

Les phtalates dans l'industrie laitière

Éviter les plastifiants problématiques dans le lait et les produits laitiers

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



Contexte

Les phtalates sont des composés chimiques, couramment utilisés comme plastifiants des matières plastiques. En raison de leur utilisation industrielle dans les produits de consommation les plus divers, tels que tapis, câbles, tuyaux, emballages, ils sont devenus omniprésents dans l'environnement. Certains phtalates sont classés parmi les perturbateurs endocriniens. Autrement dit, ils peuvent avoir des incidences néfastes sur la santé en dérégulant le système hormonal et on sait désormais qu'ils ont un effet critique sur le développement des organes reproducteurs chez les rongeurs. De nombreux phtalates utilisés comme plastifiants sont aujourd'hui considérés comme des polluants environnementaux et alimentaires. Ils ont été fortement réglementés ces dernières années et, dans certains cas, interdits. Cette fiche technique est consacrée aux phtalates en lien avec l'industrie laitière et présente des mesures de prévention spécifiques à la branche.

Chimie

Les phtalates, ou esters de l'acide phtalique, sont des esters de l'acide orthophtalique (acide benzène-1,2-dicarboxylique). Les sels de l'acide phtalique sont également classés dans la catégorie des phtalates. Ceux-ci jouent toutefois un rôle secondaire dans les applications industrielles.

À partir d'un même squelette moléculaire, différents esters de l'acide phtalique sont produits par réaction de l'acide orthophtalique ou de l'anhydride phtalique avec différents alcools. L'alcool utilisé forme les chaînes latérales R₁ et R₂ (figure 1) du phtalate et détermine en grande partie ses propriétés physiques. Selon l'utilisation prévue, on recourt à des phtalates présentant telle ou telle chaîne latérale.

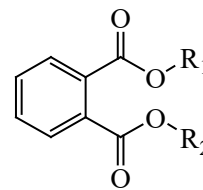


Figure 1: Formule structurelle générale d'un phtalate.

Application

La plupart des phtalates produits industriellement sont utilisés comme plastifiants des matières plastiques, telles que le polychlorure de vinyle (PVC), la nitrocellulose ou le caoutchouc synthétique. L'adjonction de phtalates augmente la flexibilité, l'élasticité et la résistance des matières plastiques. Les tuyaux, les films plastiques, les revêtements de sol, les câbles, les peintures et vernis, les lubrifiants non gras, les agents anti-mousse figurent parmi les groupes de produits dans lesquels des phtalates sont couramment utilisés comme additifs plastiques (OFSP 2019). Mais ils interviennent aussi comme excipients dans des médicaments et entrent par exemple dans la composition de capsules gastro-résistantes contenant des substances actives. La proportion de plastifiants dans le produit final varie ici entre 10 et 60 %.

Les phtalates comportant des chaînes R₁ et R₂ de faible poids moléculaire sont utilisés comme solvants et fluides porteurs dans les pesticides, les cosmétiques et les parfums. Le DBP (phtalate de dibutyle) et le BBP (phtalate de benzylbutyle) sont ainsi produits et employés en grandes quantités. En raison de propriétés très similaires, le DIBP (phtalate de di-isobutyle) représente une alternative importante au DBP.

Le plastifiant universel le plus utilisé au monde a longtemps été le DEHP (phtalate de bis(2-éthylhexyle)). Reconnu comme perturbateur endocrinien en raison de sa toxicité pour la reproduction, le DEHP a été partiellement remplacé par le DINP (phtalate de di-isononyle) et le DIDP (phtalate de di-isodécyle), des phtalates de poids moléculaire plus élevé (figure 2).

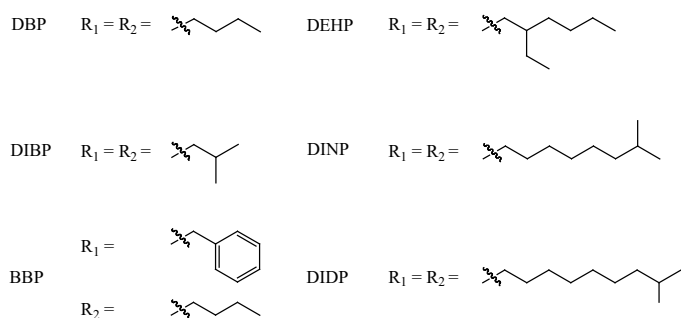


Figure 2: Formule structurelle des chaînes R_1 , R_2 de quelques phtalates.

La production annuelle mondiale de plastifiants s'élève à environ 8,4 millions de tonnes. L'Europe en produit près de 1,5 million de tonnes par année, dont 70 % sont des phtalates (IHS Markit 2018).

Toxicologie

Différents comités d'experts, en Europe et en Amérique, ont établi des évaluations de risques concernant la toxicité des phtalates. Les phtalates présentent une faible toxicité aiguë avec des valeurs DL_{50} (dose létale; dose qui entraîne la mort de 50 % des animaux d'un groupe d'essai) de 1-30 g/kg de poids corporel, voire des concentrations parfois supérieures (Heudorf et al. 2007). Quelques phtalates sont cependant reconnus comme perturbateurs endocriniens, susceptibles d'affecter l'organisme en modifiant le système hormonal. Chez les animaux de laboratoire, on a constaté que l'exposition répétée ou prolongée à des phtalates provoquait divers effets néfastes, le développement de l'appareil reproducteur des mâles étant particulièrement touché. Parmi les effets observés figurent l'infertilité, la réduction du nombre de spermatozoïdes, la non descente des testicules, des défauts de l'appareil reproducteur et des malformations des organes reproducteurs (National Research Council (US) 2008). Le syndrome des phtalates est généralement évoqué dans les expérimentations animales impliquant des mammifères. En raison d'un manque de données sur les humains, ce sont les résultats des expérimentations animales qui ont été évalués. Les paramètres toxicologiques (NOAEL [no observed adverse effect level] et LOAEL [lowest observed adverse effect levels]) qui en résultent ont été corrélés avec les données d'exposition humaine et les estimations disponibles. Il a été admis, sur la base de ces données, que les phtalates pouvaient également entraîner une diminution du nombre de spermatozoïdes, des modifications histologiques des testicules et une réduction de la fertilité chez l'homme (figure 3).

Des études de développement ont également examiné la corrélation possible entre une exposition accrue aux phtalates et une augmentation de la mortalité prénatale, une réduction de la croissance et du poids à la naissance ainsi que des malformations squelettiques, viscérales et externes (Heudorf et al. 2007).

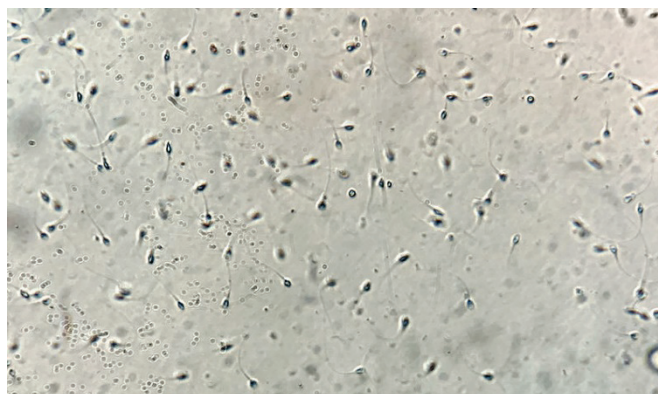


Figure 3: Des expérimentations animales ont montré que les phtalates perturbent l'équilibre hormonal et altèrent en particulier la fertilité chez les mâles.

Entrée dans la chaîne des processus de l'industrie laitière

Des études officielles sur l'exposition aux phtalates menées à l'échelle européenne ont montré que les résidus de DEHP dans les aliments sont la principale source d'absorption de phtalates. Une étude belge, réalisée par Fierens et al. (2013), a examiné la chaîne des processus des producteurs et transformateurs de lait. Elle a démontré que des phtalates étaient déjà détectables dans le lait cru des vaches et que le DEHP et le DIBP pouvaient être absorbés par le biais de l'alimentation animale (ensilage et, dans le cas du DEHP, également au pâturage). Les manchons trayeurs et les tuyaux flexibles des installations de traite, de même que les tubes en matière plastique permettent au BBP, comme au DEHP, de pénétrer dans le lait (figure 4).

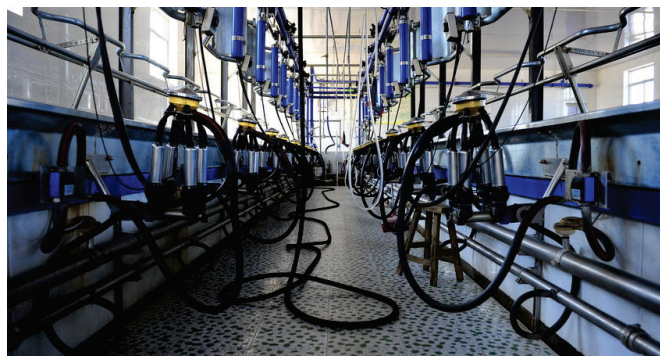


Figure 4: Les phtalates sont principalement utilisés comme plastifiants des matières plastiques. L'adjonction de phtalates dans les tuyaux, les joints et les éléments en caoutchouc synthétique en augmente la flexibilité, l'élasticité et la résistance.

Une nouvelle hausse de la concentration en DEHP a pu être observée lors de la centrifugation, de la pasteurisation, de la standardisation et du refroidissement du lait en laiterie. Dans ces cas, les sources de contamination possibles sont les matériaux contenant du DEHP, tels que tuyaux et matériel d'étanchéité, qui entrent en contact direct avec les aliments. Il est d'autre part acquis que le DEHP a un coefficient de diffusion plus élevé à haute qu'à basse température (Kim et al. 2003).

On suppose donc que le chauffage du lait, au cours de la pasteurisation, pourrait significativement accélérer la migration du DEHP (figure 5).



Figure 5: Des plastifiants peuvent pénétrer dans la chaîne de production et de transformation du lait par contact direct entre le lait et des matières plastiques contenant des phtalates.

Mesures préventives dans l'industrie laitière et matériaux de substitution

Afin de minimiser la contamination par les phtalates, il faut s'assurer que les matériaux entrant en contact avec le lait et les produits laitiers sont certifiés sans phtalates par le fabricant ou le fournisseur (figure 6). Des produits non certifiés doivent être testés par un laboratoire accrédité avant l'utilisation. L'analyse des phtalates est généralement effectuée par chromatographie en phase gazeuse ou liquide, couplée à une spectrométrie de masse.



Figure 6: Il faut s'assurer que les matériaux entrant en contact avec le lait et les produits laitiers sont certifiés sans phtalates par le fabricant ou le fournisseur.

Il existe d'ailleurs, pour les matières plastiques souples, une large gamme de matériaux alternatifs exempts de phtalates: polyéthylène haute densité (PEHD), polypropylène (PP), polystyrène (PS), copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), copolymère styrène-butadiène-styrène (SBS), acide polylactique (PLA), amidons, polyhydroxyalkanoate (PHA), cellulose, caoutchouc naturel et silicones.

On peut ajouter à ces matériaux de support exempts de PVC les plastifiants alternatifs suivants, afin d'en augmenter la flexibilité et l'élasticité: trimellitate (CAS 3319-31-1), citrate (CAS 77-90-7), téréphtalate (CAS 6422-86-2), huile de soja époxydée (CAS 8013-07-8), adipate (CAS 103-23-1),

sébacate (CAS 109-43-3) et cyclohexane-dicarboxylate (CAS 166412-78-8). Ces produits ont été répertoriés comme plastifiants approuvés dans le règlement de l'UE 10/2011 sur les matériaux destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires (UE 2011 et FIL 2017).

Réglementations

L'évaluation du degré d'exposition aux plastifiants s'appuie sur les données d'études de biosurveillance humaine (détermination de la teneur en substances chimiques dans le sang, l'urine ou les cheveux) ainsi que sur des estimations de l'exposition. Celles-ci constituent la base sur laquelle se fondent les autorités pour introduire des mesures de réduction de la charge en phtalates.

En Suisse, l'ordonnance sur la réduction des risques liés aux produits chimiques (ORRChim, RS 814.81) interdit la remise à des consommateurs, à des fins privées, de substances et de préparations toxiques pour la reproduction. Cette interdiction ne concerne toutefois pas les groupes de produits suivants: médicaments, couleurs pour artistes et carburants. Les fournisseurs et les fabricants qui mettent sur le marché des objets contenant en poids plus de 0,1 % de phtalates toxiques pour la reproduction (p. ex. DEHP, BBP, DBP, DIBP) sont légalement tenus d'informer le consommateur de la présence de «substances préoccupantes» dans l'objet, conformément à l'annexe 3 de l'ordonnance sur les produits chimiques (OChim). Ils sont aussi tenus de préciser les modalités pour une utilisation sûre de l'objet. Dans le cas d'acheteurs professionnels et commerciaux, cette information doit être fournie de manière spontanée.

La teneur en plastifiants des produits importés est réglementée dans l'annexe 1.18 de l'ORRChim. Selon cette annexe, la mise sur le marché d'un objet contenant des phtalates est interdite en Suisse, si la teneur masse des quatre phtalates DEHP, BBP, DBP, DIBP dépasse 0,1 %. Cette interdiction s'applique également si une partie seulement de l'objet est constituée de matériau plastifié.

L'utilisation de phtalates préoccupants est généralement interdite dans les films d'emballage entrant en contact avec des denrées alimentaires.

Ingestion via le lait et les produits laitiers

L'Institut fédéral allemand d'évaluation des risques a analysé l'exposition au DEHP en lien avec l'alimentation, pour certains groupes de produits en Allemagne, et l'a calculée en se basant sur des teneurs en phtalates attestées expérimentalement (BfR 2012). Dans l'estimation déterministe de l'ingestion quotidienne de DEHP de la population âgée de 14 à 80 ans, le groupe lait et produits laitiers tenait une place importante (16 %), bien qu'inférieure à celle du groupe fruits et légumes (21 %). Alors que dans le cas des fruits et légumes, les quantités consommées semblent déterminantes, pour le lait et les produits laitiers, c'est non seulement la quantité consommée mais également la charge relativement élevée en DEHP qui joue un rôle. Les denrées alimentaires qui ont une haute teneur en matières grasses présentent tendanciellement des taux de DEHP plus élevés, imputables à la grande solubilité des phtalates dans les graisses.

Dans le groupe des produits laitiers, le pourcentage de DEHP ingéré est le plus élevé pour le beurre et le fromage. L'ingestion de phtalates par le biais d'aliments comparativement moins gras que sont le lait et les produits fermentés (yogourts et autres produits à base de lait acidulé tels que kéfir, babeurre, etc.) est nettement plus faible. La crème et la crème acidulée jouent également un rôle secondaire dans ce groupe de produits, en raison de la plus faible consommation estimée.

Évaluation des risques

L'European Food Safety Authority (EFSA) a récemment examiné cinq phtalates contenus dans des matériaux plastiques en contact avec des denrées alimentaires, sur la base de nouvelles preuves scientifiques. Elle a évalué quelle est actuellement en Europe l'exposition à ces substances, en lien avec l'alimentation (EFSA 2019). Ces cinq phtalates sont le DBP, le BBP, le DEHP ainsi que les alternatives au DEHP, le DINP et le DIDP. Pour quatre d'entre eux, le DBP, le BBP, le DEHP et le DINP, une nouvelle limite de sécurité – exprimée en dose journalière tolérable de groupe (DJT) – de 50 microgrammes par kilogramme de poids corporel ($\mu\text{g}/\text{kg pc}$) par jour a été établie. La valeur limite tient compte de l'effet des substances sur le système reproducteur et estime la quantité d'une substance que les consommateurs peuvent ingérer quotidiennement tout au long de leur vie sans risque notable pour la santé. La réduction des niveaux de testostérone chez les fœtus a été le critère décisif dans la détermination de la valeur DJT des phtalates. Le DIDP n'ayant pas d'effet mesurable sur les niveaux de testostérone fœtale, la DJT a été fixée à 150 $\mu\text{g}/\text{kg pc}$ par jour. Cette valeur a été déterminée en raison des effets observés sur le foie.

Par rapport aux précédentes évaluations de plastifiants, cette nouvelle analyse de l'EFSA tient compte de l'exposition combinée à plusieurs phtalates simultanément et introduit ainsi une valeur DJT de groupe.

On estime que l'exposition alimentaire actuelle à ces cinq phtalates ne représente pas un problème de santé publique. L'absorption des phtalates DBP, BBP, DEHP et DINP via les aliments est en moyenne de 7 $\mu\text{g}/\text{kg pc}$ par jour en Europe, et de 12 $\mu\text{g}/\text{kg pc}$ par jour dans le cas des gros consommateurs. Cette valeur est donc inférieure de sept fois, resp. quatre fois, à la limite de sécurité établie. Quant à l'exposition alimentaire au DIDP, elle est dans le cas d'un gros consommateur, de 1500 fois inférieure à la DJT spécifiée.

Conclusion

Les résidus de phtalates dans le lait et les produits laitiers ne doivent pas être sous-estimés. Bien que ces substances soient omniprésentes, des mesures ciblées permettent d'éviter la contamination des denrées alimentaires. Les matériaux problématiques en contact avec des denrées alimentaires peuvent ainsi être remplacés par des matériaux de substitution, certifiés sans phtalates par le fabricant. Quelques-unes des sources de contamination du lait et des produits laitiers par des phtalates sont connues:

- Manchons trayeurs des installations de traite
- Tuyaux en silicone ou en PVC
- Joints et rondelles flexibles

- Tubes en matière plastique
- Accessoires et auxiliaires technologiques

Si un appareil ou un produit en plastique n'est pas muni d'une certification, il doit être considéré comme suspect et testé par un laboratoire accrédité.

Publications complémentaires

Office fédéral de la santé publique (OFSP), 2019. Fiche d'information: Les phtalates.

International Dairy Federation (IDF), 2017. Factsheet 005/2017-12 «Phthalates in Dairy Equipment»

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-benzyl-phthalate (BBP), bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP), di-isononylphthalate (DINP) and di-isodecylphthalate (DIDP) for use in food contact materials, EFSA Journal 17(12):5838 <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2019.5838>

Union européenne (UE), 2011. Règlement (UE) N° 10/2011 de la commission du 14 janvier 2011 concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires.

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

Éditeur	Agroscope Schwarzenburgstrasse 161 3003 Berne
Renseignements	jan-erik.ingenhoff@agroscope.admin.ch
Rédaction	Ariane Sotoudeh, Cécile Stäger
Mise en page:	Blaise Demierre, Müge Yildirim
Photos	123 RF
Copyright	© Agroscope 2020