

Forschungsgruppe : Tiere & Funktionen tierischer Produkte



www.urafp.fr



PB2P

Proteolyse und biol.
Funktionen von
Proteinen & Peptiden
zB alpha-casozépine

DAC

Domestikation &
Mikroschadstoffe und Binnenfischzucht
ihre Metaboliten in der zB Flussbarsch
Nahrungskette
organische Schadstoffe

S. JURJANZ

2 Beispielstudien das Transfers von org. Schadstoffen

- Schadstoff : Dioxine (& DL)
- Materie:
 - Kontaminiertes Heu
 - Kontaminiertter Boden
- Tierarten (Produkte)
 - Ziege (Milch)
 - Ei (Legehenne)

Müllverbrennungsanlage in Savoyen

erste grosse Studie der UR AFPA Gruppe



CHEMOSPHERE

Chemosphere 64 (2006) 650–657

www.elsevier.com/locate/chemosphere

PCDD/F and PCB transfer to milk in goats exposed to a long-term intake of contaminated hay

Adrián Costera ^a, Cyril Feidt ^a, Philippe Marchand ^b, Bruno Le Bizec ^b,
Guido Rychen ^{a,*}

^a URAPA, INRA-INPL-UHP, 2 Avenue de la Forêt de Haye, 54505 Vandœuvre-Lès-Nancy Cedex, France

^b LABERCA, ENVN Route de Gachet, 44307 Nantes Cedex 3, France

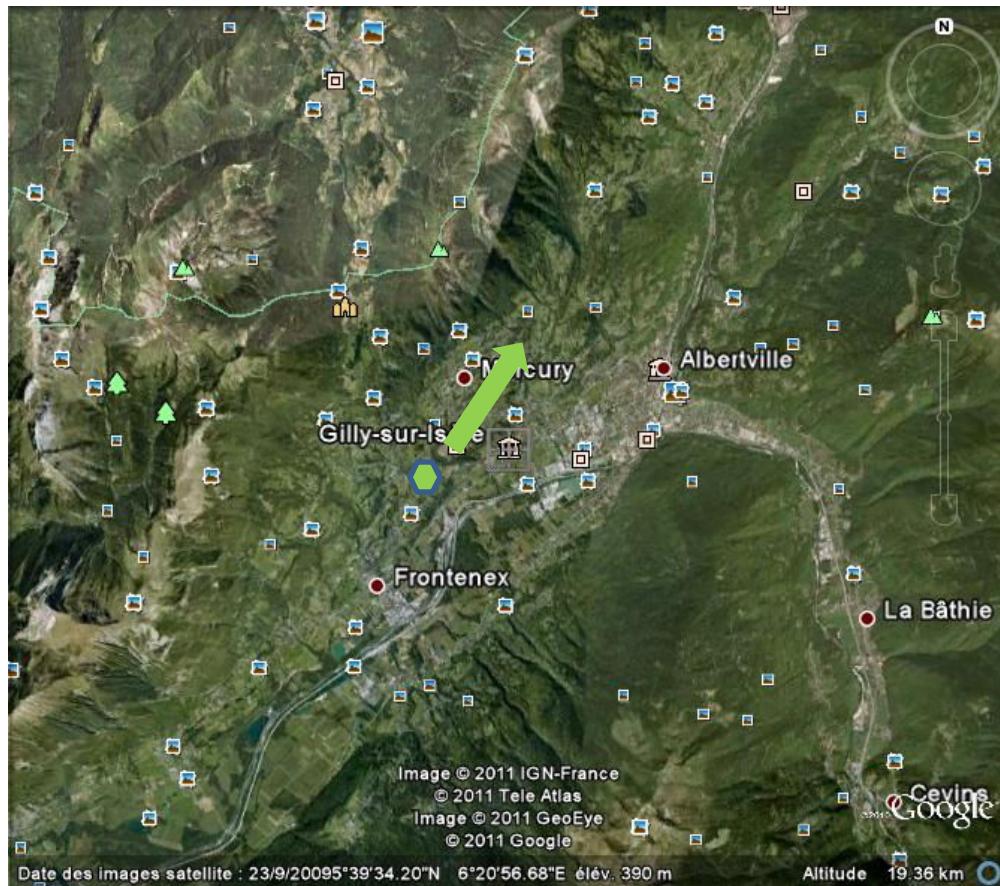
Received 4 May 2005; received in revised form 19 September 2005; accepted 27 October 2005

Available online 9 December 2005

Abstract

The purpose of this study was to determine the feed to milk transfer of 17 PCDD/Fs and 18 PCBs in goats exposed to a 10-week long-term intake of contaminated hay collected in the vicinity of a hazardous municipal waste incinerator. The sum of PCDD/Fs and PCBs WHO-TEQ was found to be higher than 3 ng kg⁻¹ of milk fat after the first experimental week. Carry-over rates (CORS) of PCDD/Fs and PCBs could be established at steady state conditions for each compound studied. For PCDD/Fs, 2,3,7,8-TCDD appeared as the

Müllverbrennungsanlage in franz. Alpen



Savoie : une usine d'incinération émet des fumées de dioxines
(Le Monde, 2001)

Gilly-sur-Isère (38)

Schließung : 24/10/2001

- 365 Höfe sind kontaminiert
- 6875 Tiere euthanasiert
- 2230 T Milch zerstört

Kosten : 18 Mill. €

- Dekontamination des Standorts ?
- 9000 T Heu zu entsorgen

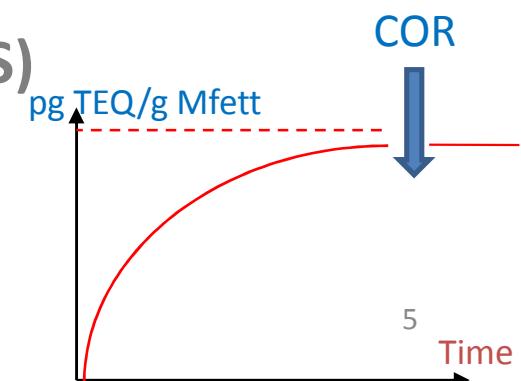
Welches Risiko bei der Nutzung des Heus für die Produkte ?

Material & Methoden

- Exposition von 3 Milchziegen während 70 Tagen



- täglich 0,8 kg Heu (+ 1,4 kg Konzentrat)
 - 2 pg TEQ PCDD F & 0,38 pg TEQ PCB DL / kg TS
(1 ng iPCB/kg)
- Milchproben : 7, 15, 22, 29, 36, 43, 57 & 71 (d)
- Analysen : Extraktion (ASE_{Toluen}) + Purifikation
(chromato : 3 Columns) + Detektion (GC-HRMS)
- Angleichen an die Funktion : $a + b(1-e^{-ct})$ und
ab steady state : COR_(MacLachlan & Richter 1998)



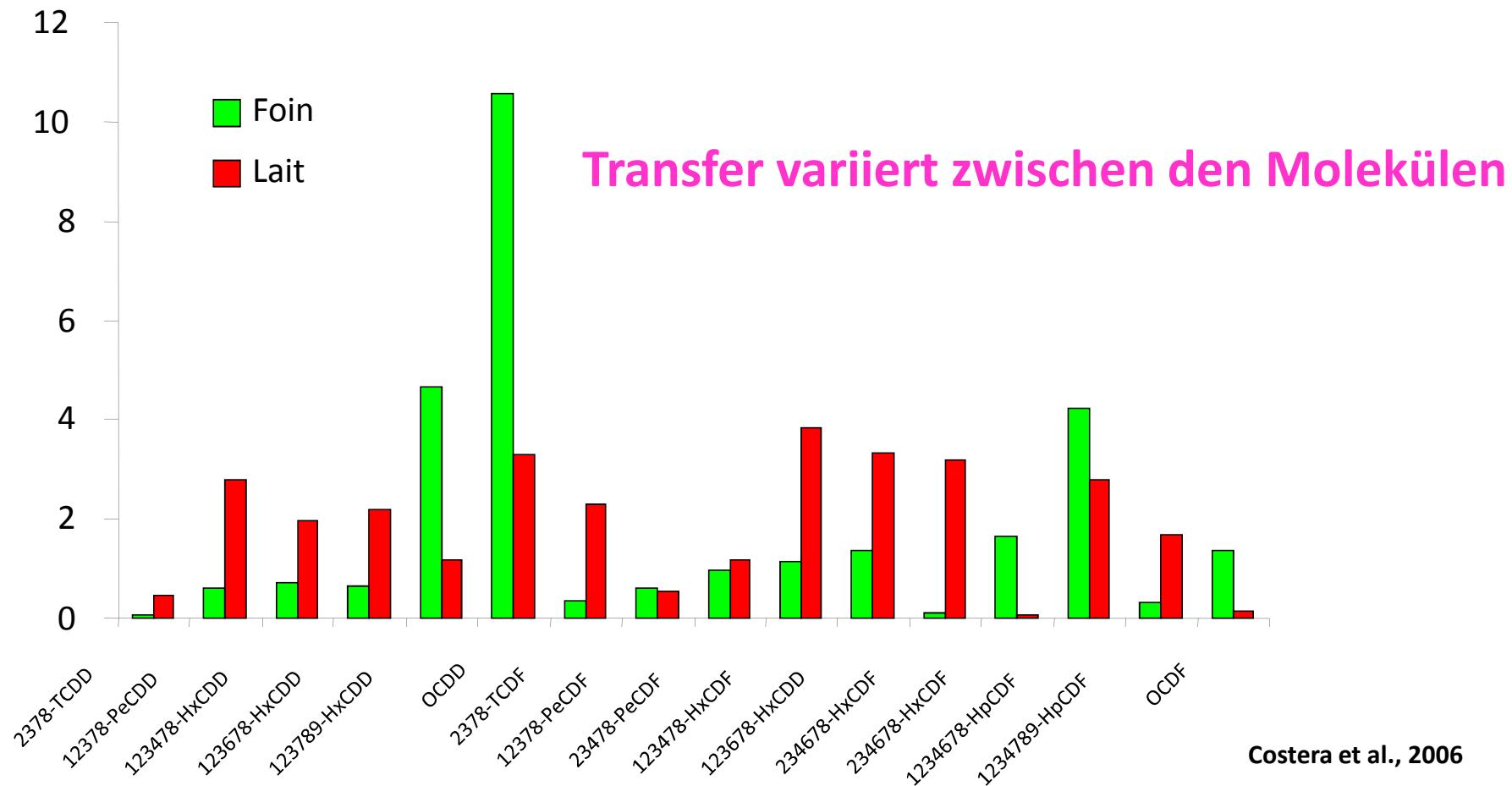
Resultate :

Konzentration der Schadstoffe in der Milch :

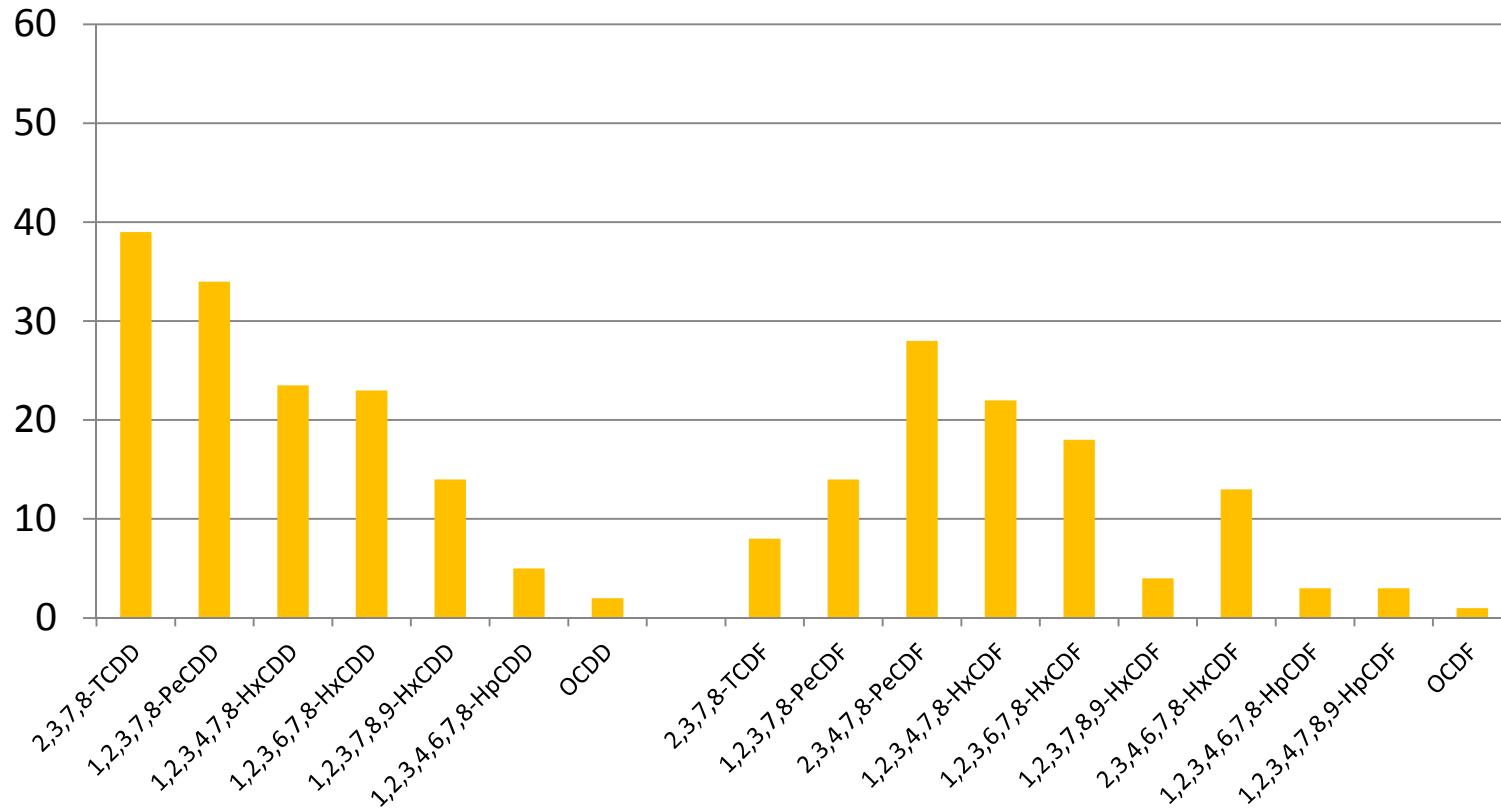
Nach 15 Tagen : $> 6,8 \text{ pg TEQ PCDD/Fs \& PCB DL/g Milchfett}$

nach 71 Tagen : 6,9 pg TEQ PCDD/F & 2,3 pg TEQ PCB DL /g Milchfett

Vergleich der PCDD/Fs Profile zwischen Heu und Milch



COR der PCDD/F



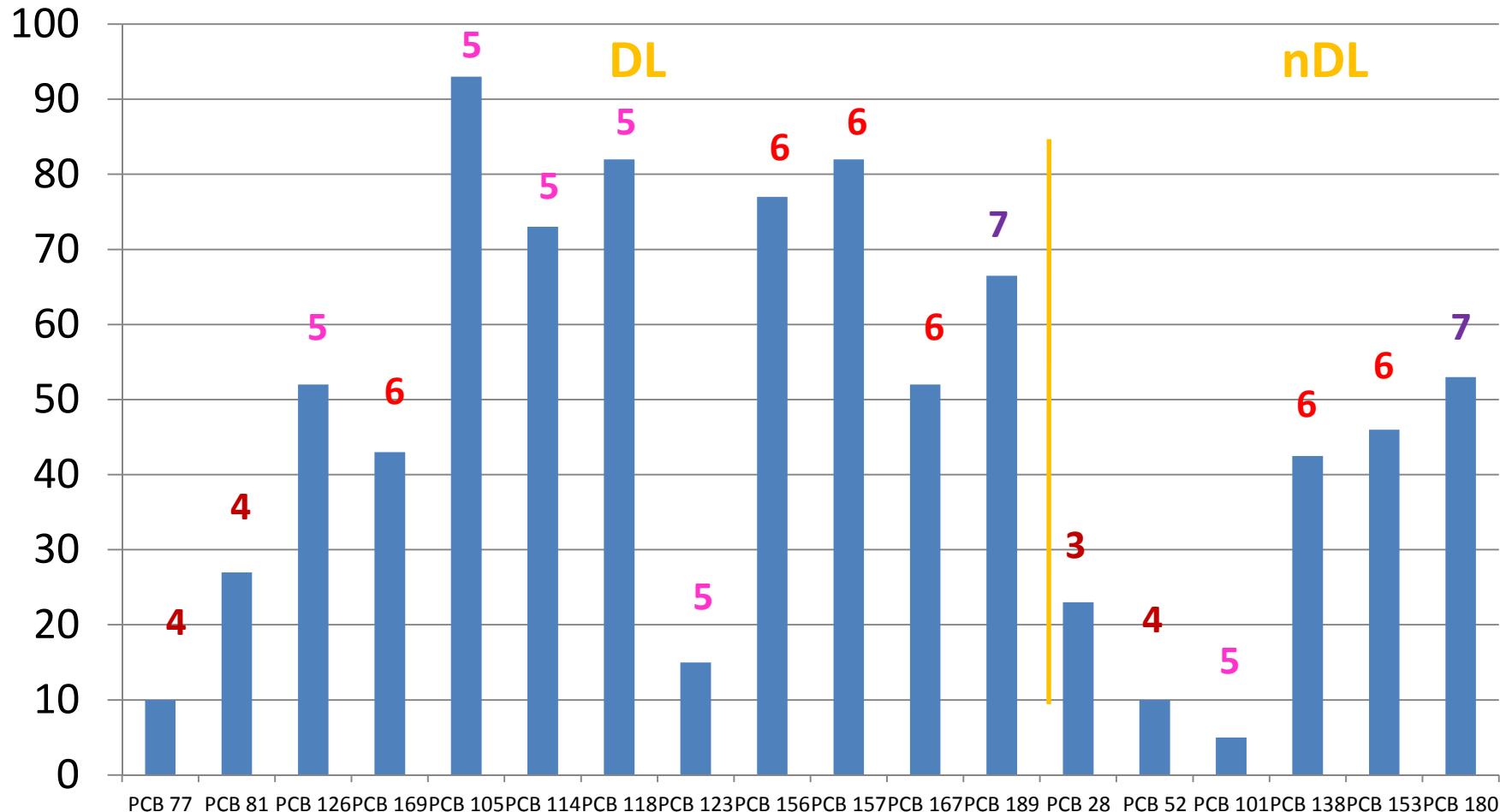
Transfer bis zu 40% der aufgenommenen Dosis

Dioxine : Transfer sinkt mit steigender Anzahl Cl

Furane : ähnliche Tendenz Octa < Hepta < Hexa

aber einige atypischen Molekülen (TCDF !)

COR der PCB



Transfer : große Unterschiede zwischen den Molekülen : 5 bis 92%

Chloratome : 3 & 4 < 6 & 7 ; aber erklärt nicht alles (5 Cl !)

Keine signifikanter Unterschied zwischen DL - nDL,

Transfer rate : log Kow nicht diskriminant, aber Stoffwechselleabilität

Schlussfolgerungen

- Am steady state : alle Moleküle werden in Milch übertragen
- Exposition von Wiederkäuern zu kontaminiertem Heu führt schnell zu Anreicherungen von PCDD/Fs & PCBs in Milch : nach 2 Wochen sind Grenzwerte überschritten
- Anzahl Cl und die Stoffwechsellabilität sind Eigenschaften, die die grossen Unterschiede im Transfer zwischen den Molekülen erklären können
- Literaturergebnisse (MacLachlan, 1993 ; Thomas *et al.* 1999) lassen grosse Ähnlichkeit zwischen Wiederkäuerarten vermuten



Nancy-Université

UR AFPA
UNITÉ DE RECHERCHE
ANIMAL
& FONCTIONNALITÉS
DES PRODUITS
ANIMAUX

 **INRA**


Oniris
École Nationale
Vétérinaire, Agroalimentaire et de l'Alimentation
Nantes Atlantique


ITAVI


LABERCA


UMTBIRD

Relative bioavailability bodengebundener iPCBs in landwirtschaftlichen Nutztieren: Legehennen und Milchziegen

Jondreville *et al.* 2011, DIOXIN2011, Brussels, 21 -25 August

Stefan JURJANZ

→ Hintergrund :

- Schmelzbrand in einem Holzlager eines Recyclingunternehmens
 - Rauchemission während mehreren Wochen
 - Verseuchung der umliegenden Iw genutzten Böden
 - PCDDs, PCDFs
 - PCB (DL & nDL)
- stark fettlösliche Moleküle
 - ⇒ Kontamination der Nahrungskette
 - Milch
 - Eier
 - Fleisch (Rind, Geflügel, Schafe)



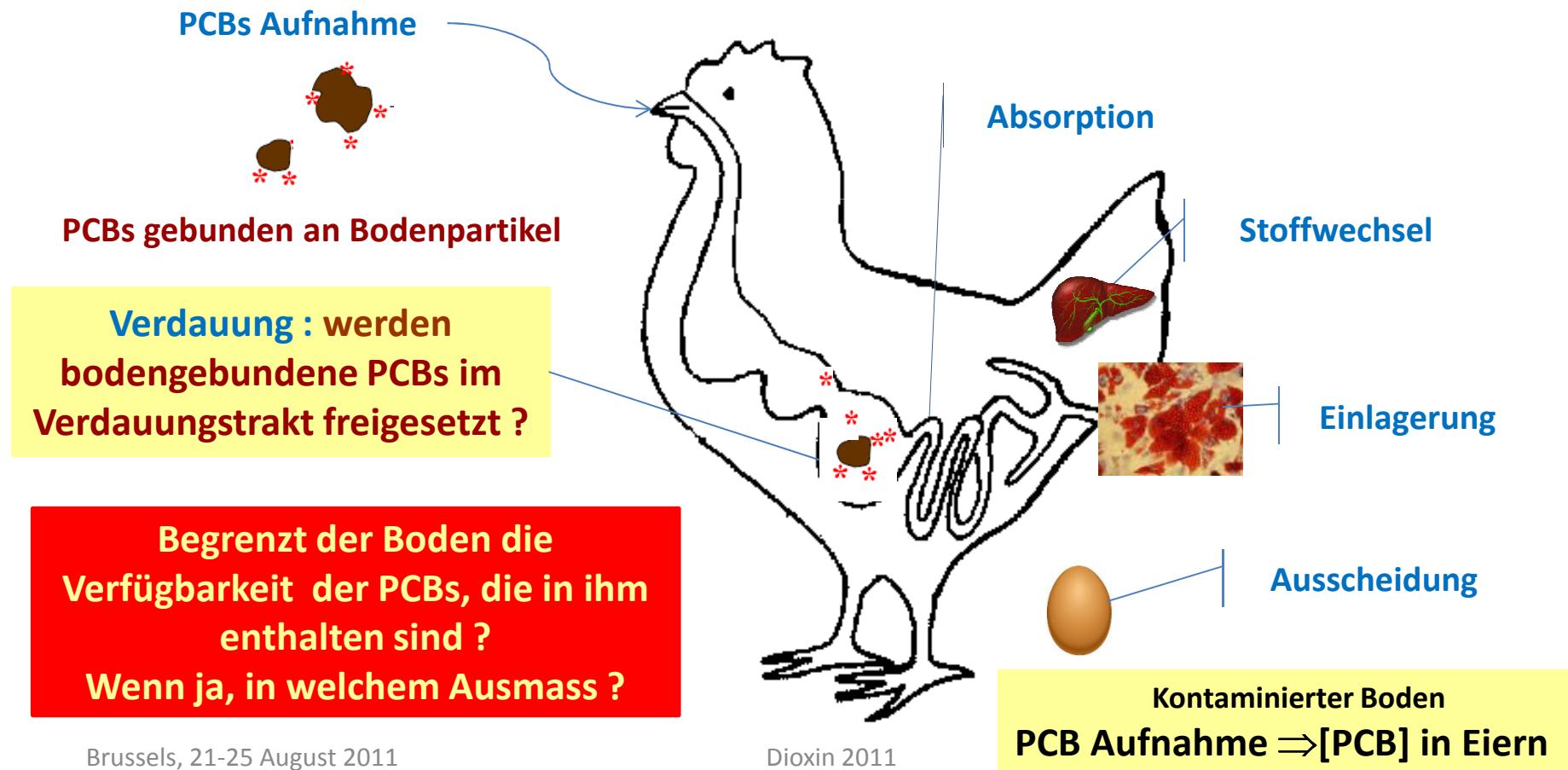
→ Hintergrund :

- Hohe Konzentration von iPCBs im Boden
 - **bis zu 800 ng iPCB / g TS**
 - in nicht-exposierten Böden « remote areas » : 0.03 to 97 ng / g TS (Meijer et al., 2003)
- Bodenaufnahme von Tieren in Freilandhaltung
 - **Legehennen : bis zu 30 % der TS-aufnahme**
 - **Wiederkäuer : bis zu 10 % der TS-aufnahme**
 - ⇒ Eintrag in Lebensmitteln tierischer Herkunft
- In Lebensmitteln (Milch, Eier...)
 - **< 50 ng nDL PCBs / g Fett (iPCB = 6 nDL PCB + PCB 118)**

Wie groß ist das Risiko, dass Tiere in Freilandhaltung in diesem Gebiet kontaminierte Produkte (Milch & Eier) liefern ?

→ Hintergrund

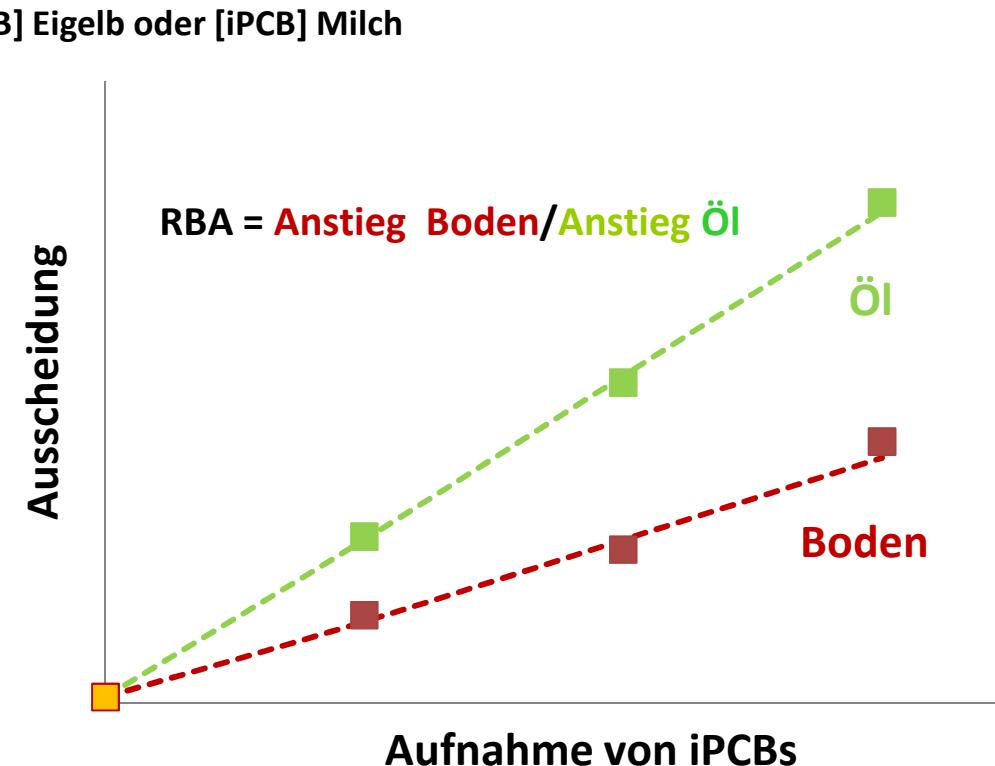
Modell zur Charakterisierung der Risikokette



Prinzip der Schätzung des Bodeneffekts auf die Verfügbarkeit von iPCBs

- Relative Bio-verfügbarkeit (RBA)

Vergleich der Ausscheidung nach einer bodengebundenen Exposition mit einer Referenz material (angereichertes Öl)



Effekts des Bodens auf die Verfügbarkeit von iPCB : Literaturdaten

- Eine eventuelle Wechselwirkung von bodengebundenen POPs mit Ton oder OS ⇒ könnte Verfügbarkeit reduzieren
- RBA von POPs desselben Bodens kann zwischen Tierarten variieren
 - Budinsky et al. (2008)
 - 2 Böden (PCDD/F)
 - RBA : 0.4-0.6 Laborratte, aber 0.2-0.3 Schwein
 - Keine Daten über Bodencharakteristika
- Geflügel (Legehennen)
 - 1 reference (Van Eijkeren et al., 2006)
 - 2 Böden (PCDD/F, DL PCB)
 - RBA : ungefähr 0.5-0.6 (Boden reduziert den Transfer in Eier)
 - Keine Daten über Bodencharakteristika
- und beim Wiederkäuer ??

→ Experiment

– Ziel

- RBA der iPCB aus der Bodenprobe *in situ*
- Vergleich von 2 Tierarten
 - Legehennen
 - Milchziegen

– Prinzip

- Methode : Vergleich der Anstiegsquotienten
- Ausgangsmaterial : dieselbe Bodenprobe
- Referenzmaterial : angereichertes Öl
- Messkriterien



[iPCBs] im Eigelb



[iPCBs] in der Milch



Material und Methoden : kontaminierte Materie

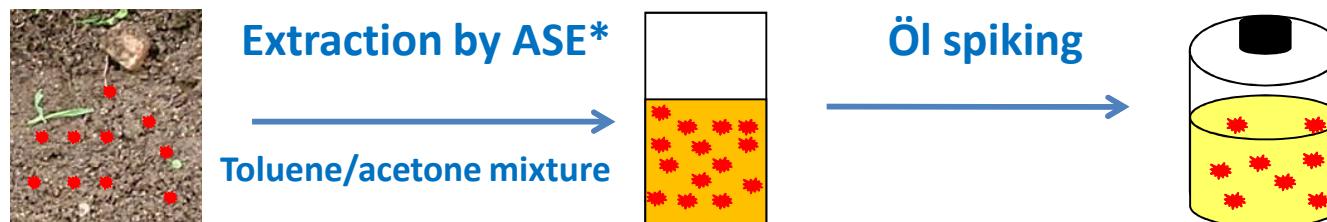
- Boden

- Sandig

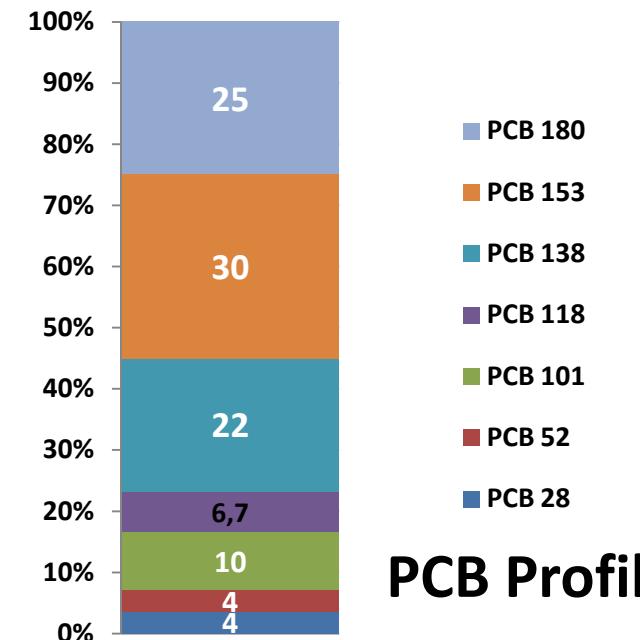
- (6% Ton, 11% Lehm, 83% Sand, 1.2% OS)

- 709 ng iPCB / g TS

- Öl



*Accelerated Solvent extraction





Material und Methoden : Versuchsrationen

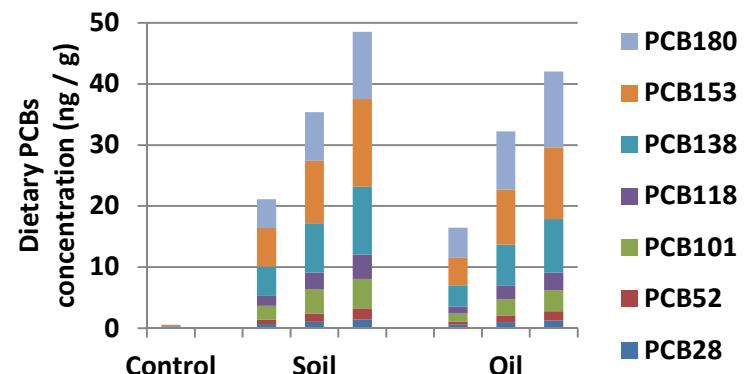


Basisfutter : 90.5%

Sand + Boden: 9%

Blank + angereich.
Öl : 0.5%

	Kontrolle	Boden			Öl		
		1	2	3	1	2	3
Zusammensetzung (%)							
Basisfutter	90.5	90.5	90.5	90.5	90.5	90.5	90.5
Sand	9.0	6.0	3.0		9.0	9.0	9.0
kontaminierter Boden		3.0	6.0	9.0			
« sauberes » Öl	0.5	0.5	0.5	0.5	0.33	0.17	
kontaminiertes Öl					0.17	0.33	0.5
iPCBs (ng / g)	0.59	21	35	49	16	32	42





Material und Methoden : Versuchsrationen

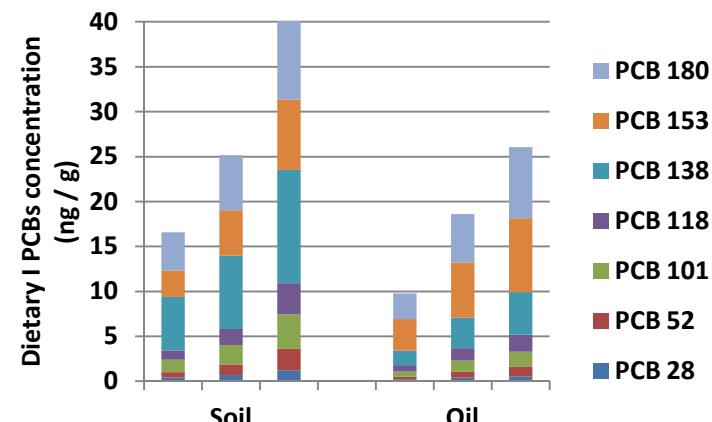


Basisfutter : 94.5%

Sand + Boden: 4%

Blank + angereich.
Öl : 1.5%

	Boden			Öl		
	1	2	3	1	2	3
Zusammensetzung (%)						
Basisfutter	94.5	94.5	94.5	94.5	94.5	94.5
Sand	2.7	1.3		4.0	4.0	4.0
Kontaminiert Boden	1.3	2.7	4.0			
« sauberes » Öl	1.5	1.5	1.5	1.0	0.5	
Kontaminiertes Öl				0.5	1.0	1.5
iPCBs (ng / g)	17	25	40	10	19	26





Material und Methoden : Tiere

- Einzelaufstallung
 - Individuelle Kontrolle von :
 - Futteraufnahme
 - Produktion (Anzahl Eier, Milchmenge)
- 28 Legehennen
 - Exposition 14 Tage
 - 4 Hennen pro Modalität
 - Ei des letzten Versuchstages
- 8 laktierende Ziegen (Alpine)
 - Versuchsdauer : 96 Tage

	32 Tage	32 Tage	32 Tage
Ziegen 1 – 4 : Boden	Dose 1	Dose 2	Dose 3
Ziegen 5 – 8 : Öl	Dose 1	Dose 2	Dose 3

Letzte Woche jeder Periode

Milch
Dioxin 2011





Material und Methoden : Analyse der PCBs

- Internal Standards
 - Sieben ¹³C-labelled iPCBs
- Extraktion
 - Eigelb: ASE
 - Milch : Extraktion liquid-liquid
 - Purifikation
 - Eigelb und Milch : multilayer silica gel und Florisil columns
 - Eigelb : Celite/carbon column
 - Externer Standard : ¹³C-labelled-PCB 111 (Recovery calculation)
- Detektion
 - GC-HRMS
- Detektionsgrenzen
 - Futter : 0.001 ng / g Futter bei 12% Restfeuchte,
 - Eigelb : 0.04 ng / g Fett
 - Milch : 0.01 ng / g Fett



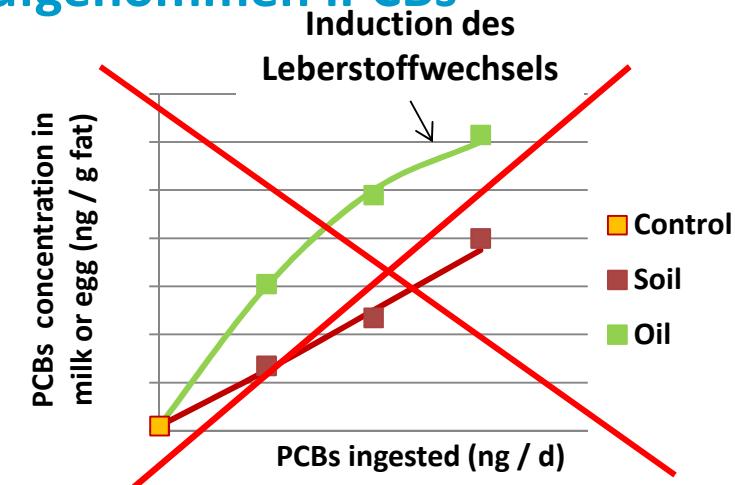
Material und Methoden : statistische Analyse

- Prinzip
 - Parameter der „response“ der [iPCB] in Zielgeweben - Eigelb oder Milch (ng / g Fett) – im Vergleich zu aufgenommen iPCBs
 - RBA = Anstieg (Boden)/Anstieg (Öl)
- Methode :
 - Analyse der Covariance
 - Materie (Boden vs Öl)
 - Aufnahme von iPCBs (co-variable)
 - Drei Bedingungen vor dem Angleichen der Funktion (Anstiege)
 - 3 Tests
 - Die Funktion ist linear in beiden Trägersubstanzen (Öl und Boden)
 - Gemeinsamer Achsenschnitt ($x=0$)
 - Die Ordinate am Nullniveau (Kontrolle in Legehennen und Basiswert für die Ziegen) entspricht dem gemeinsamen Wert des Intercept



Material und Methoden : statistische Analyse

- Prinzip
 - Parameter der „response“ der [iPCB] in Zielgeweben - Eigelb oder Milch (ng / g Fett) – im Vergleich zu aufgenommenen iPCBs
 - RBA = Anstieg (Boden)/Anstieg (Öl)
- Methode :
 - Analyse der Covariance
 - Matrix (Boden vs Öl)
 - Aufnahme von iPCBs (covariable)
 - Drei Bedingungen vor dem Angleichen der Funktion (Anstiege)
 - 3 Tests
 - Die Funktion ist linear in beiden Trägersubstanzen (Öl und Boden)
 - Gemeinsamer Achsenschnitt ($x=0$)
 - Die Ordinate am Nullniveau (Kontrolle in Legehennen und Basiswert für die Ziegen) entspricht dem gemeinsamen Wert des Intercept

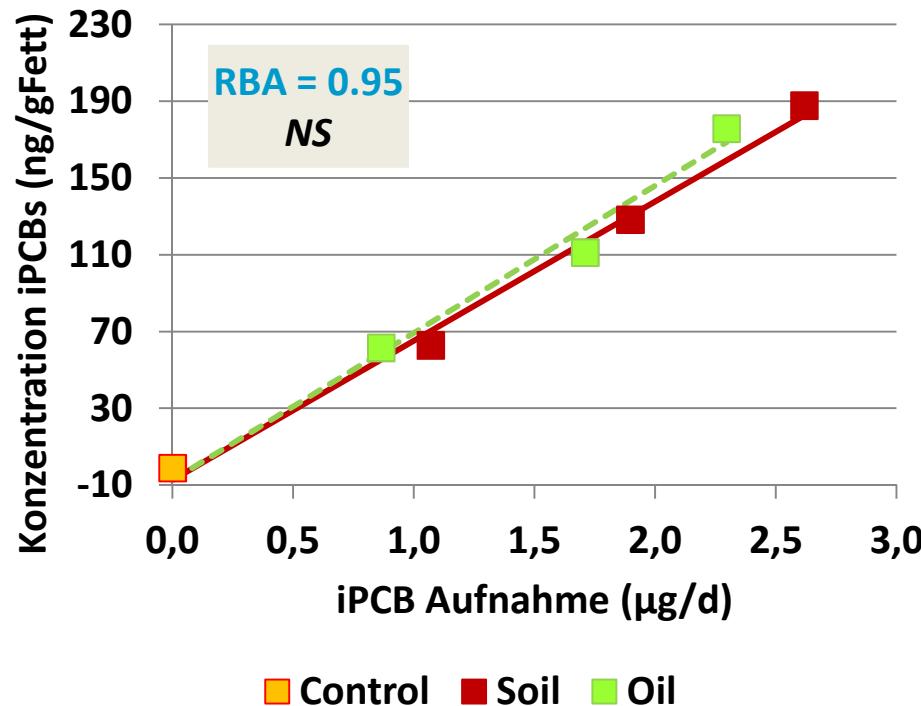




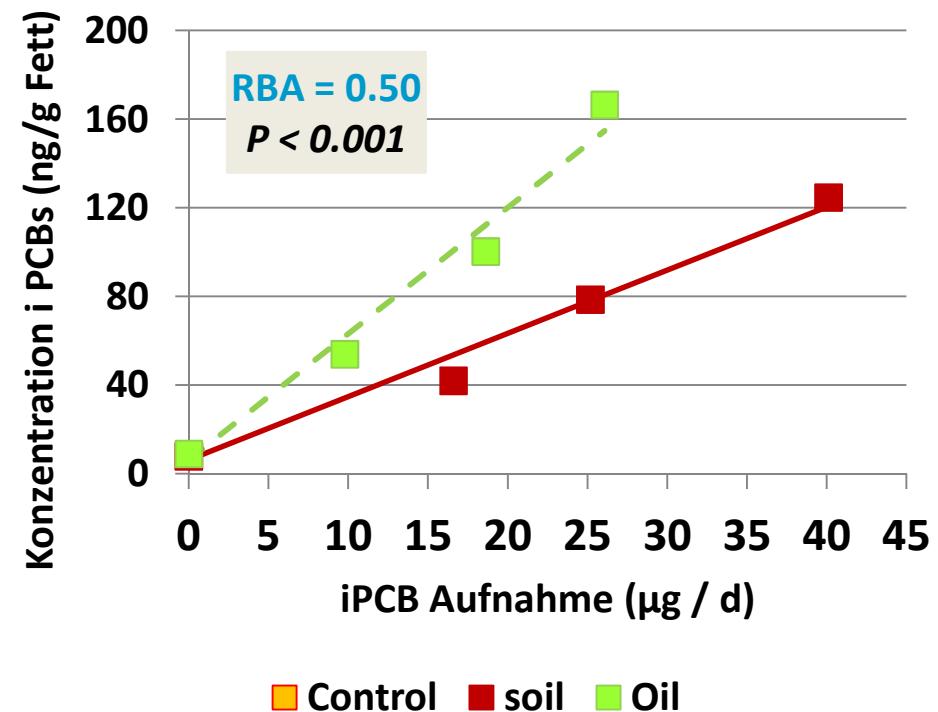
Resultate : RBA der iPCB



Eigelb



Milchfett



→ Schlussfolgerungen



Dieser Boden **reduziert nicht** die
RBA von iPCB

Dieser Boden **ändert** die RBA von
iPCBs ; **RBA = 0.5**

- Tierartunterschiede
- Verdauungsunterschiede (Fütterungseffizienz - Transitdauer, Fettverdauung...)
- ⇒ Risiko für tierische Produkte muss artspezifisch eingeschätzt werden
- In beiden Arten (auch in Ziegen) : Boden = signifikanter Vektor des Kontaminationsrisikos in tierischen Produkten
- Einfluss der Bodencharakteristika und des Kontaminationsprofiles ?
 - Weitere Arbeiten sind unabdingbar !



Wir danken :

- Finanzielle Unterstützung
 - Ministerium f LW im Rahmen eines Projekts CASDAR n°7106
 - ADEME (Agentur f. Energie und Umweltmanagement)
- Technische Unterstützung
 - N. Besne, M. Gibelin (PEAT, INRA)
 - P. Hartmeyer (URAFPA, Nancy-Université)
- Kontaminierter Boden
 - K. Tack, S. Denys (INERIS)

für Ihre Aufmerksamkeit



und für Ihre Einladung