

# Phthalate in der Milchwirtschaft

## Problematische Weichmacher in Milch und Milchprodukten vermeiden

Autoren: Jan-Erik Ingenhoff, Thomas Berger, Marc Mühlemann



### Ausgangslage

Phthalate sind Chemikalien, welche in grossen Mengen als Weichmacher für Kunststoffe eingesetzt werden. Die industrielle Verwendung in einer breiten Palette von Verbraucherprodukten wie Teppiche, Kabel, Schläuche und Verpackungen hat zu einer ubiquitären Verbreitung dieser Stoffe in der Umwelt geführt. Einige Phthalate werden als endokrine Disruptoren eingestuft. D.h. diese Stoffe können durch Veränderung des Hormonsystems die Gesundheit schädigen und werden bezüglich der Entwicklung der Geschlechtsorgane bei Nagetieren als kritisch betrachtet. Viele der als Weichmacher eingesetzten Phthalate gelten heutzutage als Umwelt- und Lebensmittelschadstoffe und wurden in den letzten Jahren stark durch Behörden reguliert und teilweise auch verboten. In diesem Merkblatt werden Phthalate in Bezug auf die Milchwirtschaft betrachtet und branchenspezifische Präventivmassnahmen vorgestellt.

### Chemie

Phthalate, oder Phthalatsäureester, sind Ester der ortho-Phthalsäure (1,2-Benzoldicarbonsäure). Die Salze der Phthalsäure werden ebenfalls der Stoffklasse der Phthalate zugeordnet. Diese spielen jedoch in der industriellen Anwendung eine untergeordnete Rolle.

Ausgehend vom gleichen molekularen Grundgerüst können unterschiedliche Phthalatsäureester durch die Reaktion von ortho-Phthalsäure, respektive von Phthalsäureanhydrid, mit verschiedenen Alkoholen hergestellt werden. Der verwendete Alkohol bildet hierbei die Seitenketten R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> (Abbildung 1) des Phthalats und bestimmen dessen physikalische Eigenschaften massgeblich. Je nach Verwendungszweck werden Phthalate mit unterschiedlichen Seitenketten verwendet.

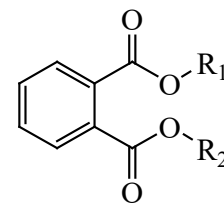


Abbildung 1: Allgemeine Strukturformel eines Phthalats.

### Anwendung

Der grösste Teil der industriell erzeugten Phthalate wird als Weichmacher für Kunststoffe wie Polyvinylchlorid (PVC), Nitrocellulose und synthetisches Gummi eingesetzt. Durch die Zugabe wird die Erhöhung der Flexibilität, Dehnbarkeit sowie Haltbarkeit der Kunststoffmasse erreicht. Produktgruppen, bei welchen Phthalate üblicherweise als Kunststoffadditiv verwendet wird, sind Schläuche, Folien, Fussbodenbeläge, Kabel, Farben und Lacke, fettfreie Schmiermittel, Schaumverhütungsmittel, aber auch Hilfsstoffe in Arzneimitteln, wie zum Beispiel magensaftresistente Verkapselungen von Wirkstoffen (BAG 2019). Der Anteil an Weichmacher im Endprodukt schwankt hierbei zwischen 10-60 %.

Phthalate mit niedermolekularen R<sub>1</sub>- und R<sub>2</sub>-Gruppen werden als Lösungsmittel und Trägerflüssigkeit in Pestiziden, Kosmetika und Parfums eingesetzt. Von Bedeutung aufgrund ihrer Produktions- und Verbrauchermengen sind DBP (Dibutylphthalat) und BBP (Benzylbutylphthalat). Wegen ähnlicher Eigenschaften ist DIBP (Diisobutylphthalat) eine wichtige Alternative zu DBP.

Der weltweit am häufigsten verwendete Allzweck-Weichmacher war lange DEHP (Di-(2-ethylhexyl)phthalat). Aufgrund dessen fortpflanzungsgefährdender Eigenschaften als nachweislich hormonaktive Substanz (endokriner Disruptor) wurde DEHP teilweise durch die höhermolekularen Phthalate DINP (Diisononylphthalat) und DIDP (Diisodecylphthalat) ersetzt (Abbildung 2).

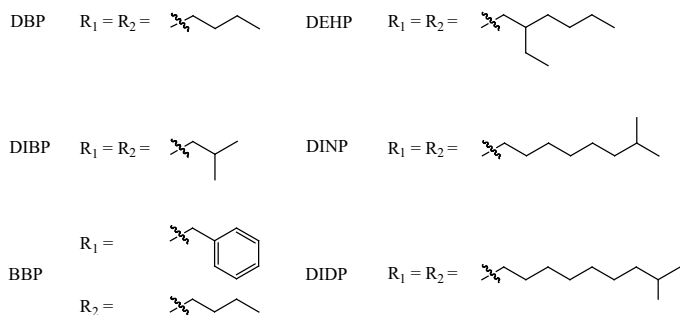


Abbildung 2: Die Strukturformeln der  $R_1$ ,  $R_2$ -Gruppen einiger Phthalate.

Die weltweit jährliche Produktion von Weichmachern beläuft sich auf etwa 8.4 Millionen Tonnen. In Europa werden jährlich etwa 1,5 Millionen Tonnen Weichmacher hergestellt, wobei 70 % Phthalate sind (IHS Markit 2018).

### Toxikologie

Risikoeinschätzungen bezüglich der Toxizität von Phthalaten wurden in Europa und Amerika von verschiedenen Expertengremien durchgeführt. Phthalate weisen mit  $LD_{50}$ -Werten (Letale Dosis; Dosis bei der 50 % der Population der Versuchstiere sterben) von 1-30 g/kg Körpergewicht oder teilweise höheren Konzentrationen eine geringe akute Toxizität auf (Heudorf et al. 2007). Einige Phthalate werden jedoch als endokrine Disruptoren eingestuft, welche durch eine Veränderung des Hormonsystems den Organismus schädigen können. Bei Versuchstieren wurde beobachtet, dass eine wiederholte oder längere Exposition gegenüber Phthalaten eine Vielzahl nachteiliger Effekte hervorruft, wobei die Entwicklung des Fortpflanzungssystems männlicher Tiere besonders dramatisch beeinflusst wird. Zu den beobachteten Auswirkungen gehören Unfruchtbarkeit, verminderte Spermienzahl, Hodenhochstand, Defekte des Reproduktionstrakts und Fehlbildung der Fortpflanzungsorgane (National Research Council (US) 2008). In Tierversuchen mit Säugern wird generell vom Phthalat-Syndrom gesprochen. Mangels Humandaten wurden Ergebnisse von Versuchstierstudien evaluiert. Die daraus resultierenden toxikologischen Endpunkte (NOAEL [no observed adverse effect level] und LOAEL [lowest observed adverse effect levels]) wurden mit den verfügbaren menschlichen Expositionsdaten beziehungsweise Abschätzungen in Relation gestellt. Aufgrund dieser Datenlage wurde in Betracht gezogen, dass Phthalate auch im Menschen zu reduzierter Spermienzahlen, histologischen Veränderungen der Hoden und einer verminderten Fruchtbarkeit führen könnten (Abbildung 3).

In Entwicklungsstudien wurde zudem der mögliche Zusammenhang der erhöhten Phthalat-Exposition mit der Erhöhung der pränatalen Mortalität, dem reduzierten Wachstum und Geburtsgewicht, skelettalen, viszeralen und externen Fehlbildungen diskutiert (Heudorf et al. 2007).

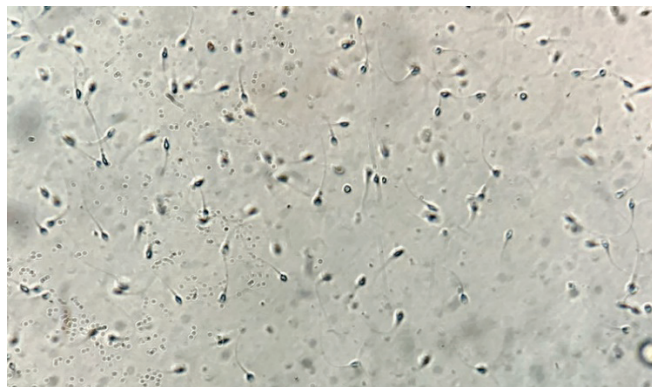


Abbildung 3: Tierversuche haben gezeigt, dass Phthalate den Hormonhaushalt stören und vor allem die männliche Fruchtbarkeit beeinträchtigen.

### Eintrag in die Prozesskette der Milchproduktion

Europaweite behördliche Expositionsstudien haben gezeigt, dass DEHP-Rückstände in Nahrungsmitteln die wichtigste Quelle für die Aufnahme von Phthalaten ist. In einer belgischen Studie, durchgeführt von Fierens et al. (2013), wurde die Prozesskette von Milchproduzenten und –verarbeitungs-betrieben untersucht und gezeigt, dass bereits in der Rohmilch von Kühen Phthalate nachgewiesen werden können. Hierbei wurde aufgezeigt, dass DEHP und DIBP über die Tiernahrung (Silage und bei DEHP auch Weidefutter) aufgenommen werden können. Durch Zitengummis am Melkgeschirr, flexiblen Schläuchen an der Melktechnik und Kunststoffrohren kann neben DEHP auch BBP in die Milch gelangen (Abbildung 4).



Abbildung 4: Phthalate werden grösstenteils als Weichmacher für Kunststoffe eingesetzt. Die Zugabe in Schläuchen, Dichtungen und synthetischen Gummiteilen erhöhen die Flexibilität, Dehnbarkeit sowie Haltbarkeit.

Ein weiterer Anstieg der DEHP-Konzentration konnte nach der Zentrifugation, Pasteurisation, Standardisierung und Kühlung der Milch im Molkereibetrieb beobachtet werden. Mögliche Kontaminationsquellen sind hierbei die DEHP-haltigen Materialien, welche direkt mit dem Lebensmittel in Kontakt kommen, wie zum Beispiel Schläuche und Dichtungsmaterialien. Zudem ist bekannt, dass DEHP bei hohen Temperaturen einen höheren Diffusionskoeffizienten aufweist als bei tieferen Temperaturen (Kim et al. 2003).

Deshalb wird vermutet, dass die Erhitzung der Milch während der Pasteurisation die DEHP-Migration wesentlich beschleunigen könnte (Abbildung 5).



Abbildung 5: Durch den direkten Kontakt der Milch mit phthalathaltigen Kunststoffmaterialien können Weichmacher in die Prozesskette der Milchproduktion und -verarbeitung eingetragen werden.

### Präventivmassnahmen in der Milchwirtschaft und alternative Materialien

Um eine Kontamination durch Phthalate zu minimieren, ist darauf zu achten, dass Materialien, welche mit Milch und Milchprodukten in Kontakt kommen, vom Hersteller oder Lieferanten als phthalatfrei zertifiziert sind (Abbildung 6). Nicht-zertifizierte Produkte sollten vor Gebrauch von einem akkreditierten Labor getestet werden. Die Phthalat-Analyse erfolgt in der Regel mittels Gas- oder Flüssigkeitschromatographie, gekoppelt an eine massenspektrometrische Untersuchung.



Abbildung 6: Es ist darauf zu achten, dass Materialien, welche mit Milch und Milchprodukten in Kontakt kommen, vom Hersteller oder Lieferanten als phthalatfrei zertifiziert sind.

Zudem gibt es für flexible Kunststoffmaterialien eine breite Palette an alternativen phthalatfreien Materialien: Hart-Polyethylen (HDPE), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS), Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer (ABS), Styrol-Butadien-Styrol-Copolymer (SBS), Polymilchsäure (PLA), Stärke, Polyhydroxyalkanoat (PHA), Zellulose, natürliches Gummi und Silikone.

Diesen PVC-freien Trägermaterialien können zur Steigerung der Flexibilität und Dehnbarkeit folgende alternative Weichmacher beigefügt werden: Trimellitatester (CAS 3319-

31-1), Citratester (CAS 77-90-7), Terephthalatester (CAS 6422-86-2), epoxidiertes Sojabohnenöl (CAS 8013-07-8), Adipatester (CAS 103-23-1), Sebacatester (CAS 109-43-3) und Cyclohexandicarboxylatester (CAS 166412-78-8). Diese wurden in der EU Verordnung 10/2011 als zugelassene Weichmacher für die Anwendung in Lebensmittelkontaktmaterialien aufgelistet (EU 2011 und IDF 2017).

### Regulierungen

Die Einschätzung der Belastung durch Weichmacher erfolgt durch Daten aus Human-Biomonitoring-Studien (Bestimmung von Chemikaliengehalten in Blut, Urin oder Haaren) und Expositionsabschätzungen. Diese bilden für die Behörden die Grundlage für die Einführung von Massnahmen zur Erniedrigung der Phthalatbelastung.

In der Schweiz ist die Abgabe von fortpflanzungsgefährdenden Substanzen und Zubereitungen an private Endverbraucher gemäss der Chemikalien-Risikoreduktionsverordnung (ChemRRV, SR 814.81) verboten. Von diesem Verbot ausgeschlossen sind die Produktgruppen Arzneimittel, Künstlerfarben oder Motorentreibstoffe. Lieferanten und Produzenten, welche Gegenstände abgeben, die mehr als 0.1 Gewichtsprozent eines fortpflanzungsgefährdenden Phthalats (z.B. DEHP, BBP, DBP, DIBP) enthalten, sind gesetzlich dazu verpflichtet den Abnehmer über das Vorhandensein des gemäss Anhang 3 der Chemikalienverordnung (ChemV) «besorgniserregenden Stoffes» im Gegenstand und über die zur sicheren Verwendung notwendigen Massnahmen zu informieren. Bei beruflichen und gewerblichen Abnehmern hat diese Information unaufgefordert zu erfolgen.

Der Gehalt dieser Weichmacher in Importprodukten ist im Anhang 1.18 der ChemRRV geregelt. Demzufolge ist das Inverkehrbringen eines Gegenstandes in der Schweiz verboten, wenn der Massengehalt von den vier Phthalaten den Wert von 0.1 % überschreitet. Dies gilt auch dann, wenn nur ein Teil des Gegenstandes aus weichmacherhaltigem Material besteht.

Die Verwendung bedenklicher Phthalate ist in Verpackungsfolien, welche in Kontakt mit Lebensmittel gelangen, generell verboten.

### Aufnahme über Milch & Milchprodukte

Das deutsche Bundesinstitut für Risikobewertung hat die ernährungsbedingte Exposition durch DEHP für einzelne Produktgruppen in Deutschland untersucht und ausgehend von experimentell nachgewiesenen Phthalatgehalten errechnet (BfR 2012). Auffällig waren hierbei in der deterministischen Aufnahmeeinschätzung der täglichen DEHP-Aufnahme der Bevölkerung im Alter von 14-80 Jahren neben der Produktgruppe Obst & Gemüse mit einem Anteil von 21 % die Gruppe von Milch & Milchprodukten mit rund 16 %. Während bei Obst & Gemüse die grosse Verzehrsmenge als ausschlaggebend gilt, kommen bei Milch & Milchprodukten neben dem Verzehr auch die vergleichsweise hohe DEHP-Belastung zum Tragen. Über sämtliche Lebensmittelprodukte weisen Lebensmittel mit höheren Fettgehalten tendenziell höhere DEHP-Werte auf. Dies kann auf die hohe Fettlöslichkeit von Phthalaten zurückgeführt werden.

Innerhalb der Gruppe der Milchprodukte ist der prozentuale Anteil der Aufnahme von DEHP bei Butter und Käse am höchsten. Die Phthalataufnahme durch die vergleichsweise fettärmeren Lebensmittel Milch und fermentierte Milchprodukte (Joghurt und andere Sauermilchprodukte wie Kefir, Buttermilch etc.) ist deutlich geringer. Die Produkte Rahm und Sauerrahm spielen aufgrund der gering eingeschätzten Verzehrmenge innerhalb der Produktgruppe ebenfalls eine untergeordnete Rolle.

## Risikoeinschätzung

Die European Food Safety Authority (EFSA) überprüfte erst kürzlich fünf Phthalate in Lebensmittelkontaktmaterialien aus Kunststoff angesichts neuer wissenschaftlicher Erkenntnisse und beurteilte die derzeitige ernährungsbedingte Exposition in Europa gegenüber diesen Stoffen (EFSA 2019). Diese fünf Phthalate sind neben DBP, BBP und DEHP auch die DEHP-Alternativen DINP und DIDP. Für vier dieser fünf Phthalate, nämlich DBP, BBP, DEHP und DINP, wurde ein neuer Sicherheitsgrenzwert, ausgedrückt als eine gruppenbezogene tolerierbare tägliche Aufnahmemenge (TDI), von 50 Mikrogramm pro Kilogramm Körpergewicht ( $\mu\text{g}/\text{kg KG}$ ) pro Tag festgelegt. Der Grenzwert berücksichtigt hierbei die Auswirkung der Stoffe auf das Fortpflanzungssystem und beziffert die geschätzte Menge einer Substanz, welche vom Menschen lebenslang täglich, ohne nennenswertes Risiko für die Gesundheit, aufgenommen werden kann. Die Verringerung der Testosteronkonzentration in Föten war für die Festlegung des TDI-Wertes der Phthalate der ausschlaggebende Effekt. Da DIDP keinen messbaren Einfluss auf den Testosteronspiegel von Föten hat, wurde der TDI-Wert auf 150  $\mu\text{g}/\text{kg KG}$  pro Tag gesetzt. Grundlage für die Festlegung dieses Wertes war die Auswirkung des Weichmachers auf die Leber.

Diese Bewertung der EFSA berücksichtigt, im Vergleich zu früheren Bewertungen von Weichmachern, die kombinierte Exposition gegenüber mehreren Phthalaten gleichzeitig und drückt dies in Form des neu eingeführten gruppenbezogenen TDI-Wertes aus.

Gemäss Einschätzung stelle die derzeitige Exposition dieser fünf Phthalaten durch Lebensmittel kein Problem für die öffentliche Gesundheit dar. Die lebensmittelbedingte Aufnahme der vier Phthalate DBP, BBP, DEHP und DINP beträgt europaweit im Durchschnitt 7  $\mu\text{g}/\text{kg KG}$  pro Tag, im Falle bei einem Verbraucher mit hohem Konsum 12  $\mu\text{g}/\text{kg KG}$  pro Tag. Somit ist der festgelegte Sicherheitsgrenzwert in beiden Fällen um das sieben- beziehungsweise vierfache unterschritten. Die ernährungsbedingte Exposition gegenüber DIDP ist im Falle eines Verbrauchers mit hohem Konsum sogar 1500 Mal niedriger als der vorgegebene TDI-Wert.

## Fazit

Rückstände von Phthalaten in Milch und Milchprodukten sind von Bedeutung. Obwohl diese Stoffe als ubiquitär gelten, kann die Kontamination von Lebensmitteln durch gezielte Massnahmen weitgehend vermieden werden. So können kritische Lebensmittelkontaktmaterialien durch alternative, vom Hersteller als phthalatfrei zertifizierte Materialien ersetzt

werden. Einige bekannte Quellen für Phthalatkontaminationen von Milch und Milchprodukten sind:

- Zitzengummis am Melkgeschirr
- Schläuche aus Silikon oder PVC
- Flexible Dichtungen und Unterlegscheiben
- Kunststoffrohre
- Zutaten und Verarbeitungshilfsstoffe

Wenn bei einem Gerät oder Kunststoffprodukt keine Zertifizierung vorliegt, ist dieses als verdächtig anzusehen und sollte von einem akkreditierten Labor getestet werden.

## Weiterführende Publikationen

- Bundesamt für Gesundheit (BAG), 2019. Factsheet Phthalate International Dairy Federation (IDF), 2017. Faktencheck 5/2017 «Phthalate in Melktechnik»
- Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), 2012. Phthalat-Belastung der Bevölkerung in Deutschland: Expositionsrelevante Quellen, Aufnahmepfade und Toxikokinetik am Beispiel von DEHP und DINP. Band I: Exposition durch Verzehr von Lebensmitteln und Anwendung von Verbraucherprodukten
- European Food Safety Authority (EFSA), 2019. Update of the risk assessment of di-butylphthalate (DBP), butyl-benzylphthalate (BBP), bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP), diisononylphthalate (DINP) and diisodecylphthalate (DIDP) for use in food contact materials, EFSA Journal 17(12):5838 <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2019.5838>
- Europäische Union (EU), 2011. Verordnung (EU) Nr. 10/2011 der Kommission vom 14. Januar 2011 über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen.
- Fierens T., Van Holderbeke M., Willems H., De Henauw S., Sioen I., 2013. Transfer of eight phthalates through the milk chain – A case study. Environmental International 51:1–7.
- Heudorf U., Mersch-Sundermann V., Angerer J., 2007. Phthalates: Toxicology and exposure. Int. J. Hyg. Environ. Health 210:623–634.
- IHS Markit, 2018. Plasticizers. Chemical Economics Handbook.
- Kim JH., Kim SH., Lee CH., Nah JW., Hahn A., 2003. DEHP migration behaviour from excessively plasticized PVC sheets. Bull Korean Chem Soc 24:345–349.
- National Research Council (US) Committee on the Health Risks of Phthalates, 2008, Phthalates and Cumulative Risk Assessment: The Task Ahead. National Academies Press (US). <https://doi.org/10.17226/12528>

### Impressum

Herausgeber:	Agroscope Schwarzenburgstrasse 161 3003 Berne
Auskünfte:	jan-erik.ingenhoff@agroscope.admin.ch
Redaktion:	Ariane Sotoudeh, Cécile Stäger
Gestaltung:	Müge Yildirim
Fotos	123 RF
Copyright:	© Agroscope 2020