



Transport von Antibiotika in Bodensäulen und Lysimetern

im Rahmen der DFG- Forschergruppe FOR 566

Joost Groeneweg



Gliederung

- 1. DFG- Forschergruppe**
- 2. Transport von Sulfadiazin in Bodensäulen**
- 3. Transport von Sulfadiazin in Lysimetern**



Die DFG-Forschergruppe **Koordinator Prof. Kaupenjohann:**

A: Dynamik der Wirkstoffe in Böden

Uni Dortmund (Prof. Spiteller et al): **Metabolismus, Quantifizierung, Gülle**

RWTH Aachen (Prof. Schäffer et al): **Abbau, Rückstandsdynamik Böden**

TU Berlin (Prof. Kaupenjohann et al): **Sequestrierung Bindungsmechanismen**

Uni Bonn (Prof. Amelung et al): **Sequestrierung Böden**

FZ Jülich (Prof. Vereecken et al): **Transport Böden**

B: Wirkung auf Mikroorganismen in Böden

(Uni Rostock)/ Uni Trier (Prof. Thiele- Bruhn et al): **Struktur. Diversität**

TU Berlin/ GSF (Prof. Wilke/ Schloter et al): **Funktion. Diversität**

BBA Braunschweig(Prof. Smalla et al): **Abundanz, Transfer Resistenzgene**

C: Integrierte Modellierung

Uni Osnabrück (Prof. Matthies et al): **Integration Dynamik und Effekte**



Die DFG-Forscherguppe:

Wirkstoffe: Sulfadiazin und Difloxazin

Alle Teilprojekte arbeiten mit Proben aus gemeinsamen zentralen Inkubationsexperimenten (frische Gülle und Wiederholung mit gelagerter Gülle).

Oberböden (je ca. 250 kg) von 2 Ackerstandorten (lehmiger Sand, sandiger Lehm) wurden versetzt mit a. Wasser (WHK 30%) b. Kontrollgülle c. Gülle mit Sulfadiazin d. Gülle von Schweinen behandelt mit Sulfadiazin und e. Gülle von Schweinen behandelt mit radioaktiv markiertem Sulfadiazin.

Die Proben wurden im Dunkeln bei 10 °C bis zu 218 Tage inkubiert.

Institut Agrosphäre



DFG Forschergruppe FOR 566:

Veterinary Medicines in Soils: Basic Research for Risk Analysis

FZ-Jülich: Transport of Veterinary Medicines from Soils to Groundwater

Ziele des Teilprojektes:

- **To study transport of veterinary medicines with special emphasis on preferential flow using soil columns and lysimeters**
- **To provide experimental evidence on the occurrence (or not) of VM in the deep leachate of soils using lysimeters under natural weather conditions**





Transport von Sulfadiazin in Bodensäulen

A. Bodensäulen mit Boden aus Greifensee

**B. Bodensäulen mit Boden aus Merzenhausen und
Kaldenkirchen**



Transportexperimente

$$\Delta t_{in} = 67 \text{ h} \\ = 18.1 \text{ cm}$$

$$q = 6.5 \text{ cm d}^{-1}$$

$$L_{\text{column}} = 9 \text{ cm}$$

Pumpe

Reservoir
(0.01M CaCl₂ oder
Applikationslösung)

Waage

Beregnungskopf (12 Nadeln)

Bodensäule
(Edelstahl mit keramischer Platte
und gestörter Bodenprobe)

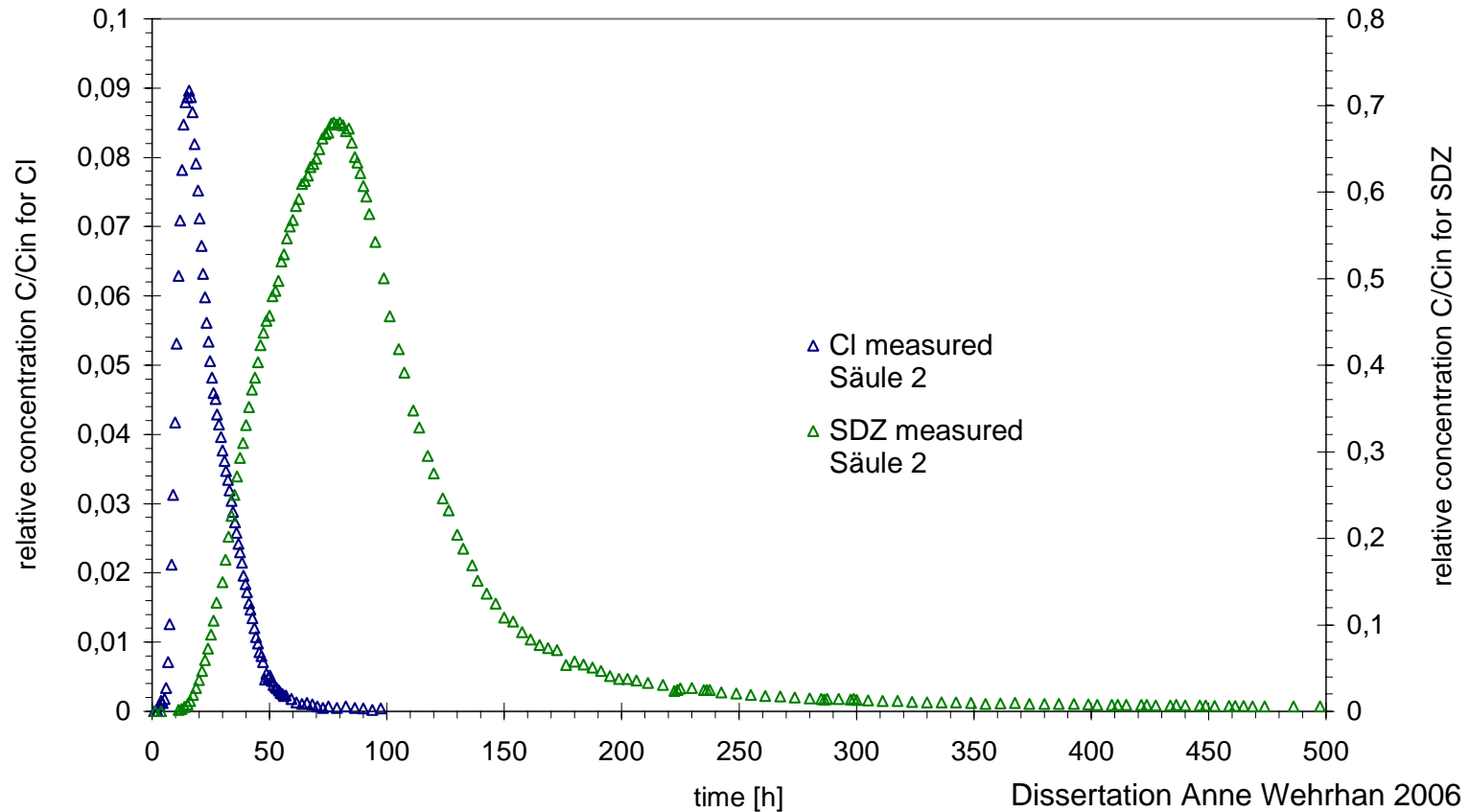
Abfluß

Fraktionssammler

Dissertation Anne Wehrhan 2006

Durchbruchskurven von Cl^- und SDZ

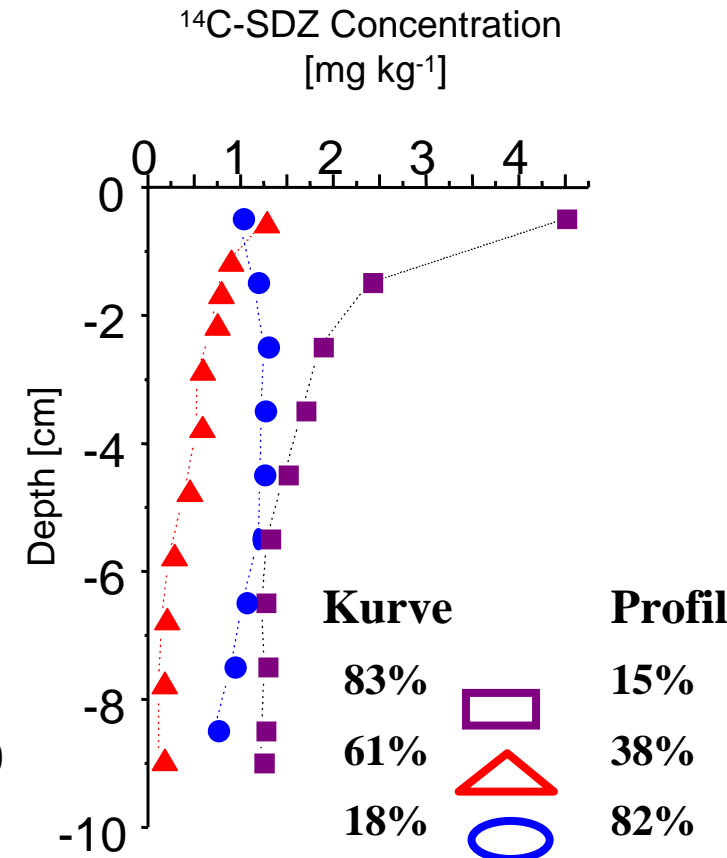
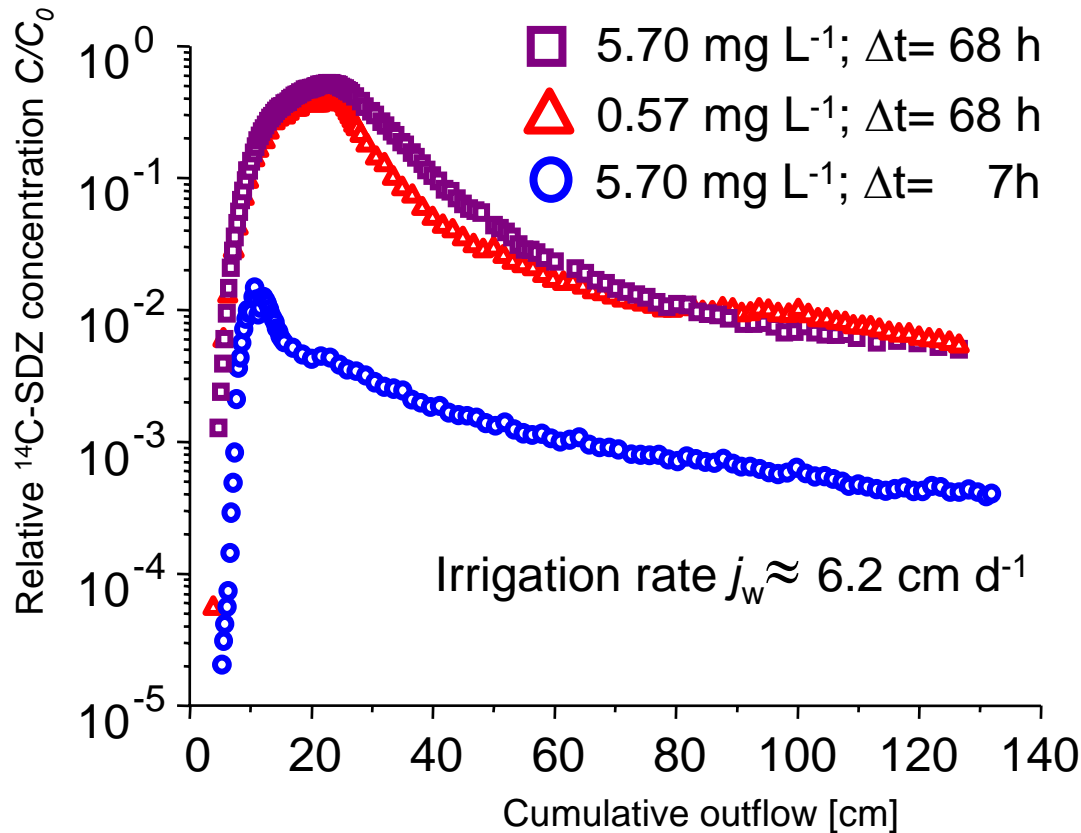
BTC Cl^- + SDZ, Column 2; Applikation: 5.7 $\mu\text{g/mL}$, 67.7h; Irrigation: 0.27cm/h



- langes tailing
- nur 84 % der applizierten Masse eluiert
- größere Mobilität als aus Batch-Versuchen erwartet



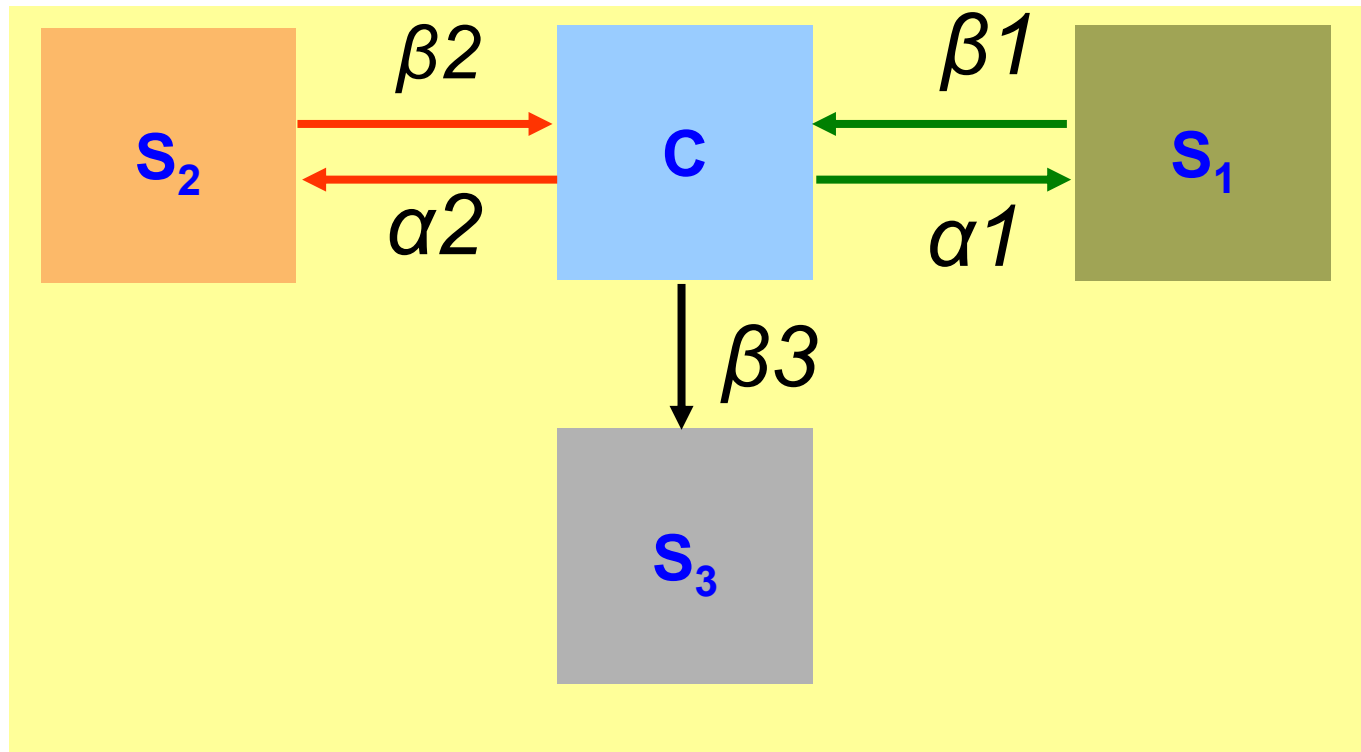
Durchbruchskurven - Boden aus Greifensee



Dissertation Anne Wehrhan 2006

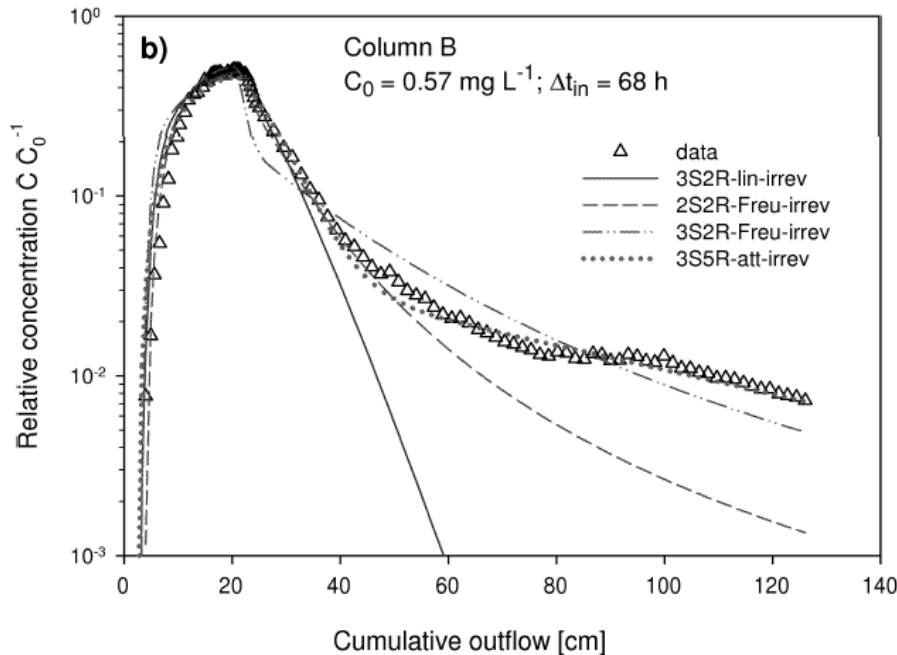
3S5R-attachment/detachment Modell

Nur dieses Modell konnte alle 3 Durchbruchskurven beschreiben



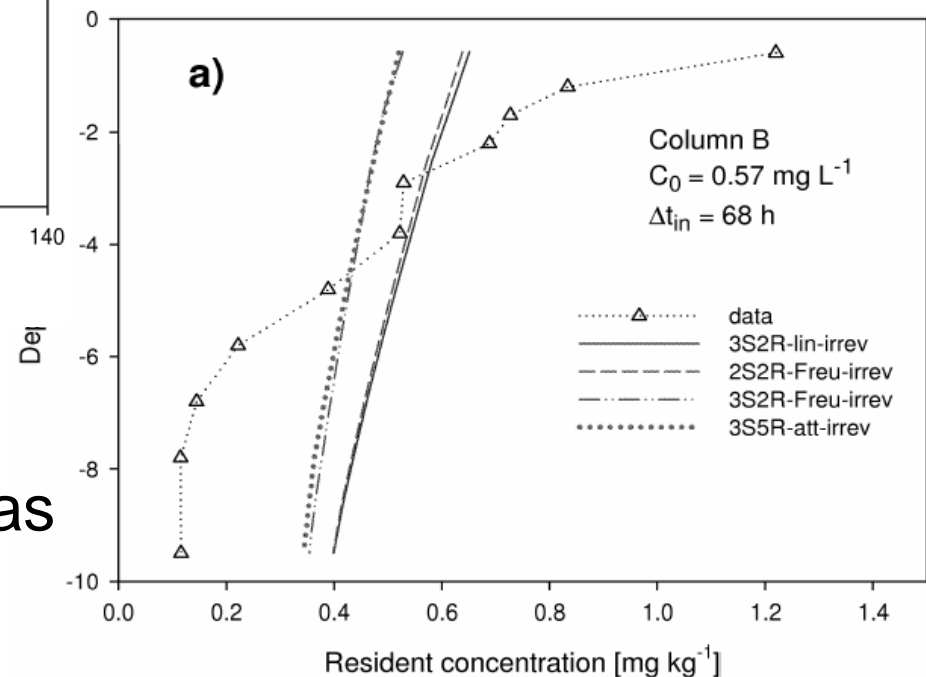
→ Allerdings variieren die Parametersätze für die 3 Kurven

3S5R-attachment/detachment model



Es ist nicht möglich, die Durchbruchkurven und das Profil gleichzeitig zu beschreiben

(Wehrhan et al. 2006)

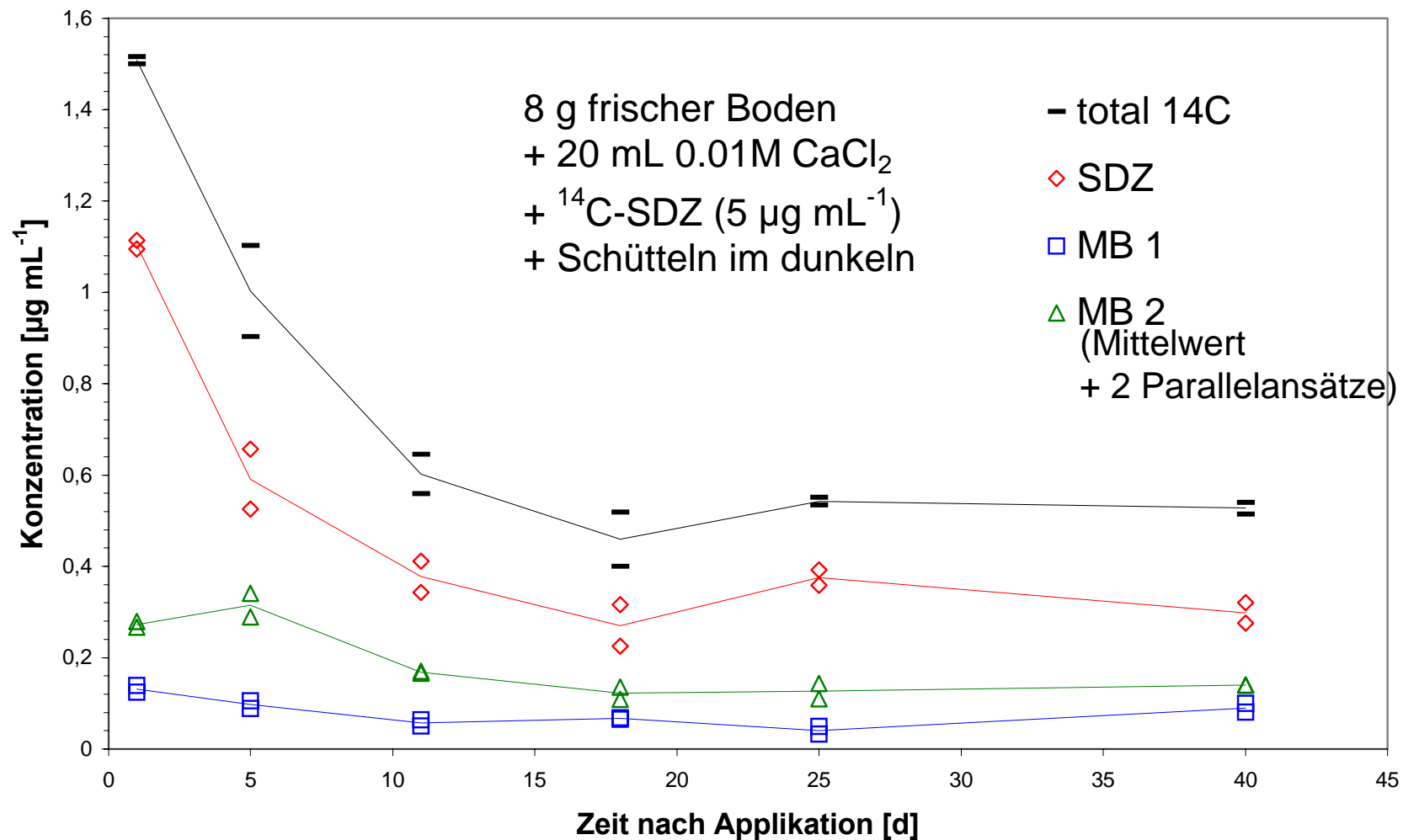


Zusammenfassung:

- Der Transport von Sulfadiazin ist abhängig von der Input-Konzentration und der Applikationsdauer
- Ein Modell, das zwei kinetische Sorptionsplätze und irreversible Sorption beinhaltet, kann alle Durchbruchkurven beschreiben, aber nicht die Konzentrationsprofile im Boden
- Mögliche Gründe:
 - Transformationsreaktionen, die nicht berücksichtigt wurden
 - ungeeignetes mathematisches Konzept



Transformation von SDZ in „frischem“ Boden



Bodensäulen mit Boden aus Merzenhausen und Kaldenkirchen

Analytik: LSC, Radio-HPLC/LSC

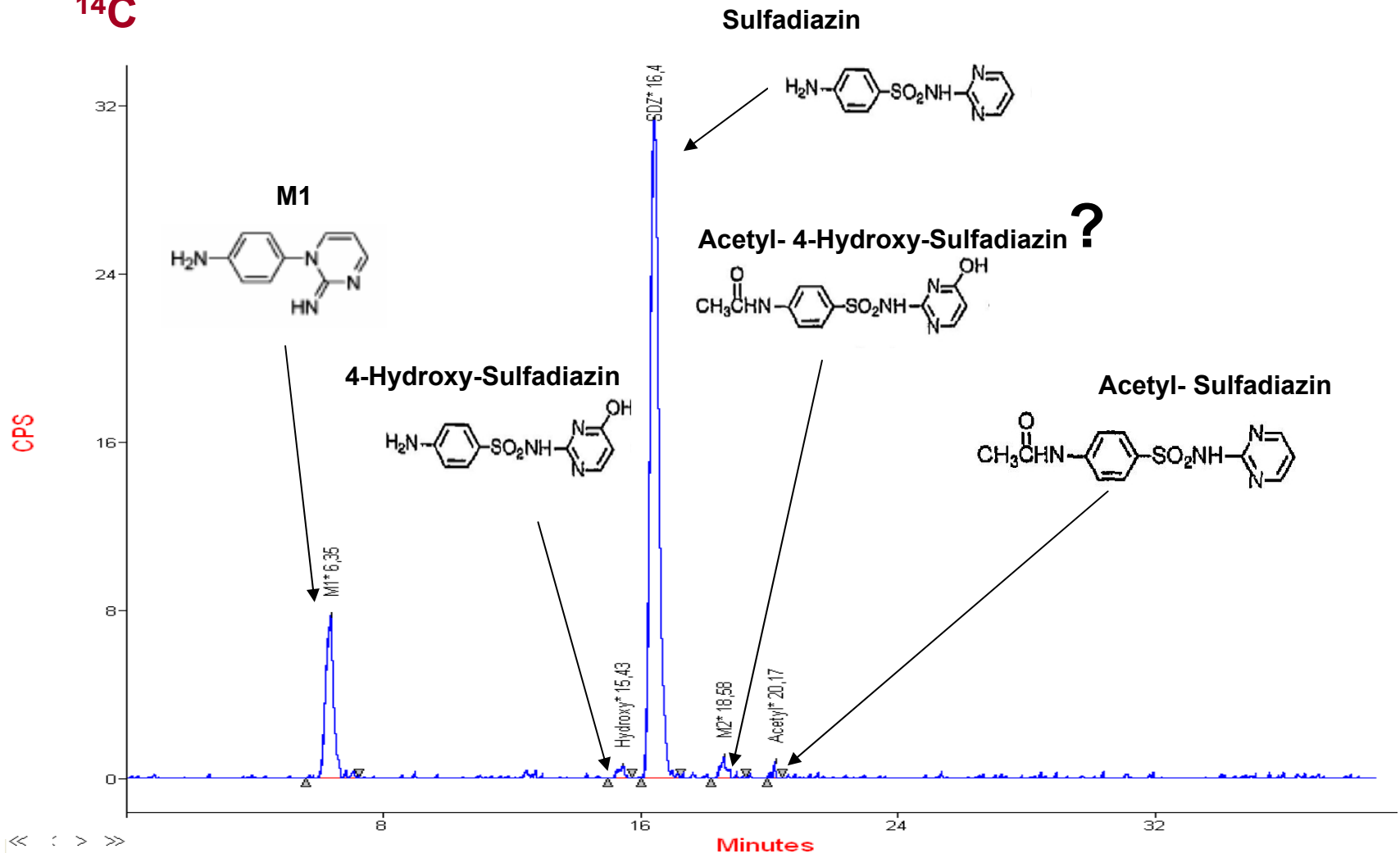


SDZ – Radio-HPLC

MRZ

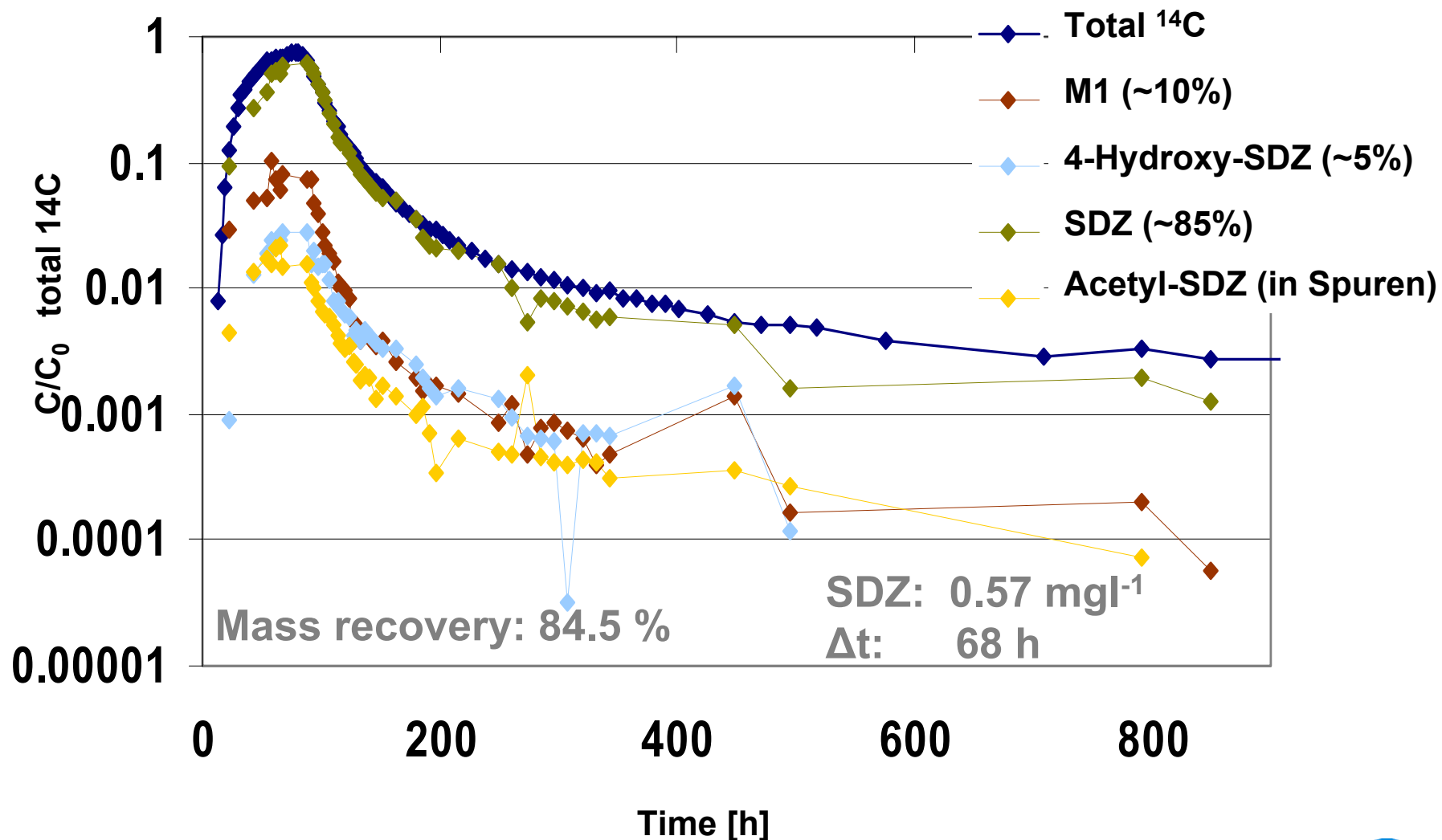
^{14}C -Konzentration: 0.47 mg/L

^{14}C



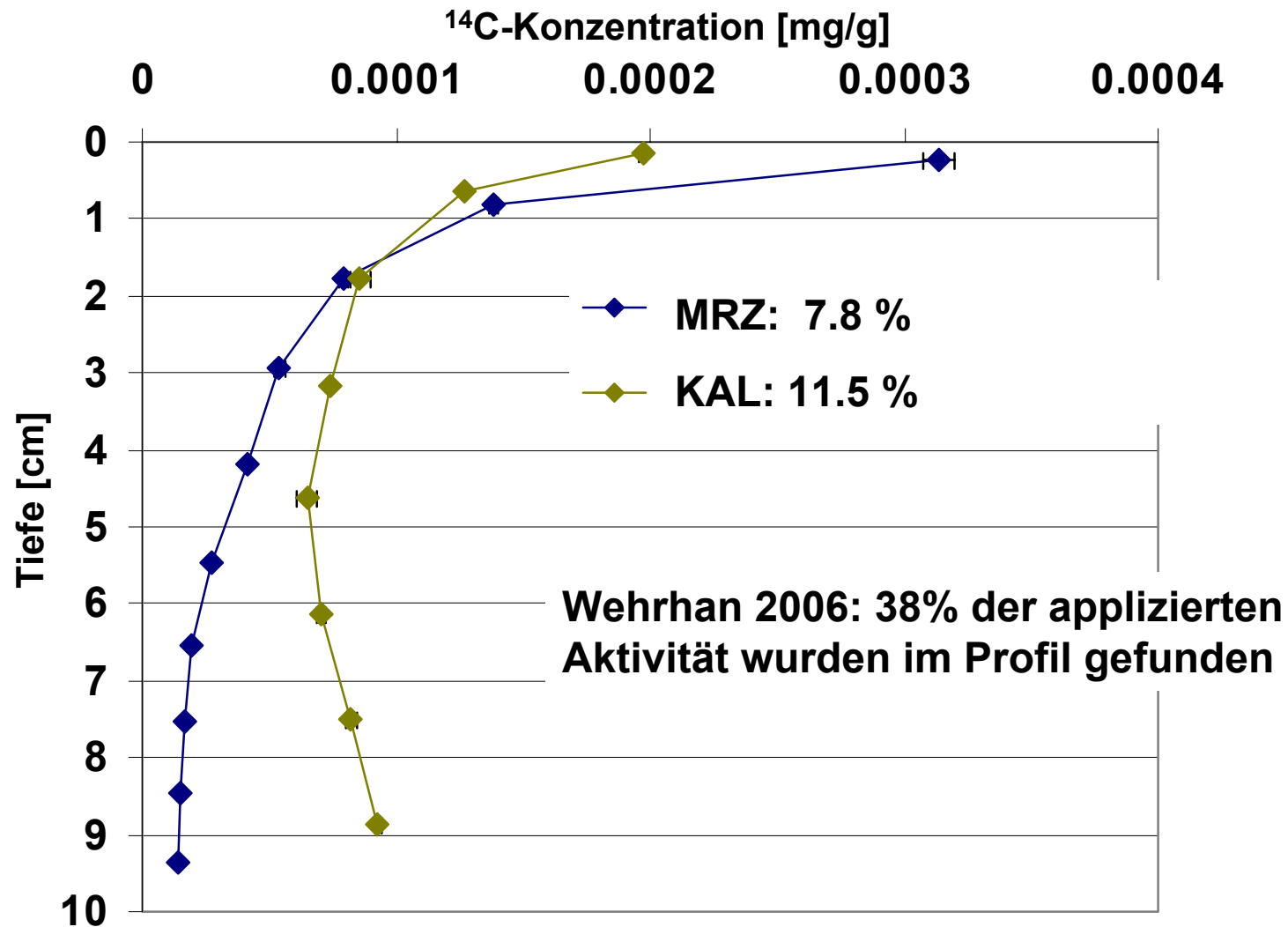
Durchbruchskurven

KAL

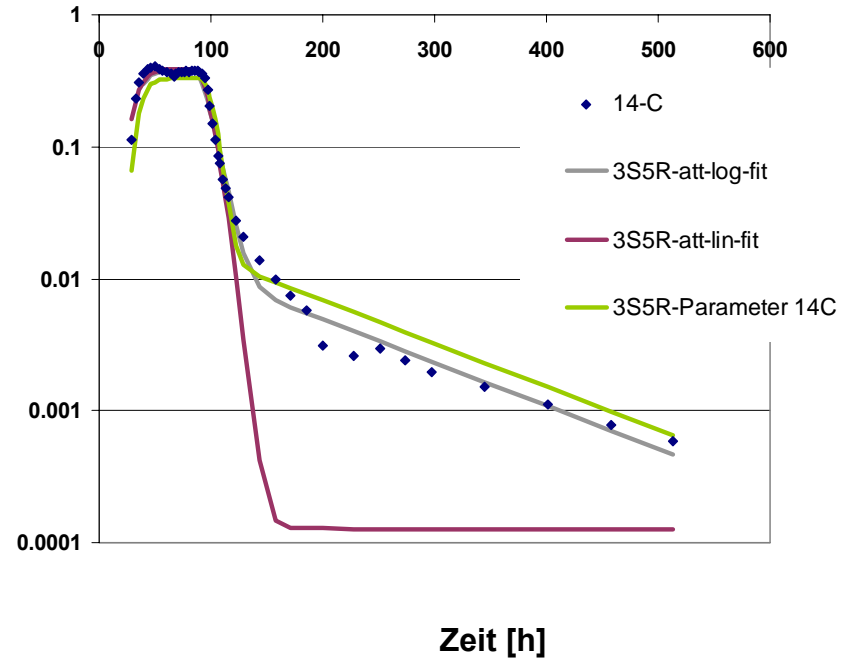
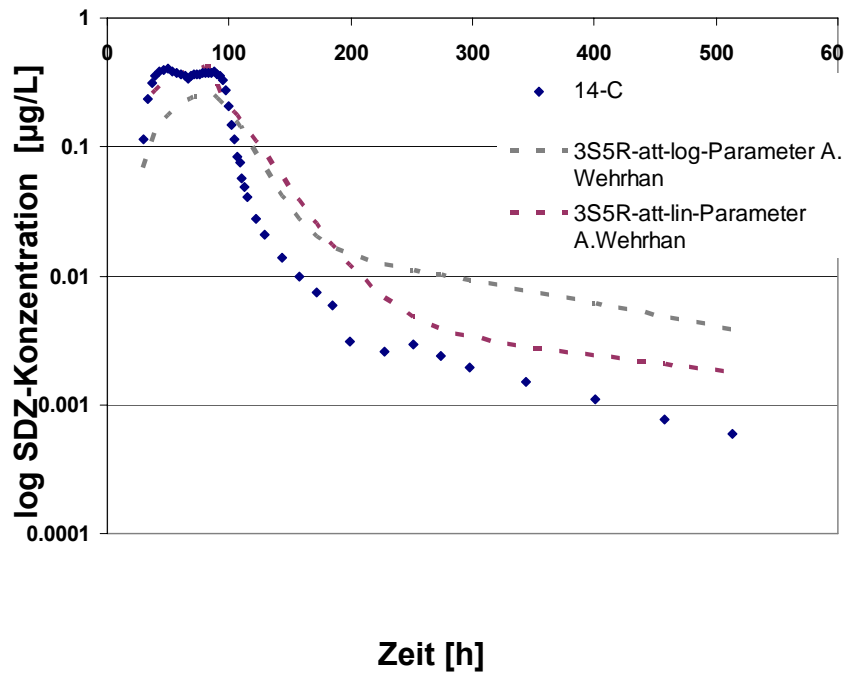


^{14}C -Konzentrationsprofile

KAL + MRZ



Modellierung – SDZ- MRZ Kurven



Das 3S5R-Modell kann die SDZ-Durchbruchskurven beschreiben

Zusammenfassung

- **Mit den Parametern von A. Wehrhan erhält man eine relativ gute Annäherung an die Durchbruchskurven**
- **Das 3S5R-Modell kann die Durchbruchskurven beschreiben, aber nicht die Profile**
- **Die Parameter zur Beschreibung der ^{14}C - und SDZ-Durchbruchskurven liegen jeweils in einer Größenordnung**
- **Die Raten der irreversiblen Sorption liegen in den Modellen für SDZ tendenziell höher → Abbau zu Transformationsprodukten?**
- **Obwohl die Durchbruchskurven durch die Modelle gut beschrieben werden konnten, sind die Vertrauensintervalle z.T. groß**



Laufende Arbeiten

Screening von Bodensäulen

Ziel des Screenings ist Bodensäulen zu erhalten, die ein präferenzielles Flussverhalten zeigen und welche die kein präferenzielles Flussverhalten zeigen

Die noch zu ermittelnden Daten werden genutzt um:

Input Parameter für bestehende Modelle zu kalibrieren und zu verbessern

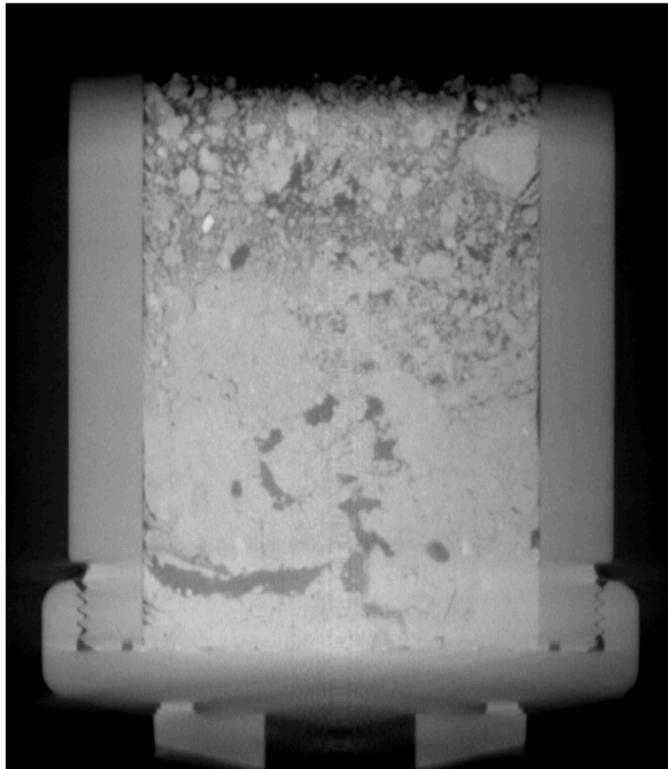
um die Hypothese zu beweisen, dass der Transport von Antibiotika mit Modellen, die präferenzierter Fluss berücksichtigen, vorhersagbar ist, wenn die räumliche Struktur des Bodenkörpers (z.B. durch Röntgentomographie und Anfärben), die hydraulische Eigenschaften und die Sorptionseigenschaften sowie die Abbaukinetiken bekannt sind.

Applikation von radioaktiv markierter Gülle



Ungestörte Bodensäulen

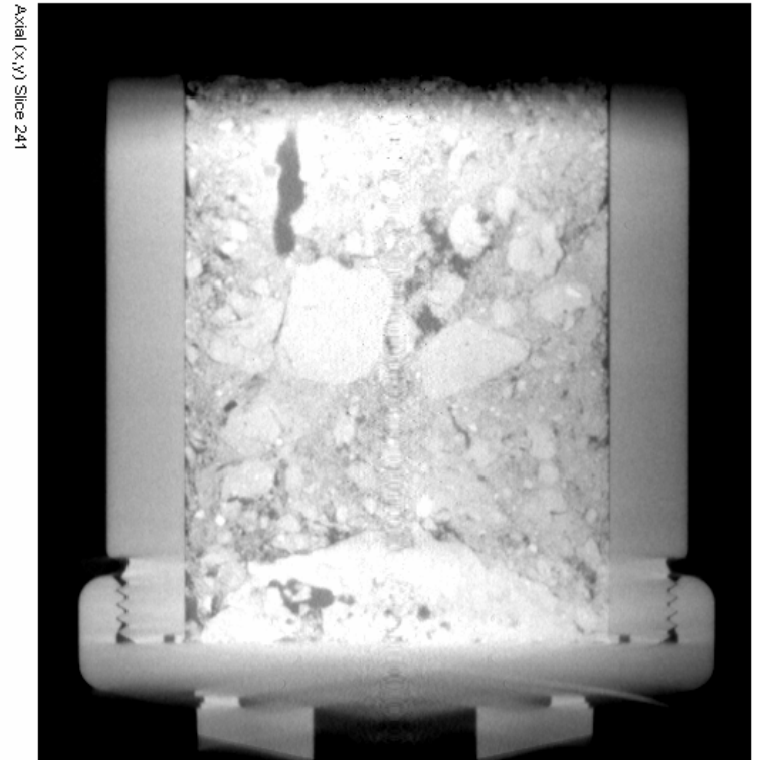
Röntgenbilder



Frontal (x,z) Slice 236

Merzenhausen

Promotion Myriam Unold



Axial (x,y) Slice 241

Kaldenkirchen

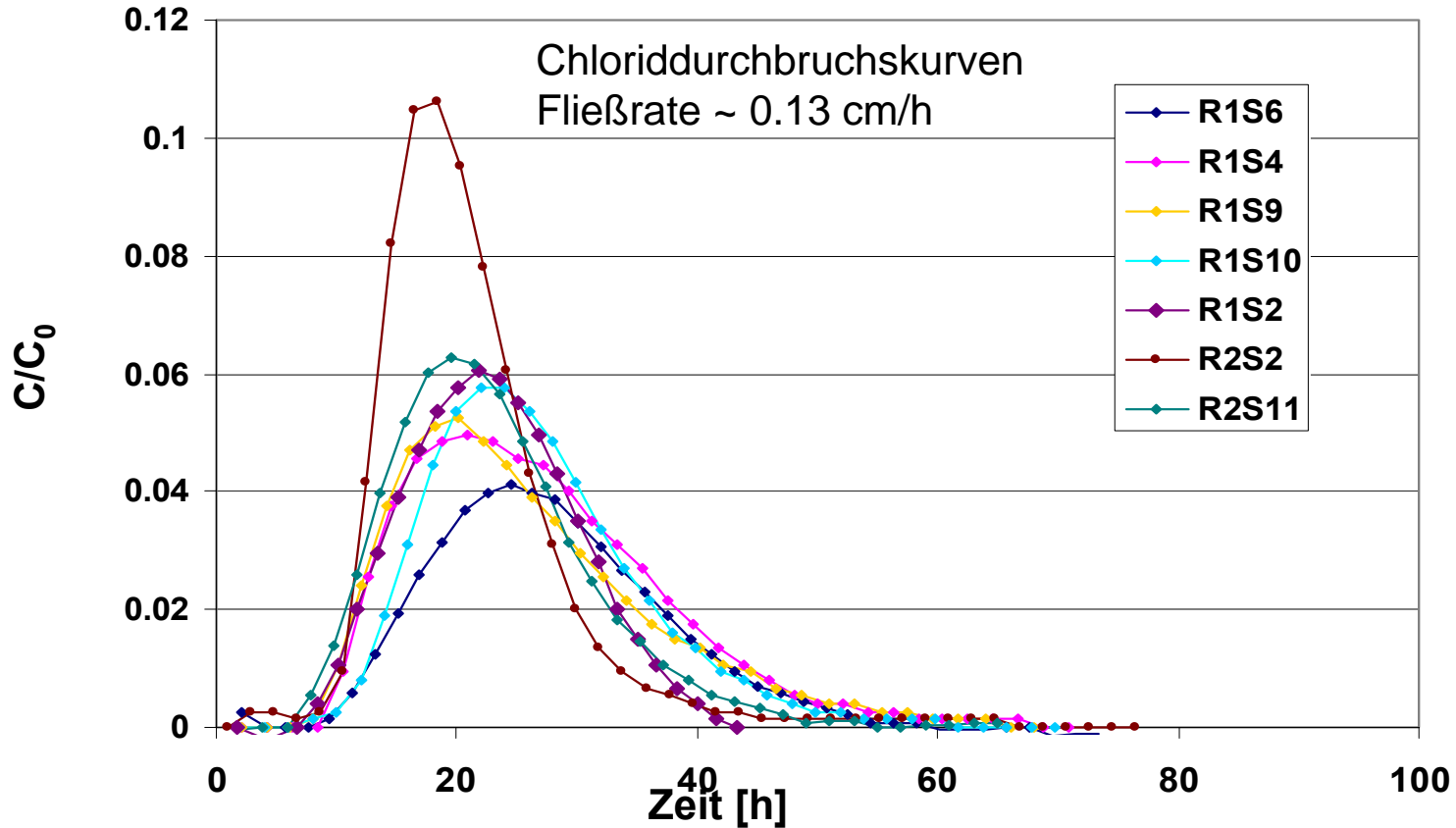
Forschungszentrum Jülich

in der Helmholtz-Gemeinschaft



Screening der ungestörten Bodensäulen

KAL



→ Alle Durchbruchskurven sind mit CDE sehr gut zu beschreiben



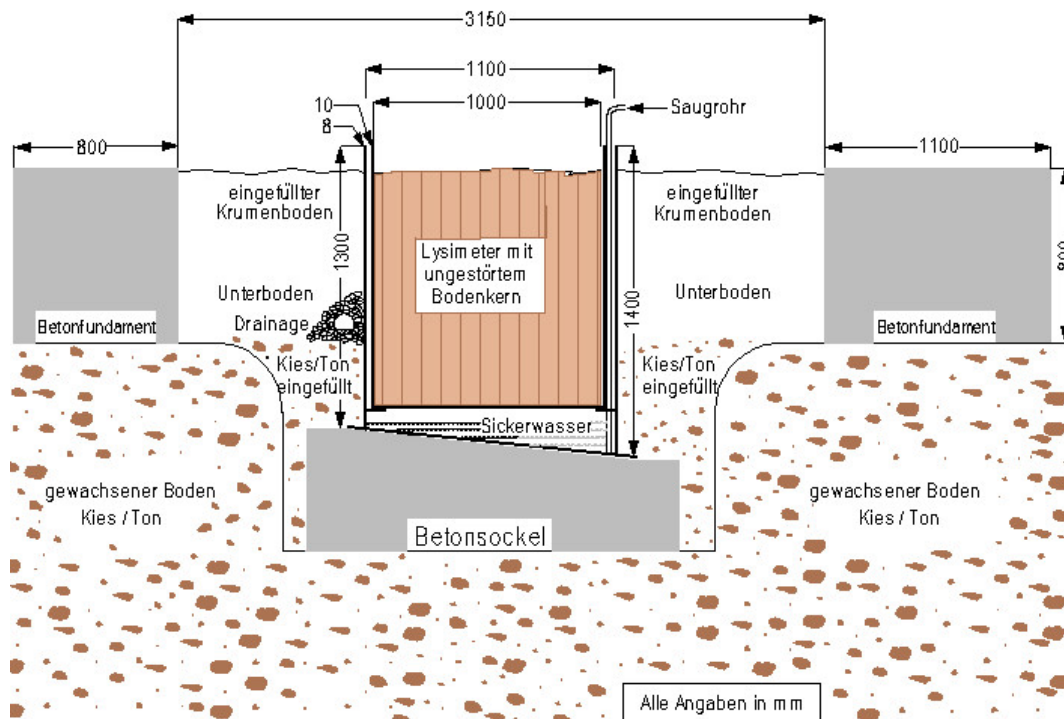
Transport von Sulfadiazin in Lysimetern



Transport in Lysimetern

Zwei Lysimeter mit 1 m² Oberfläche, monolithisch gefüllt mit Boden aus **Kaldenkirchen (lehmiger Sand)** und aus **Jülich- Merzenhausen (sandiger Lehm)**, sowie 2 Lysimeter mit 0,5 m² Oberfläche zur destruktiven Beprobung

Bodenprofil Kaldenkirchen



Transport in Lysimetern

Boden	Merzenhausen	Kaldenkirchen
Sand in %	6,4	75,2
Schluff in %	78,2	21,6
Ton in %	15,4	3,2
pH (CaCl₂)	7,0	5,5
max. WHK	45,8	27,4



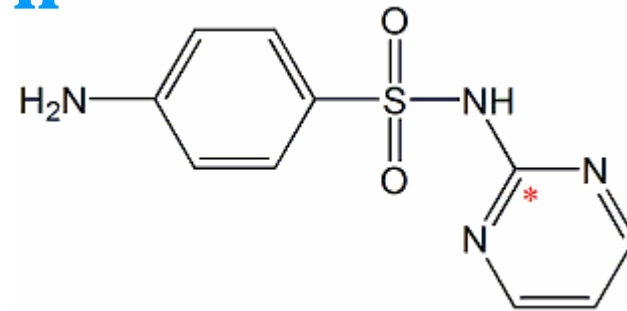
Transport in Lysimetern

Gülle

^{14}C - Sulfadiazin



Verfütterung von Sulfadiazin in einem Stoffwechselkäfig (Foto: M. Lamshöft, Uni Dortmund)



Radioaktivität in der
Gülle **47,4 MBq/kg**

^{14}C - Acetylsulfadiazin

^{14}C - Sulfadiazin

^{14}C - Hydroxysulfadiazin

Transport in Lysimetern

Die 0,5 und 1 m² Lysimeter wurden am **14.11.2005** mit ¹⁴C-SDZ-Gülle beaufschlagt

Die 1 m² Lysimeter bekamen **2857 g** der radioaktiven Gülle (~100 MBq) und darin gelöst **31,29 g Kaliumbromid**.

Die 0,5 m² Lysimeter jeweils die Hälfte an Gülle und Bromid.

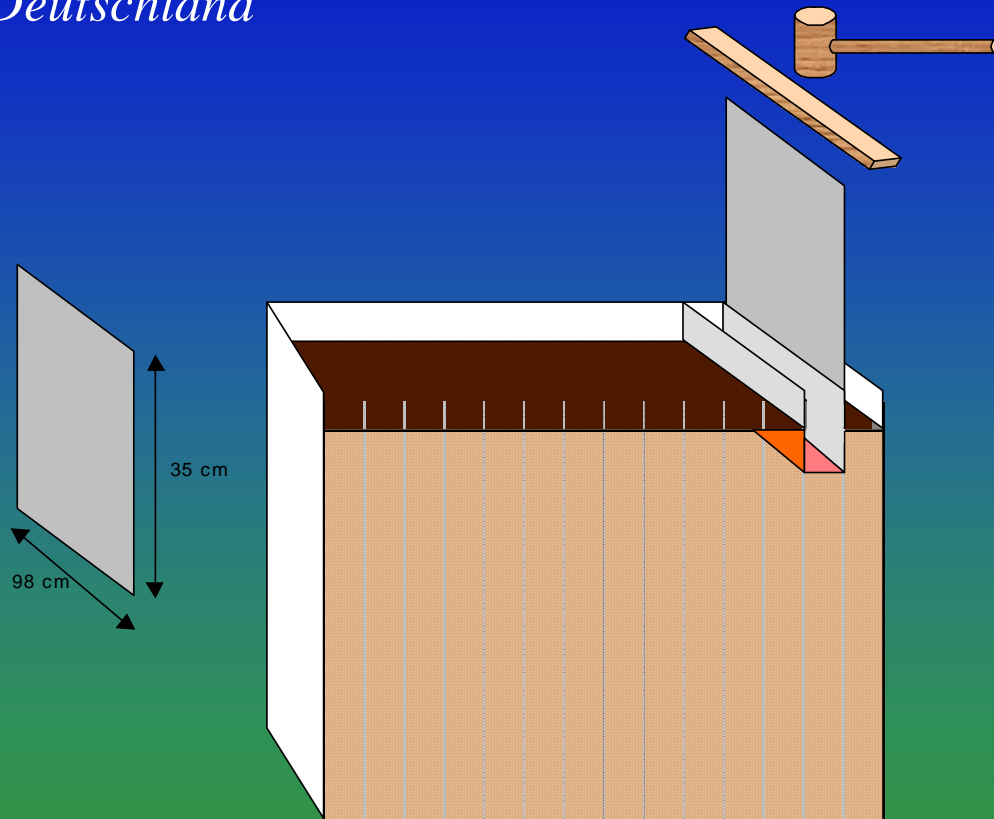
Sofort danach wurde die Gülle mit einem Dreizack 3-5 cm tief eingearbeitet.



Degradation in Field Soil

Jülich, Deutschland

- Insert 10 x 98 cm steel plates to depth of 5 cm.
- Dig out 0-5 cm segment.
- On outer sides, insert 35 cm steel plates to depth of 30 cm.
- Dig out 5-15 cm and then 15-30 cm segments.
- Take 30-75 cm segments with soil corer.



Tribenuron Methyl Environmental Fate - EU Mar 2000

Destruktive Beprobung der 0,5 m² Lysimeter

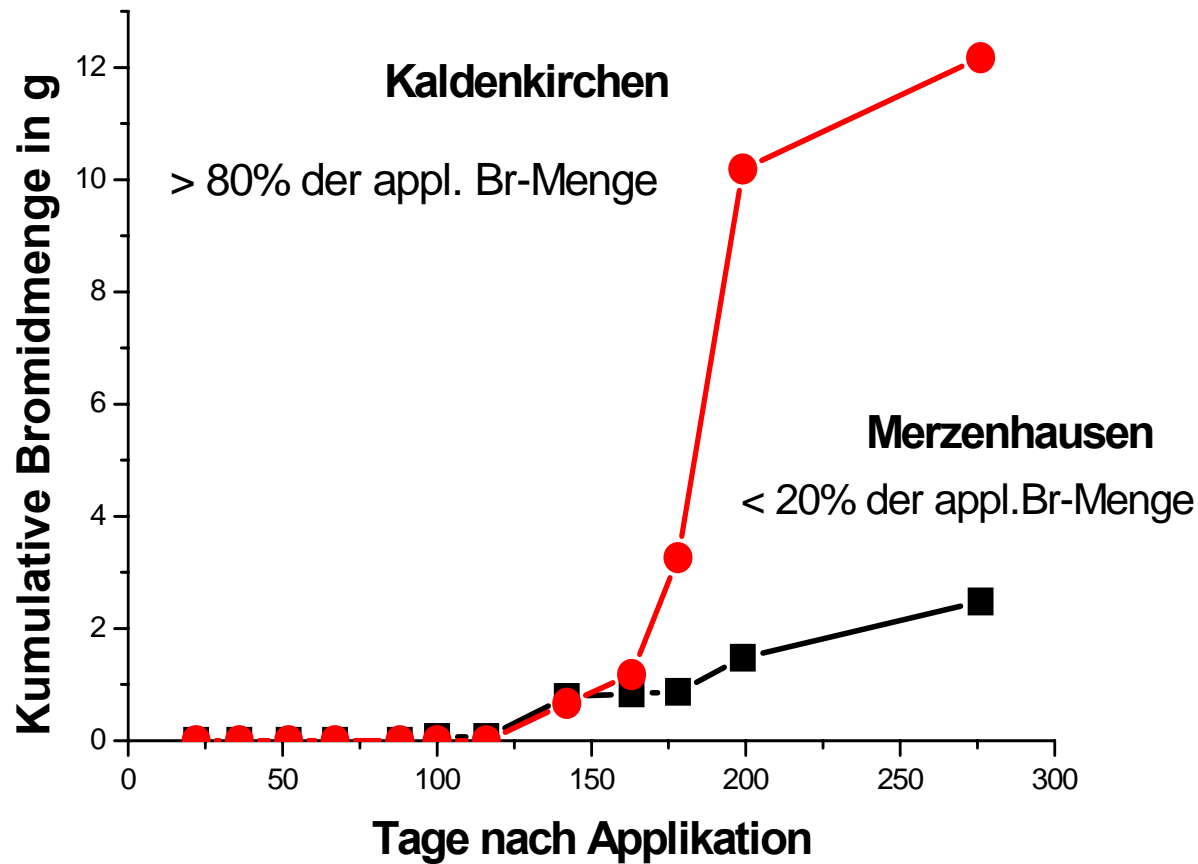
Radioaktivitätsverteilung in % 0,5 m² Lysimeter Merzenhausen

	Tag 0 (14.11.05)	Tag 4	Tag 29	Tag 120	Tag 218
0- 5 cm	100	86	70	56,3	57,7
5- 10 cm		13	25	34,8	33,2
10- 20 cm		0,2	1,6	7,5	7,2
20- 30 cm			0,14	1,4	2

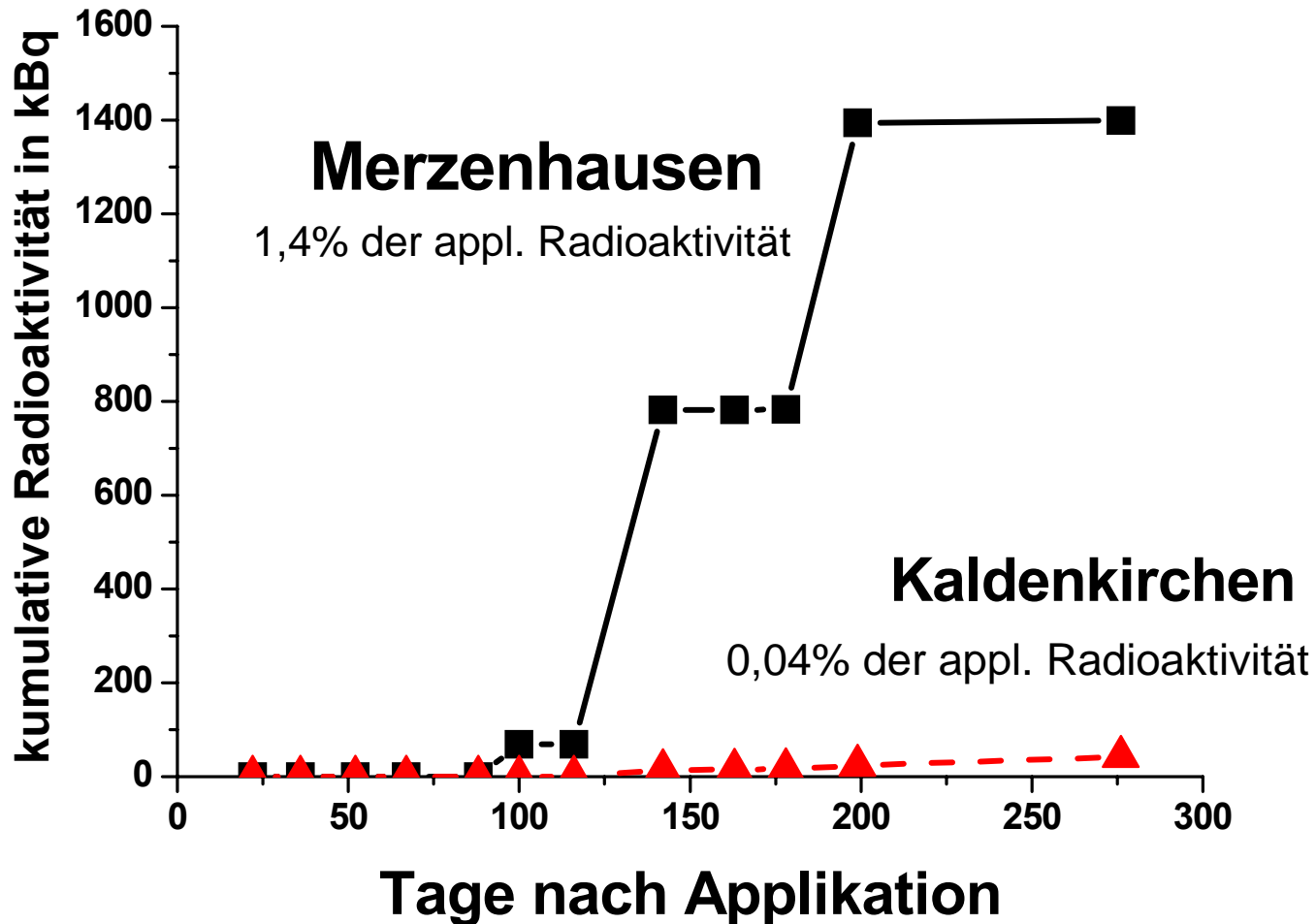
0,5 m² Lysimeter Kaldenkirchen

	Tag 0 (14.11.05)	Tag 4	Tag 29	Tag 120	Tag 218
0- 5 cm	100	84	57,5	41,4	32
5- 10 cm		15	40	40,0	40,1
10- 20 cm		0,3	2,6	16,6	24,5
20- 30 cm		0,2	0,2	2,0	3,4

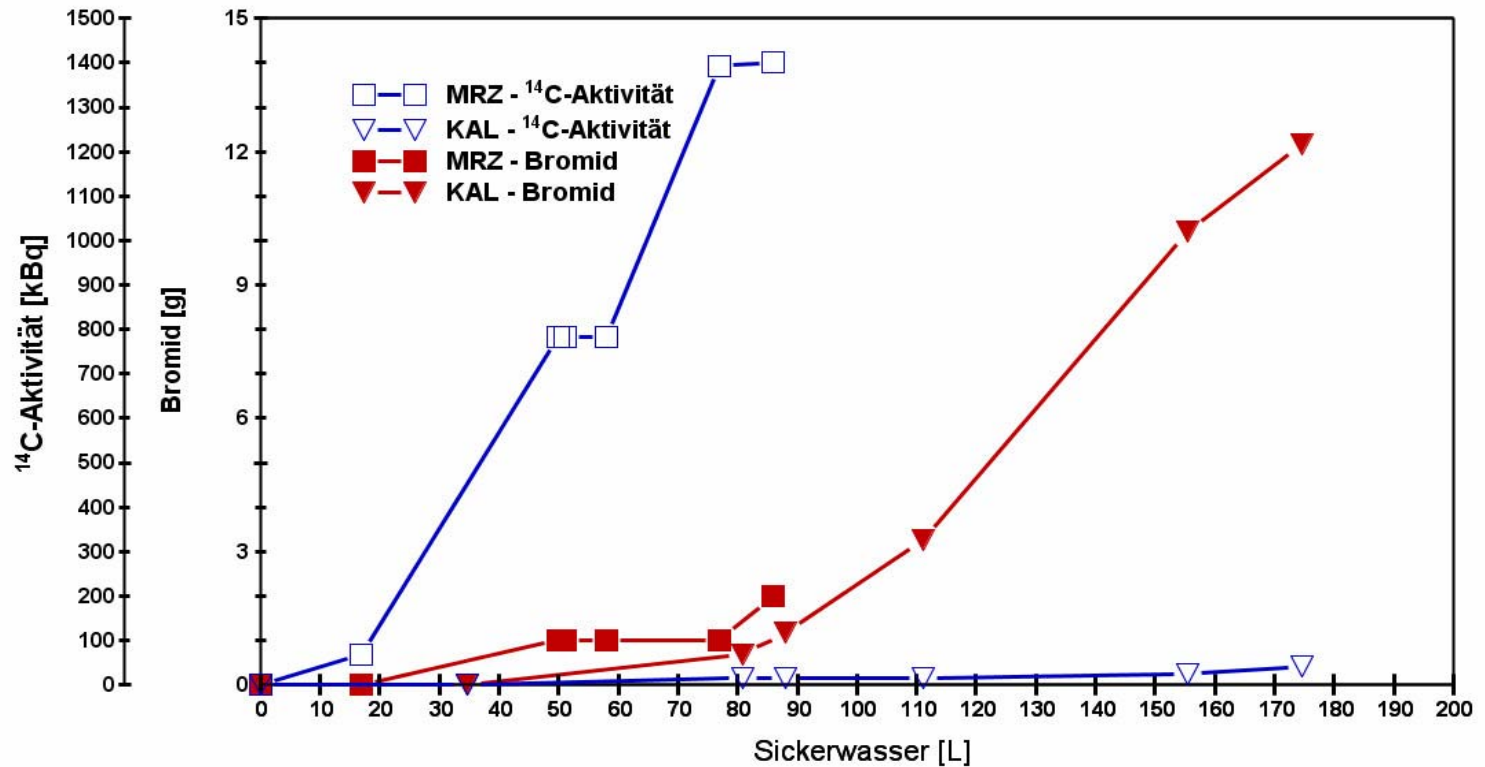
Bromid und Radioaktivität im Sickerwasser der 1m² Lysimeter



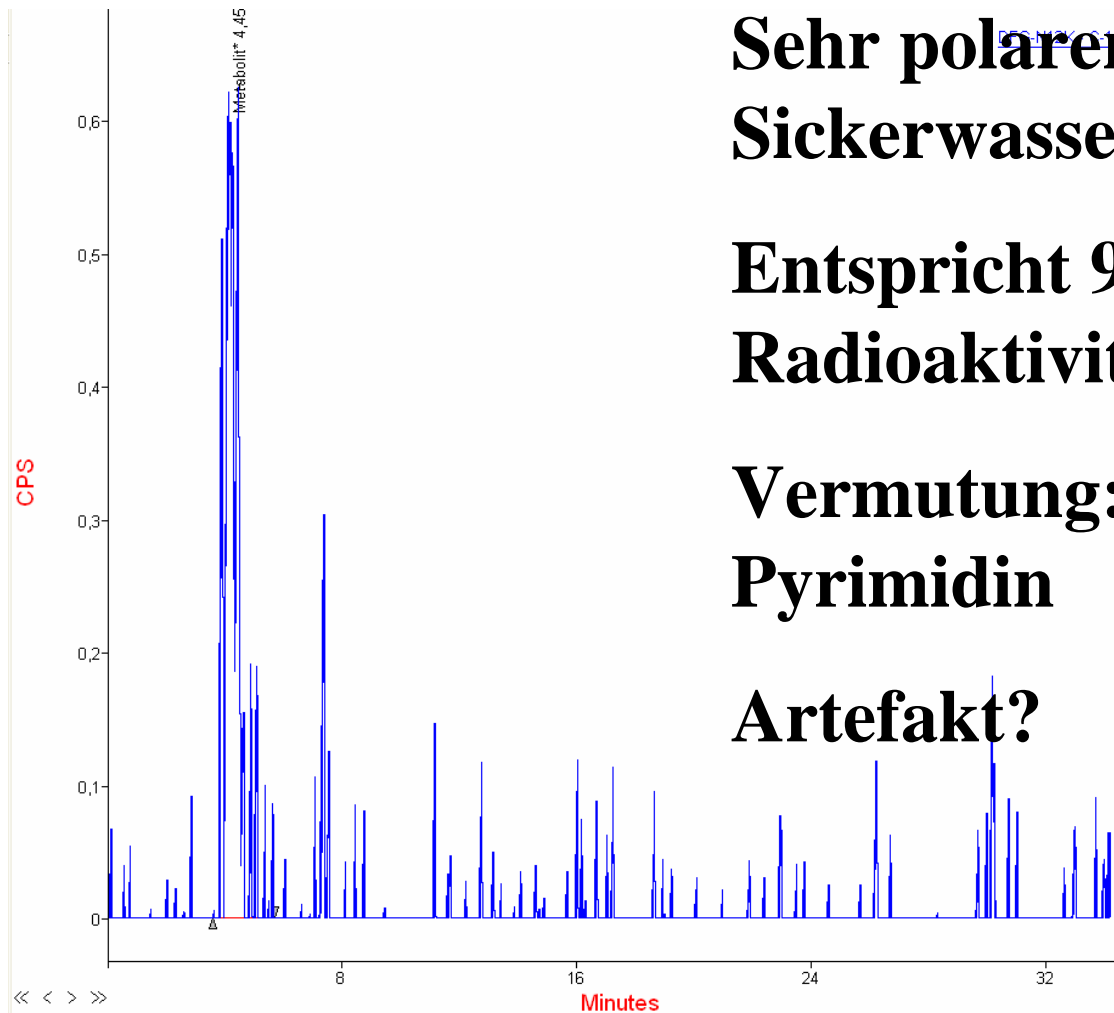
Bromid und Radioaktivität im Sickerwasser der 1 m² Lysimeter



Bromid und Radioaktivität im Sickerwasser der 1 m² Lysimeter



Metabolite im Sickerwasser

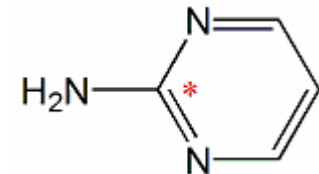


Sehr polarer Metabolit im Sickerwasser (110 cm)

Entspricht 97% der Radioaktivität im Perkolat

Vermutung: 2-Amino-Pyrimidin

Artefakt?



Zusammenfassung Transport in Lysimetern

- Die bisherigen Ergebnisse zeigen eine **Verlagerung** der Radioaktivität **durch präferenziellen Fluss im Merzenhausener Boden**.
- In dem sandigen **Kaldenkirchener Boden** hat eine **Verlagerung durch Matrixfluss** stattgefunden.
- Erste chemische Analysen des Perkolats zeigen, dass es sich bei der **Radioaktivität im Perkolat** der Kaldenkirchener Lysimeter nicht um Sulfadiazin handelt, sondern **wahrscheinlich um 2-Amino-Pyrimidin**.





ENDE

und vielen Dank für die
Aufmerksamkeit





Institut Agrosphäre

im Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre (ICG)

Forschungszentrum Jülich

in der Helmholtz-Gemeinschaft

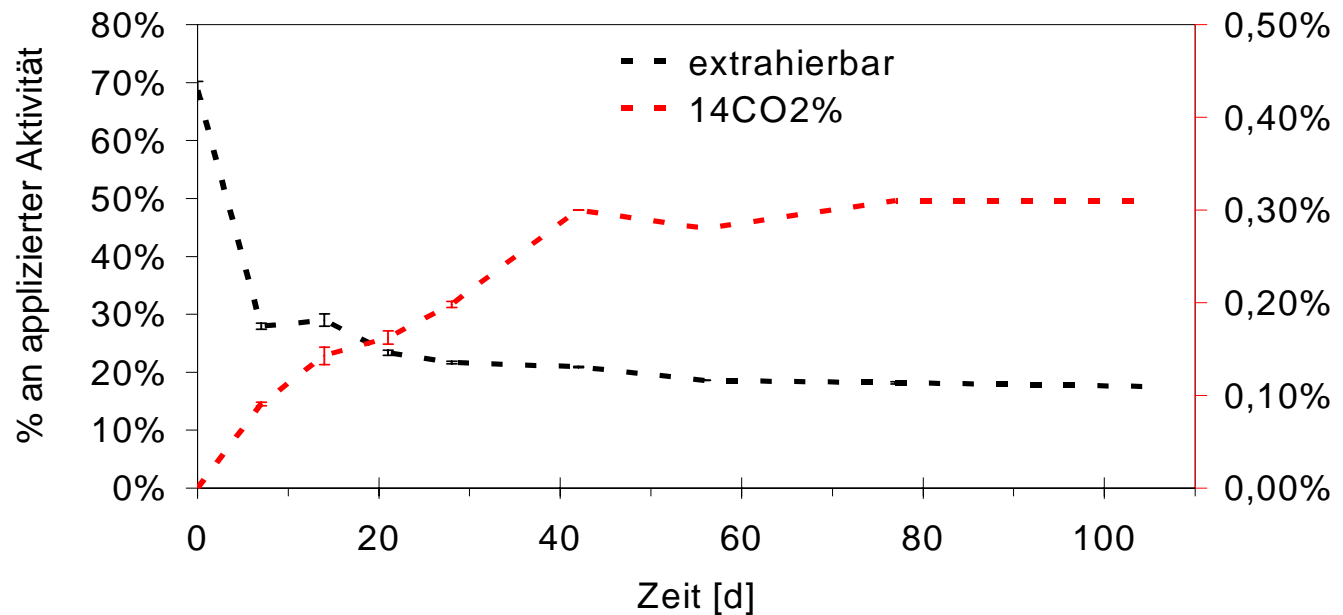


Abbau von Sulfadiazin

Mineralisierung von Sulfadiazin,
Boden Greifensee, 20°C, dunkel, 30 %WG, 100 µg kg⁻¹

bisher:

- 50 g Greifensee
- 30 % WG(g g⁻¹)
- 20-22°C
- dunkel
- 100 µg kg⁻¹

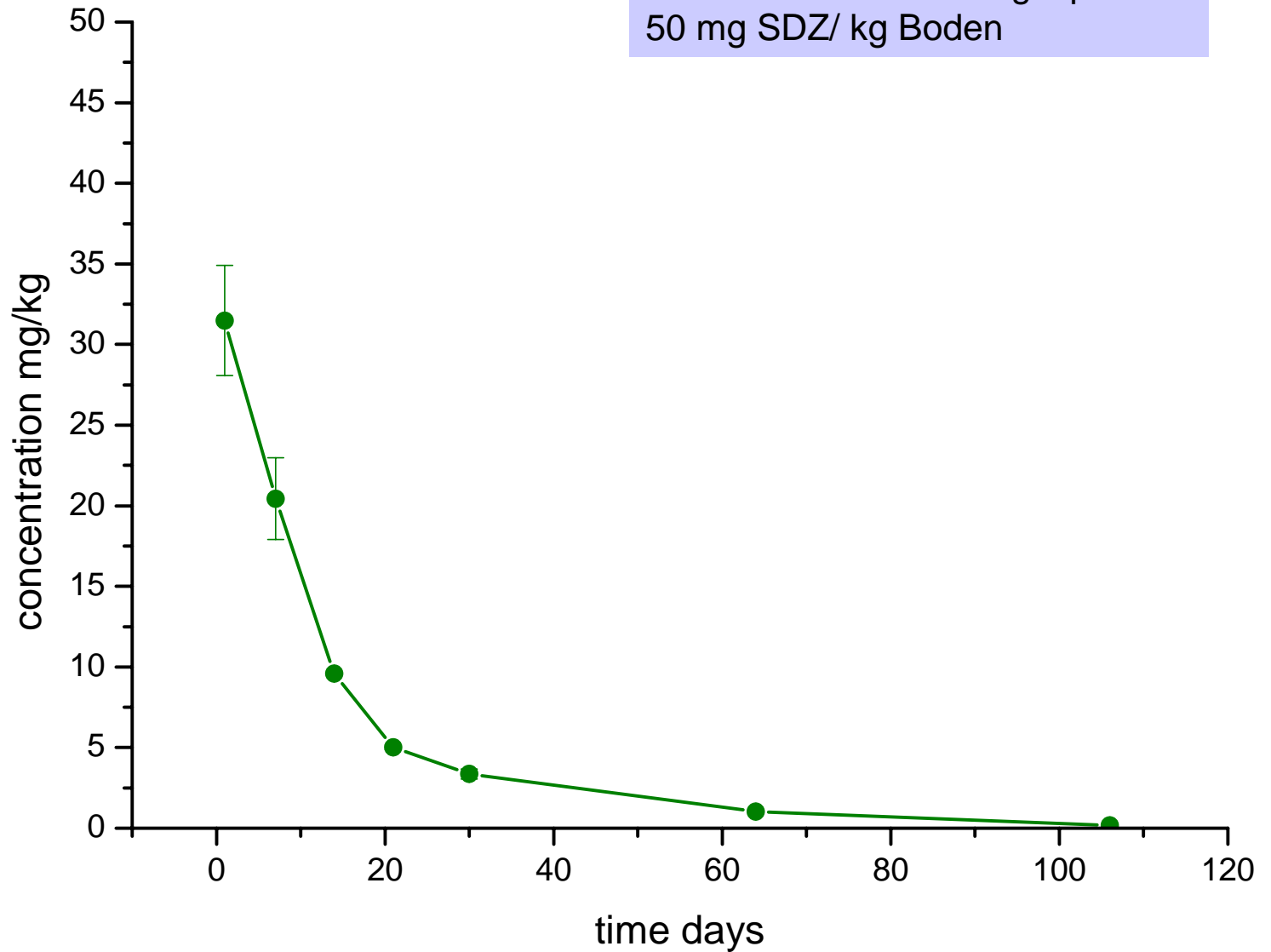


Schlußfolgerung für weitere Versuche:

- Probenahmeintervalle länger
- Charakterisierung der extrahierbaren Rückstände fraglich bei geringer Extraktionseffizienz
- Mineralisierung für Säulenexperimente vernachlässigbar



Boden Merzenhausen gespikt mit
50 mg SDZ/ kg Boden



Dissertation Yvonne Zielezny 2007