ein wesentlicher Anteil der Antibiotika unverändert ausgeschieden [4]. Die Antibiotika werden bei der Lagerung von Gülle teilweise durch Sorption bzw. Abbau eliminiert, mit Halbwertszeiten zwischen wenigen Tagen und mehreren Monaten [5]. Während der Lagerung von Schweinegülle kann aber auch eine Rückumwandlung des mikrobiologisch unwirksamen Metaboliten N-Acetyl-Sulfadiazin in die Ausgangssubstanz Sulfadiazin stattfinden [6]. Das Transportverhalten der Antibiotika im Boden ist abhängig von der Polarität der Substanz und dem Sorptionsverhalten, aber auch von den Bodeneigenschaften [7]. Viele Antibiotika adsorbieren stark an Bodenpartikel. Es ist nicht geklärt, in wieweit diese Wirkstoffe remobilisierbar sind [8]. Die Umweltwirkungen der Wirkstoffe und ihrer Metaboliten sind bislang nicht hinreichend bekannt. Eine Reihe von Untersuchungen an Bodenbakterien belegen Verschiebungen in der Zusammensetzung der mikrobiellen Lebensgemeinschaft [9,10] und eine Beeinträchtigung der physiologischen Funktionen [11]. Zudem besteht die Besorgnis, dass die Ausbringung von mit Antibiotika belasteten Wirtschaftsdüngern zu einer Verbreitung von Antibiotikaresistenzen in der Umwelt beiträgt [12].

Wirtschaftsdünger werden regelmäßig in Biogasanlagen eingesetzt. Deshalb besteht auch Bedarf an Untersuchungen von Antibiotikakonzentrationen in Gärresten. Im Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV NRW) wurde deshalb ein Untersuchungsprogramm für Gülle- und Gärrestproben entworfen, das einen Überblick über die Belastung von Wirtschaftsdüngern mit den mengenmäßig wichtigsten Veterinärantibiotika geben sollte. Neben Schweinegülle wurden Gülle bzw. Festmist von Rindern und Hühnern sowie Gärreste aus der Vergärung von Gülle bzw. Mist der drei Nutztierarten erfasst. Bedingt durch die gängige Praxis beim Betrieb von Biogasanlagen wurden auch Gärreste aus der Vergärung von Gülle mehrerer Tierarten analysiert. Außerdem wurden i. d. Regel Maissilage und oft auch weitere Ausgangssubstrate mit vergoren. Zu jeder Gärrestprobe wurde die Zusammensetzung der eingesetzten Substrate aus den Betriebsbüchern erfasst. Aus organisatorischen Gründen (u.a. Anonymisierung der Gülleproben und zeitgleiche Beprobung der Gülle und Gärreste) war eine Beprobung der in den Biogasanlagen eingesetzten Gülle nicht möglich, so dass die untersuchten Gülle den Gärresten nicht direkt zugeordnet werden können.

Methoden

Auswahl der Betriebe und Durchführung der Probenahme

Es wurden Güllelager in landwirtschaftlichen Betrieben und Gärrestlager bei Biogasanlagenbetreibern beprobt. Die untersuchten Betriebe waren über vier Regierungsbezirke der fünf Regierungsbezirke Nordrhein-Westfalens verteilt. Insgesamt wurden 35 Gärrestproben und 34 Gülleproben in den Monaten Oktober bis Dezember 2009 genommen.

Da die teilnehmenden landwirtschaftlichen Betriebe auf einer Anonymisierung der Proben bestanden, wurden die Proben aus den Güllelagern durch den AK "Maschinenringe" des Kuratoriums für Betriebshilfsdienste und Maschinenringe in Westfalen-Lippe e. V. genommen. Nach sorgfältiger Durchmischung der Gülle im Lagerbehälter durch Rühren oder Umpumpen wurden an 10 verschiedenen Stellen des Güllebehälters Einzelproben

entnommen und zu einer Sammelprobe von einem Liter zusammengefasst. Aus dieser Sammelprobe wurden nach vollständiger Durchmischung vier Teilproben zu je 250 ml gebildet. Eine der Teilproben wurde gekühlt direkt an das Analysenlabor des Instituts für Umweltforschung (INFU) der TU Dortmund weitergeleitet.

Die Probenahme der Gärreste wurde vom Probenahmedienst des LANUV NRW durchgeführt. Nach sorgfältiger Durchmischung des Gärrestes im Lagerbehälter wurden aus dem Bypass-Zapfhahn drei Teilproben aus vier Einzelproben zu je 250 ml (Messbecherfüllung) gebildet, wobei der Gärrest im Lagerbehälter zwischen den Probenahmen der Teilproben durchmischt wurde. Aus den drei Teilproben wurde eine 3-l-Sammelprobe gebildet, diese wurde gekühlt transportiert und gelagert. Im Labor des Landesamtes wurde die Probe homogenisiert, in 250 ml Proben geteilt und gefriergetrocknet. Eine der Proben wurde an das INFU der TU Dortmund weitergeleitet.

Analysen

Die Untersuchung der Proben erfolgte durch das INFU der Technischen Universität Dortmund. Die Analyse der Tetracycline, Sulfonamide und Fluorchinolone erfolgte mittels HPLC-MS/MS. Die HPLC-MS-Methode wurde mit geeigneten internen Referenzverbindungen (z.B. stabilisotopenmarkiertes Sulfadiazin) durchgeführt. Dies ermöglicht für die untersuchten Verbindungen eine hohe Sicherheit in Hinblick auf mögliche Matrixeffekte, da sich diese auch auf die internen Referenzverbindungen auswirken würden. Methodenkenndaten wurden mit reinen Referenzstandards und in den untersuchten Matrices (z.B. LOQ) ermittelt.

Gülle/Gärreste-Extraktion

Die zu untersuchende gefriergetrocknete Probe wurde mit Hilfe des Ultra Turrax (9500 u/min) 3 min homogenisiert. Ein Aliquot der Probe (1 g) wurde in ein 15 ml Zentrifugenröhrchen eingewogen und mit einer definierten Menge der internen Standards (hier 50 µL von einer Lösung der Konzentration 100 µg/mL) aufgestockt. Anschließend wurde die Probe mit 2,5 ml Extraktionspuffer (0,1 M EDTA/ McIlvaine Puffer (1 M Zitronensäure: 1 M Na₂HPO₄, 18.15 ml: 81.85 ml; eingestellt auf pH 7)) (50/50) im Ultraschallbad (15 min) extrahiert und anschließend zentrifugiert (15 min bei 15000 rpm). Der Überstand wurde abgenommen und der Rückstand wurde im Anschluss mit 2,5 ml Acetonitril (+0.1% Ameisensäure) erneut im Ultraschallbad (15 min) extrahiert. Nach Zentrifugation (15 min bei 15000 rpm) wurden die Überstände vereinigt (Vortex 1 min) und 1 ml des Extraktes wurde in ein Probenvial überführt und bis zur Messung bei 4°C gelagert. Von jeder Probe wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt.

Für die Kalibrierung wurde je eine Probe (1 g Gülle bzw. Gärrest) mit folgenden Konzentrationen aller Antibiotika inkl. der internen Standards aufgestockt: 1 ng, 5 ng, 20 ng, 50 ng, 100 ng, 500 ng, 1500 ng.

LC-MS/MS (Tetracycline)

Die Proben wurden mit einem Surveyor HPLC-System (Thermo Fisher, USA) bestückt mit einer Nucleodur Sphinx RP-Säule (150 × 3 mm, 3 µm) von Machery-Nagel (Düren, Germany) gekoppelt an ein TSQ Quantum Ultra AM Massenspektrometer (Thermo Fisher, USA) analysiert. Die Trennung der Verbindungen erfolgte mit folgendem Lösungsmittelgradienten: 90% A (H₂O +1 mM Ammoniumacetat und + 0.1% HCOOH) und 10% B (MeOH +0.1 HCOOH) isokratisch für 2 min, lineare Änderung auf 50% A innerhalb von 23 min, weiter zu 0% A in 30 sec. Spülen der Säule mit 0% A für 4.5 min und abschließende Re-Equilibrierung auf 90% A für 5,5 min. Die Flussrate betrug 0.5 ml/min und das Injektionsvolumen 10 µl.

Die massenspektrometrische Detektion erfolgte mit einem TSQ Quantum Ultra AM (Thermo Fisher, USA) ausgestattet mit einer H-ESI II Ionenquelle, im positiven Modus. Für die Quantifizierung (Verfahrenskalibrierung mit Aufstockung und internem Standard Demeclocyclin) in Gülle und Gärresten wurde die Summe aus Zielverbindung und dem jeweiligen 4-Epimer berechnet.

Spray-Spannung: 5 kV

Sheath Gas: 50 au (arbitrary units); Stickstoff

Auxiliary Gas: 15 au; Stickstoff

Kollisionsgas: Argon (1.5 mTorr)

Kapillartemperatur : 200°C

Quellentemperatur: 300°C

Die erfassten Tetracycline einschließlich ihrer Nachweisgrenzen finden sich in Tabelle 1.

LC-MS/MS (Sulfonamide, Fluorchinolone)

Die Proben wurden mit einem Surveyor HPLC-System (Thermo Fisher, USA) bestückt mit einer Luna PFP(2) RP-Säule (150 × 2 mm, 3 µm) von Phenomenex gekoppelt an ein TSQ Quantum Ultra AM Massenspektrometer (Thermo Fisher, USA) analysiert. Die Trennung der Verbindungen erfolgte mit folgendem Lösungsmittelgradienten: 90% A (H₂O +1 mM Ammoniumacetat und + 0.1% HCOOH) und 10% B (MeOH +0.1 HCOOH) isokratisch für 2 min, lineare Änderung auf 50% A innerhalb von 23 min, weiter zu 0% A in 30 sec. Spülen der Säule mit 0% A für 5 min und abschließende Re-Equilibrierung auf 90% A für 5 min. Die Flussrate betrug 0.3 ml/min und das Injektionsvolumen 10 µl.

Die massenspektrometrische Detektion erfolgte mit einem TSQ Quantum Ultra AM (Thermo Fisher, USA)

Tabelle 1 Analytisch erfasste Antibiotika aus der Gruppe der Tetracycline mit ihren Bestimmungsgrenzen

	Retentionszeit [min]	[M+H] ⁺ [m/z]	Fragmention [m/z]	Kollisions-energie [eV]	LOQ ¹⁾ Gülle [ng/g TM]	LOQ ¹⁾ Gärrest [ng/g TM]
Tetracyclin	15,94	445,15	410,00	-22	1,5	1,5
		445,15	154,00	-31		
4- <i>epi</i> -Tetracyclin	13,88	445,15	410,00	-22		
		445,15	154,00	-31		
Oxytetracyclin	15,73	461,15	426,00	-17	3,0	3,0
		461,15	201,00	-36		
4- <i>epi</i> -Oxytetracyclin	14,74	461,15	426,00	-17		
		461,15	201,00	-36		
Chlortetracyclin	21,72	479,15	462,00	-15	5,0	5,0
		479,15	444,00	-22		
4- <i>epi</i> -Chlortetracyclin	19,47	479,15	462,00	-15		
		479,15	444,00	-22		
IS-Demeclocyclin	18,66	465,10	430,00	-24		

¹⁾LOQ=Limit of quantification.

ausgestattet mit einer H-ESI II Ionenquelle, im positiven Modus.

Spray-Spannung: 5 kV

Sheath Gas: 40 au (arbitrary units); Stickstoff

Auxiliary Gas: 5 au; Stickstoff

Kollisionsgas: Argon (1.5 mTorr)

Kapillartemperatur : 200°C

Quellentemperatur: 300°C

Die erfassten Substanzen aus der Gruppe der Sulfonamide und Fluorchinolone einschließlich ihrer Nachweisgrenzen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Weitere Einzelheiten zu den Analysemethoden finden sich bei [13].

Ergebnisse

In 71% aller untersuchten Proben waren Rückstände von Antibiotika bzw. ausgewählten Metaboliten - der Begriff Rückstände bezieht sich im weiteren Text ausschließlich auf die untersuchten Antibiotika bzw. Antibiotikametaboliten - nachweisbar (Tabelle 3). Dabei ist der prozentuale Anteil der mit Antibiotika belasteten Gärrestproben mit 80% deutlich höher als der Anteil der belasteten Gülleproben mit 62%. Von den untersuchten 22 Antibiotika und 4 Metaboliten wurden in beiden Düngerarten jeweils 16 Substanzen nachgewiesen (Tabelle 4), wobei sich die nachgewiesenen Stoffspektren teilweise unterschieden. So waren in den Gülleproben die drei untersuchten Tetracycline nachweisbar, in den Gärrestproben trat nur der Wirkstoff Tetracyclin auf. Andererseits wurden in den Gärresten 10 verschiedene Sulfonamide nachgewiesen, gegenüber sieben Sulfonamiden in den Gülleproben.

Bei der Untersuchung der Wirtschaftsdünger wurde eine Standardauswahl an Antibiotikawirkstoffen und Metaboliten analysiert. Die nachgewiesenen Wirkstoffe zeigten einige Besonderheiten. Aus der Gruppe der Sulfonamide wurden die beiden Antibiotika Sulfacetamid und Sulfamer, die nur als Humanarzneimittel und nicht als Tierarzneimittel zugelassen sind, in Gärrestproben nachgewiesen; daneben wurde in einer Gärrestprobe Sulfamerazin gefunden, ein Antibiotikum, das nur für Pferde zugelassen ist. Diese Funde können nicht durch die in den betreffenden Biogasanlagen vergorenen Ausgangsmaterialien, die aus dem Betriebstagebuch bekannt sind, erklärt werden. Klärschlämme oder andere möglicherweise Humanarzneimittel enthaltende Ausgangsstoffe dürfen nicht ohne entsprechende Genehmigung in einer Biogasanlage eingesetzt werden. Überraschenderweise wurde das Orbifloxacin, das nur für Hunde zugelassen ist, in einer Gülleprobe nachgewiesen. Folgende Metaboliten wurden in den Gülle- und Gärrestproben nachgewiesen: Die Sulfadiazin-Metaboliten 4-Hydroxy-Sulfadiazin und N-Acetylsulfadiazin, die Fluorchinolone Ciprofloxacin (Metabolit des Enrofloxacin) und Sarafloxacin (Metabolit des Difloxacin). Die beiden letzten Stoffe haben keine Tierarzneimittelzulassung, werden jedoch als Antibiotika in der Humanmedizin verwendet.

Während die Tetracycline häufiger in den Gülleproben zu finden waren, traten die Sulfonamide und die Fluorchinolone vermehrt in den Gärrestproben auf. Die Unterschiede waren insbesondere beim Sulfadiazin (Nachweis in 14 Gärrest- gegenüber fünf Gülleproben), Sulfadimidin (Nachweis in 11 Gärrest- gegenüber sechs Gülleproben), und beim Enrofloxacin und seinem Metaboliten Ciprofloxacin (Nachweis in 20 bzw. 15 Gärrest- gegenüber fünf bzw. drei Gülleproben) deutlich.

Tabelle 2 Analytisch erfasste Antibiotika aus der Gruppe der Sulfonamide und Fluorchinolone mit ihren Bestimmungsgrenzen

Substanz	Retentionszeit [min]	[M+H] ⁺ [m/z]	Fragmention [m/z]	Kollisions -energie [eV]	LOQ ¹⁾ Gülle [ng/g TM]	LOQ ¹⁾ Gärrest [ng/g TM]
Sulfacetamid	8,09	215,05	92	-20	1,0	1,0
		215,05	108	-16		
4-Hydroxy-Sulfadiazin	9,46	267,08	108	-29	2,0	2,0
		267,08	156	-17		
Sulfadiazin	10,44	251,07	108	-22	1,0	1,0
		251,07	156	-18		
IS- ¹³ C ₆ -Sulfadiazin	10,43	257,07	162	-18		
Sulfathiazol	12,08	256,10	156	-13	1,0	1,0
		256,10	108	-26		
Sulfamerazin	13,48	265,10	92	-38	1,0	1,0
		265,10	156	-18		
Trimethoprim	14,35	291,1	230	-25	1,0	1,0
Sulfadimidin	16,16	279,10	92	-38	1,0	1,0
		279,10	186	-18		
Sulfameter	17,84	281,10	108	-25	1,0	1,0
		281,10	156	-20		
Sulfamethoxypyridazin	16,54	281,10	108	-25	1,0	1,0
		281,10	156	-20		
N-Ac-Sulfadiazin	16,50	293,08	108	-28	1,5	1,5
		293,08	134	-18		
Sulfachloropyridazin	18,90	285,10	156	-17	1,0	1,0
		285,10	108	-23		
Sulfamethoxazol	20,09	254,08	92	-37	1,0	1,0
		254,08	156	-20		
Sulfadimethoxin	26,80	311,10	92	-40	1,0	1,0
		311,10	156	-17		
Sulfamethoxypyridazin	22,70	295,10	108	-24	1,0	1,0
		295,10	156	-16		
Sulfabenzamid	22,67	277,10	108	-16	1,0	1,0
		277,10	92	-24		
Sulfaquinoxalin	26,94	301,10	156	-18	1,0	1,0
		301,10	108	-23		
Marbofloxacin	18,05	363,10	205	-33	1,0	1,0
		363,10	320	-14		
Ciprofloxacin	20,50	332,10	288	-17	1,0	1,0
		332,10	314	-19		
Danofloxacin	20,79	358,10	255	-30	1,0	1,0
		358,10	340	-25		
Enrofloxacin	21,49	360,10	245	-27	1,0	1,0
		360,10	316	-19		
IS-d ₅ -Enrofloxacin	21,48	365,10	321	-19		

Tabelle 2 Analytisch erfasste Antibiotika aus der Gruppe der Sulfonamide und Fluorchinolone mit ihren Bestimmungsgrenzen (Continued)

Sarafloxacin	23,93	386,10	299	-30	1,0	1,0
		386,10	242	-20		
Orbifloxacin	21,82	396,10	295	-24	1,0	1,0
		396,10	352	-21		
Difloxacin	23,66	400,10	299	-42	1,0	1,0
		400,10	356	-27		

¹⁾LOQ=Limit of quantification.

Sowohl in den Gülle- als auch in den Gärrestproben wurden maximale Rückstandskonzentrationen über 1 mg/kg TM ermittelt. Bei den Gülleproben traten Konzentrationsmaxima > 1 mg/kg TM bei den drei Tetracyclinen, 4-Hydroxy-Sulfadiazin und Sulfadimidin auf. Bei den Gärresten wurden Maxima > 1 mg/kg TM für Tetracyclin, Sulfadiazin, 4-Hydroxy-Sulfadiazin sowie für die Fluorchinolone Enrofloxacin, Ciprofloxacin und Difloxacin nachgewiesen. Bei beiden Wirtschaftsdüngerarten wurden die höchsten Konzentrationen für 4-Hydroxy-Sulfadiazin bestimmt. Dabei ist allerdings zu bedenken, dass die mikrobiologische Wirksamkeit der hydroxilierten Verbindung gegenüber der Ausgangssubstanz stark reduziert ist [14].

In Abbildung 1 sind die Konzentrationen der am häufigsten nachgewiesenen Wirkstoffe in den Gülle- und Gärrestproben dargestellt. Um die Unterschiede zwischen den Düngerarten herauszuarbeiten, wurden dabei nur die Mediane der Proben mit nachgewiesenen Rückständen einbezogen.

Es zeigt sich, dass die Gärreste nicht nur häufiger, sondern auch im Median mit höheren Wirkstoffkonzentrationen belastet waren als die Gülleproben. Die höchsten Mediane wurden in den Gärresten für Tetracyclin und 4-Hydroxy-Sulfadiazin nachgewiesen (Median der belasteten Proben für Tetracyclin 5,30 mg/kg TM, für 4-Hydroxy-Sulfadiazin 4,63 mg/kg TM). Nur der Median des Sulfadimidin lag in den Gülleproben höher als in den Gärresten (Median 0,94 mg/ kg TM gegenüber 0,18 mg/kg TM).

Die Daten wurden auch hinsichtlich des Einflusses der Tierart auf die Arzneimittelbelastung des Wirtschaftsdüngers analysiert (Tabelle 5). Da die Probenzahlen für die

einzelnen Tierarten relativ niedrig sind, können nur Tendenzen aufgezeigt werden.

Bei Schweine- und Geflügelgülle ist der Anteil der Proben mit nachgewiesenen Rückständen mit 13 von 17 bzw. fünf von sieben Proben deutlich höher als bei Rindergülle, bei der nur in 30% der Proben Rückstände gefunden wurden. Bei den Gärresten zeigt sich dieser Unterschied nicht so eindeutig. Viele untersuchte Biogasanlagen setzen eine Mischung unterschiedlicher Wirtschaftsdünger ein, weshalb nur gut die Hälfte aller Proben nach Tierart differenziert werden konnte. Sämtliche untersuchten Gärrestproben aus Schweinegülle wiesen Antibiotikarückstände auf, bei Gärresten aus Geflügelgülle waren es fünf von sechs Proben, bei Gärresten aus Rindergülle sieben von neun Proben. Die Gärrestproben zeigen damit, wie schon weiter oben festgestellt, insgesamt ein hohes Belastungsniveau.

In den Schweinegülleproben und den Gärresten gemischten Ursprungs wurden 15 Antibiotika bzw. Metabolite und damit die höchste Anzahl an Substanzen nachgewiesen. In der Schweinegülle waren alle untersuchten Tetracycline und sechs der sieben erfassten Fluorchinolone nachweisbar. Das Tetracyclin wurde in acht von 17 Schweinegülleproben gefunden. Andere Antibiotika bzw. Metabolite traten seltener auf. Die Nachweishäufigkeit der Fluorchinolone zeigt die sehr unterschiedliche Belastung der Wirtschaftsdüngerproben. Eine Schweinegülleprobe enthielt alle sechs erfassten Fluorchinolone. Drei weitere Proben enthielten nur jeweils ein Fluorchinolon. Bei den Gärresten, die aus Wirtschaftsdünger von mehr als einer Tierart stammten, waren Enrofloxacin und Sulfadiazin die am häufigsten und gleichzeitig mit den höchsten Konzentrationen

Tabelle 3 Anzahl und prozentualer Anteil der Proben mit Antibiotika- bzw. Metabolitgehalten oberhalb der Bestimmungsgrenze

Düngerart	Anzahl Proben	Proben mit AR ¹⁾ -Nachweis	Anteil der Proben mit AR ¹⁾ -Nachweis [%]
Gülle	34	21	62
Gärrest	35	28	80
Gesamt	69	49	71

¹⁾ AR = Antibiotika/Metabolitrückstand.

Tabelle 4 Nachweis­häufigkeit und Maxima der Antibiotikawirkstoffe und ihrer Metaboliten in 34 Gülle- und 35 Gärrestproben

Stoffgruppe	Substanz	Gülleproben		Gärrestproben	
		Häufigkeit	Maxima [mg/kg TM]	Häufigkeit	Maxima [mg/kg TM]
Tetracycline	Tetracyclin	12	2,45	9	17,03
	Chlortetracyclin	7	3,60	0	< BG ¹⁾
	Oxytetracyclin	5	1,49	0	< BG ¹⁾
Sulfonamide	Sulfadiazin	5	0,65	14	6,25
	4-Hydroxy-Sulfadiazin	8	9,05	10	49,40
	N-Acetyl-Sulfadiazin	6	0,15	4	0,46
	Sulfadimidin	6	7,04	11	0,88
	Sulfamethoxy­pyridazin	4	0,02	1	0,05
	Sulfaquinoxalin	3	0,67	0	< BG ¹⁾
	Trimethoprim	1	0,05	0	< BG ¹⁾
	Sulfamethoxazol	0	< BG ¹⁾	3	0,16
	Sulfamerazin	0	< BG ¹⁾	1	0,07
	Sulfachloropyridazin	0	< BG ¹⁾	1	0,03
	Sulfameter	0	< BG ¹⁾	2	0,23
	Sulfacetamid	0	< BG ¹⁾	1	0,12
	Fluorchinolone	Enrofloxacin	5	0,55	20
Ciprofloxacin		3	0,07	15	1,62
Marbofloxacin		3	0,05	0	< BG ¹⁾
Danofloxacin		1	0,05	7	0,97
Difloxacin		0	< BG ¹⁾	6	3,40
Sarafloxacin		1	0,06	1	0,02
Orbifloxacin		1	0,02	0	< BG ¹⁾

1) BG = Bestimmungsgrenze.

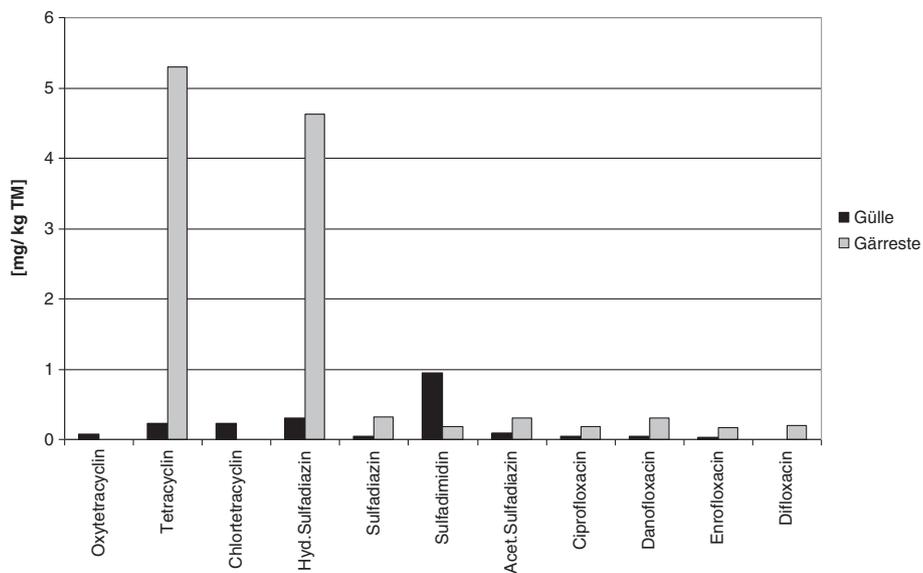


Abbildung 1 Vergleich der Mediane der Stoffkonzentrationen in Proben mit Rückstandsgehalten über der Bestimmungsgrenze.

Tabelle 5 Nachweishäufigkeit der Antibiotika und ihrer Metaboliten differenziert nach Tierart

Düngerart (Probenanzahl)	Proben mit AR ¹⁾ -Nachweis	Tetracycline	Sulfonamide	Fluorchinolone
Gärrest Schwein (6)	6	1	3	4
Schweinegülle (17)	13	3	6	6
Gärrest Rind (9)	7	1	3	3
Rindergülle (10)	3	1	3	1
Gärrest Geflügel (6)	5	1	6	4
Geflügelgülle (7)	5	3	3	2
Gärrest gemischt (14)	10	1	9	5

¹⁾ AR = Antibiotika/Metabolitrückstand.

gemessenen Wirkstoffe. Sechs der 15 nachgewiesenen Stoffe traten nur in ein bis zwei Proben auf.

In den Geflügelgülleproben wurden 8 Stoffe nachgewiesen, darunter alle drei erfassten Tetracycline. Bemerkenswert ist, dass nicht nur für Oxytetracyclin, sondern auch für das Sulfonamid Sulfadimidin die jeweils höchste in allen Proben gemessene Konzentration in Geflügelgülle gefunden wurde (vergl. Angaben in Tabelle 4). In Wirtschaftsdünger von Rindern wurde mit fünf (Gülle) bzw. sieben (Gärreste) die niedrigste Zahl von Stoffen nachgewiesen.

Diskussion

Bei den Untersuchungen wurden in mehr als 70% der untersuchten Gülle- bzw. Gärrestproben Rückstände von Antibiotika bzw. Antibiotikametaboliten gefunden, was den weit verbreiteten Einsatz von Antibiotika in der Tierhaltung belegt. Die Untersuchungsergebnisse entsprechen den Analysedaten von verschiedenen anderen Gülleuntersuchungen [15,16]. Stellenweise werden in der Literatur für Antibiotikarückstände in Gülle noch höhere Konzentrationen berichtet. Beispielsweise untersuchten Martínez-Caballo et al. [17] Schweinegülle und Geflügelmist von österreichischen Mastanlagen, wobei sie mit vergleichbaren bzw. noch niedrigeren Nachweisgrenzen als in dieser Studie arbeiteten. Sie wiesen in der Schweinegülle alle drei analysierten Tetracycline in jeweils mehr als der Hälfte der untersuchten Proben nach und fanden dabei Maximalgehalte von 23 mg/kg TM für Tetracyclin, 29 mg/kg TM für Oxytetracyclin und 46 mg/kg TM für Chlortetracyclin. Sulfadimidin wurde in 18 von 30 Proben mit bis zu 20 mg/kg TM nachgewiesen. Enrofloxacin und Ciprofloxacin wurden dagegen nur bei einer Schweinemastanlage und in Konzentrationen von weniger als 1 mg/kg TM gefunden. In Hühner- und Putenmist wurden Chlortetracyclin, Sulfadiazin, Trimethoprim und Enrofloxacin nachgewiesen. Die maximalen Wirkstoffkonzentrationen in den Geflügelausscheidungen betragen 1,7 mg Chlortetracyclin /kg TM, 91 mg Sulfadiazin/kg TM, 17 mg Trimethoprim/kg TM und 8,3 mg Enrofloxacin/kg TM.

Zu Antibiotikarückständen in Gärresten liegen nur wenige Vergleichsdaten vor. Das Umweltbundesamt Wien [18] untersuchte in einer österreichischen Studie 24 Schweinegülle- und 24 Gärrestproben auf die drei Tetracycline, vier Sulfonamide (Sulfadimidin, Sulfadiazin, Sulfathiazol, Sulfamethoxazol) und zwei Fluorchinolone (Enrofloxacin und Ciprofloxacin). Die Bestimmungsgrenze lag dabei für alle Wirkstoffe bei 100 µg/kg TM, also höher als in dieser Studie. Oxytetracyclin wurde sowohl in der Schweinegülle als auch in den Gärresten am häufigsten detektiert (24 von 24 Schweinegülleproben, 16 von 24 Gärrestproben). Am zweithäufigsten wurde Enrofloxacin nachgewiesen (7 von 24 Schweinegülleproben, 7 von 24 Gärrestproben), während die anderen untersuchten Wirkstoffe keine Rolle spielten. In den Wirtschaftsdüngerproben aus Nordrhein-Westfalen wurden teilweise abweichende Wirkstoffhäufigkeiten gefunden, was auch durch die abweichenden Bestimmungsgrenzen bedingt sein kann. Trotz dieser Unterschiede lässt sich jedoch als gemeinsames Ergebnis festhalten, dass Wirtschaftsdünger häufig und teilweise in erheblichen Konzentrationen belastet sind. Zudem wurde Enrofloxacin in beiden Studien relativ häufig nachgewiesen und verdient deshalb besondere Beachtung.

Unterschiede zwischen den in Nordrhein-Westfalen untersuchten Gülle- und Gärrestproben können nur vorsichtig interpretiert werden, da, wie schon angemerkt, keine direkten Beziehungen zwischen den Proben bestehen. Generell ist eine häufige Mehrfachbelastung der Gärreste mit unterschiedlichen Wirkstoffen und höheren Rückstandsgehalten im Vergleich zu den Gülleproben auffällig. Diese erhöhte Belastung ist umso bemerkenswerter, als dass bei fast allen untersuchten Biogasanlagen im Durchschnitt ca. 50% pflanzliche Materialien eingesetzt wurden, so dass eine Verdünnung der Wirkstoffkonzentrationen zu erwarten gewesen wäre. Bei den Gärrestproben, in denen extreme Konzentrationen von Arzneimittelrückständen gefunden wurden, waren keine außergewöhnlichen Gärsubstrate eingesetzt worden. Da häufig unterschiedliche Wirtschaftsdünger vergoren wurden, war der Antibiotikaeintrag bei den meisten Proben nicht einem einzelnen Substrat zuzuordnen. In

diesem Zusammenhang ist besonders auf die Gärrestprobe hinzuweisen, in der der höchste Tetracyclinegehalt gefunden wurde. Hier könnten neben der Schweinegülle auch die Flotate, üblicherweise Schlachtabfälle, für den Eintrag eine Rolle gespielt haben.

Die höheren Rückstandskonzentrationen in den Gärresten können zum einen daran liegen, dass die untersuchten Gülleproben verglichen mit anderen Studien eher niedrige Rückstandskonzentrationen aufwiesen (siehe oben). Dies könnte durch die Probenahme oder durch die zufällige Auswahl der untersuchten Betriebe bedingt sein. Andererseits könnte eine Anreicherung der Antibiotika bzw. Metabolite in der Biogasanlage stattfinden. In landwirtschaftlichen Biogasanlagen werden tierische Exkremente und Energiepflanzen als Substrat durch kontinuierliche Nassfermentation vergoren. Dabei werden täglich Substrate zugeführt. Der Gärrest wird durch den Überlauf in den nachgeschalteten Fermenter weitergeleitet bzw. über Rohrleitungen in das Endlager abgepumpt. Die Substratmasse wird während der Fermentation kontinuierlich durchmischt. Die tatsächliche Verweildauer der jeweiligen eingesetzten Substratchargen im Fermenter ist nicht konkret bestimmbar. Es kann lediglich von einer durchschnittliche Verweildauer von ca. 50 Tagen ausgegangen werden. Zudem bilden sich in den Fermentern und im Gärrestlager Sinkschichten, die über mehrere Jahre in der Anlage verbleiben können. Bei der Probenahme wurden mehrere Teilproben in einer Sammelprobe vereinigt. Durch das kontinuierliche Mischen des Gärrestes im Gärbehälter und der daraus resultierenden Bewegung entlang der Probenahmestelle könnten die Sammelproben aus Gärrest mit einer unterschiedlichen Verweildauer in der Anlage zusammengesetzt sein. Eine konkrete Aussage über das Abbauverhalten von Antibiotika in Biogasanlagen kann daher mit der verwendeten Untersuchungsmethodik nicht getroffen werden. Aufgrund des Nachweises von Antibiotika in den Gärresten wird jedoch deutlich, dass die Vermischung der Güllen mit pflanzlichen Substraten und die Vergärung der Ausgangssubstrate nicht zu einer Elimination der Antibiotika führt.

Dieser Befund wird durch die oben zitierte Untersuchung des Umweltbundesamtes Wien [18] gestützt. Dort wurden Felduntersuchungen an drei verschiedenen großen Biogasanlagen durchgeführt. Dabei wurden die Antibiotikagehalte sowohl in der in den Anlagen eingesetzten Gülle als auch in den Gärresten am Überlauf des Fermenters analysiert, so dass die Ergebnisse, anders als bei den nordrhein-westfälischen Proben, direkt in Beziehung gesetzt werden können. Es wurden für die Antibiotika in Abhängigkeit von der Anlage stark variierende Eliminationsraten gefunden. Während bei den in Nordrhein-Westfalen untersuchten Gärrestproben Oxytetracyclin nicht nachweisbar war, schwankten die Eliminationsraten für diesen Wirkstoff bei den vom Umweltbundesamt Wien untersuchten Anlagen zwischen 0 und 80%. Bei der Untersuchung wurde allerdings nicht zwischen echtem Abbau, Adsorption an Gefäßwänden, nicht extrahierbaren Rückständen etc. unterschieden. Mohring et al. [19] zeigten, dass der Abbau von Sulfonamiden stark von der chemischen Struktur abhängig ist. Sie fanden nach einer Gärzeit von 34 Tagen Abbauraten zwischen 0% (Sulfathiazol) und 100% (Sulfadiazin, Sulfamerazin), wobei der Abbau des Sulfadiazin durch den Nachweis der Bildung eines entsprechenden Metaboliten belegt wurde.

Die Ausbringung von antibiotikahaltigem Wirtschaftsdünger auf landwirtschaftliche Böden stellt für die Bodenlebensgemeinschaft ein potenzielles Risiko dar. Um die potenzielle Beeinträchtigung der Bodenmikroflora durch die gemessenen Antibiotikarückstände abzuschätzen, wurden in einer vereinfachten Betrachtung die Wirkstofffrachten für eine Ackerfläche errechnet, auf der Gärreste mit den maximal ermittelten Arzneimittelkonzentrationen bei einer üblichen Düngung mit 20 t Gärresten (FM)/ ha ausgebracht werden. Bei der Umrechnung der Flächenfracht auf die Bodenmasse wurde von einer Krumentiefe von 0,3 m und einer Bodenmasse von 450 kg/m² ausgegangen. Für die Zulassung neuer Veterinärarzneimittelwirkstoffe ist ein "Phase I Schwellenwert" von 100 µg/kg TM für Rückstände von Tierarzneimitteln im Boden festgelegt

Tabelle 6 Rechnerische maximale Wirkstofffrachten bei einer Düngung mit 20 t Gärrest/ha ¹⁾

Wirkstoff	AR-Konzentration ²⁾ [mg/kg TM]	TM-Anteil [%]	Wirkstofffracht [g/ha Acker]	Wirkstofffracht [mg/qm Acker]	AR-Konzentration [µg/kg Boden]
Tetracyclin	17,03	5	17,03	1,70	3,77
Sulfadiazin	6,25	6	7,50	0,75	1,67
Difloxacin	3,40	38	25,84	2,58	5,73
Ciprofloxacin	1,62	7	2,27	0,23	0,51
Enrofloxacin	1,09	9	1,96	0,20	0,44

¹⁾ Annahmen für die Umrechnung: Krumentiefe 0,3 m; Bodenmasse der Krume 450 kg/m²;

²⁾ Maximal ermittelte Antibiotika/Metabolit-Konzentration.

[20]. Dieser Schwellenwert bezeichnet die Rückstandskonzentration im Boden, bei deren Unterschreitung davon ausgegangen wird, dass keine schädlichen Umweltwirkungen zu erwarten sind und daher – vorausgesetzt, dass keine anderen Stoffeigenschaften ein Risiko indizieren – keine vertiefte Umweltrisikobewertung erforderlich ist. Die Frachten, die sich aus den Maximalkonzentrationen der besonders auffälligen Wirkstoffe in Gärresten rechnerisch ergeben, liegen bei einmaliger Ausbringung für alle untersuchten Wirkstoffe deutlich unter dem kritischen Grenzwert (Tabelle 6). Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass in der landwirtschaftlichen Praxis auf bewirtschafteten Flächen zumeist regelmäßig Wirtschaftsdünger aufgebracht werden, so dass zusätzliche Anreicherungsprozesse die in Böden erreichten Konzentrationen erhöhen können. Ein Boden-Grundwasser-Screening des LANUV Nordrhein-Westfalen im Jahr 2008, bei dem an 21 Standorten Gülle gedüngte Böden auf Arzneimittelrückstände untersucht wurden, wies bei 12 Oberböden Tetracyclinrückstände nach [21]. Es wurden Maximalgehalte von 13,6 µg Oxytetracyclin/kg TM, 44,4 µg Chlortetracyclin/kg TM und 38,6 µg Tetracyclin/kg TM gefunden. An drei Standorten wurden auch Tetracycline in der Tiefenstufe 30 bis 60 cm nachgewiesen; dabei lag der Oxytetracyclinegehalt in einer Probe bei 78 µg/kg TM. Hamscher et al. [16] fanden in mit Schweinegülle gedüngten Böden Tetracyclinegehalte von bis zu 198 µg/kg TM und maximale Chlortetracyclinkonzentrationen von 7,3 µg/kg TM. Diese Zahlen weisen darauf hin, dass die Ausbringung von Gülle und Gärresten mit Antibiotikarückständen, insbesondere Tetracyclinen, zu einer Belastung landwirtschaftlicher Böden führen kann.

Fazit

Die Untersuchungsergebnisse belegen, dass Wirtschaftsdünger häufig Antibiotikarückstände aufweisen. Dabei wurden in den Gärrestproben häufiger und tendenziell höhere Antibiotikagehalte gefunden als in den Gülleproben. Daraus kann geschlossen werden, dass die Vergärung von Wirtschaftsdünger nicht generell zu einer Elimination der Antibiotika führt, auch wenn dies für einzelne Substanzen nicht ausgeschlossen werden kann. Durch die wiederholte Ausbringung von mit Antibiotika belastetem Wirtschaftsdünger findet ein wesentlicher Eintrag von Antibiotikarückständen in landwirtschaftlich genutzte Böden statt.

Beiträge der Autoren

CR entwarf das Untersuchungskonzept, organisierte die Probenahme und wertete die Daten aus. SZ führte die chemischen Analysen durch und schrieb den Manuskriptteil zu den analytischen Methoden. BG und TD schrieben die weiteren Manuskriptteile. Alle Autoren haben das eingereichte Manuskript gelesen und ihm zugestimmt.

Danksagungen

Die Autoren danken dem Präsidenten des LANUV NRW, Herrn Dr. Heinrich Bottermann, für Anregungen und die Unterstützung des Projekts. Weiterhin wird dem AK "Maschinenringe" des Kuratoriums für Betriebshilfsdienste und Maschinenringe in Westfalen-Lippe e. V. für die Probenahme der Gülleproben und den Biogasbetreibern für die Zurverfügungstellung ihrer Gärrestproben gedankt.

Konkurrierende Interessen

Die Autoren erklären, dass keine konkurrierenden Interessen existieren.

Author details

¹Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW, Leibnizstr. 10, Recklinghausen D-45659, Germany. ²Institut für Umweltforschung der Fakultät Chemie, Lehrstuhl für Umweltchemie und Analytische Chemie, Technische Universität Dortmund, Dortmund D-44221, Germany.

Received: 17 December 2012 Accepted: 5 March 2013

Published: 26 March 2013

Literatur

1. Hanisch B, Abbas B, Kratz W, Schüürmann G: **Humanarzneimittel im aquatischen Ökosystem.** *UWSF – Z Umweltchem Ökotox* 2004, **16**:223–238.
2. Kim K-R, Owens G, Kwon S-I, So K-H, Lee D-B, Ok YS: **Occurrence and environmental fate of veterinary antibiotics in the terrestrial environment.** *Water Air Soil Pollut* 2011, **214**:163–174.
3. Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit: *Erstmal Zahlen über die Antibiotika-Abgabe in der Tiermedizin erfasst.* 2012. Pressemitteilung vom 11.09.2012. [http://www.bvl.bund.de/DE/08_Presselothek/01_FuerJournalisten/01_Presse_und_Hintergrundinformationen/01_PI_und_HGI/TAM/2012/2012_abgabemengenregister/2012_09_11_pi_abgabemengenregister.html;jsessionid=C511D0A18EEF3CB23028D5A1BF0CAFBB.1_cid322?nn=1401276].
4. Sukul P, Lamshöft M, Kusari S, Zühlke S, Spitteller M: **Metabolism and excretion kinetics of 14C-labeled and non-labeled difloxacin in pigs after oral administration, and antimicrobial activity of manure containing difloxacin and its metabolites.** *Environ Res* 2009, **109**:225–231.
5. Boxall AB, Fogg LA, Blackwell PA, Kay P, Pemberton EJ, Croxford A: **Veterinary medicines in the environment.** *Rev Environ Contam Toxicol* 2004, **180**:1–91.
6. Lamshöft M, Zühlke S, Sukul P, Kusari S, Spitteller M: **Anitbiotikarückstände in gülle und böden.** *Mitt Umweltchem Ökotox* 2010, **16**:41–44.
7. Białk-Bielińska A, Maszkowska J, Mrozik W, Bielawska A, Kołodziejaska M, Palvinskas R, Stepnowski P, Kumirska J: **Sulfadimethoxine and sulfaguanidine: Their sorption potential on natural soils.** *Chemosphere* 2012, **86**:1059–1065.
8. Förster M, Laabs V, Lamshöft M, Groeneweg J, Zühlke S, Spitteller M, Krauss M, Kaupenjohann M, Amelung W: **Sequestration of manure-applied sulfadiazine residues in soils.** *Environ Sci Technol* 2009, **43**:1824–1830.
9. Schmitt H, Martinelli B, Stoob K, Hamscher G, van Beelen P, Smit E, van Leeuwen K, Seinen W: **Antibiotika als Umweltkontaminanten – Effekte auf Bodenbakterien.** *UWSF – Z Umweltchem Ökotox* 2006, **18**:110–118.
10. Hammesfahr U, Bierl R, Thiele-Bruhn S: **Combined effects of the antibiotic sulfadiazine and liquid manure on the soil microbial-community structure and functions.** *J Plant Nutr Soil Sci* 2011, **175**:614–623.
11. Toth JD, Feng Y, Dou Z: **Veterinary antibiotics at environmentally relevant concentrations inhibit soil iron reduction and nitrification.** *Soil Biol Biochem* 2011, **43**:2470–2472.
12. Hölzel CS, Harms KS, Küchenhoff H, Kunz A, Müller C, Meyer K, Schwaiger K, Bauer J: **Phenotypic and genotypic bacterial resistance in liquid pig manure is variously associated with contents of tetracyclines and sulfonamides.** *J Appl Microbiol* 2010, **108**:1642–1656.
13. Lamshöft M, Sukul P, Zühlke S, Spitteller M: **Metabolism of 14C-labelled and non labelled Sulfadiazine after administration to pigs.** *Anal Bioanal Chem* 2007, **388**:1733–1745.
14. Nouws JFM, Vree TB, Hekster YA: **In vitro antimicrobial activity of hdroxy and N₂-acetyl sulphonamide metabolites.** *Vet Quart* 1985, **7**:70–72.
15. Haller YM, Müller SR, McArdell CS, Alder AC, Suter MJ-F: **Quantification of veterinary antibiotics (sulfonamides and Trimethoprim) in animal manure by liquid chromatography-mass spectrometry.** *J Chromatogr A* 2002, **952**:111–120.

16. Hamscher G, Sczesny S, Höper H, Nau H: **Determination of persistent Tetracycline residues in soil fertilized with liquid manure by high-performance liquid chromatography with electrospray ionization tandem massspectrometry.** *Anal Chem* 2002, **74**:1509–1518.
17. Martínez-Caballo E, González-Barreiro C, Scharf S, Gans O: **Environmental monitoring study of selected veterinary antibiotics in animal manure and soils in Austria.** *Environ Pollut* 2007, **148**:570–579.
18. Umweltbundesamt: *Antibiotika in Biogasanlagen.* Wien: REP-0287; 2010.
19. Mohring SA, Strzysch I, Reis Fernandes M, Kiffmeyer TK, Tuerk J, Hamscher G: **Degradation and Elimination of various sulfonamides during anaerobic fermentation: A promising Step on the way to sustainable pharmacy?** *Environ Sci Technol* 2009, **43**:2569–2574.
20. *European Medicines Agency: Revised Guideline in environmental impact assessment for veterinary medical products in support of the VICH guidelines GL6 and GL38.* London; 2005 (EMEA/CVMP/418282/2005-Rev.1).
21. Hembrock-Heger A, Nießner M, Reupert R: **Tierarzneimittel in landwirtschaftlich genutzten Böden und oberflächennahem Grundwasser in Nordrhein-Westfalen.** *Bodenschutz* 2011, **4**:109–113.

doi:10.1186/2190-4715-25-7

Cite this article as: Ratsak et al.: **Veterinärantibiotikarückstände in Gülle und Gärresten aus Nordrhein-Westfalen.** *Environmental Sciences Europe* 2013 **25**:7.

Submit your manuscript to a SpringerOpen[®] journal and benefit from:

- ▶ Convenient online submission
- ▶ Rigorous peer review
- ▶ Immediate publication on acceptance
- ▶ Open access: articles freely available online
- ▶ High visibility within the field
- ▶ Retaining the copyright to your article

Submit your next manuscript at ▶ springeropen.com
