

# Weichmacher und ihr Vorkommen in Lebensmitteln

DGF Workshop Hagen  
29. Mai 2006

Dr. Ulrich Nehring  
INSTITUT NEHRING GmbH  
Braunschweig

## Weichmacher

- Additive für Kunststoffe: Verbesserung der Elastizität, Flexibilität und Verarbeitungseigenschaften
- Verwendung in PVC (> 90 % der Weltproduktion), Kautschuk, Phenolharzen, PUR-Elastomeren und -Schäumen, Thermoplasten, und Klebstoffen
- in der Regel farb- und weitgehend geruchlose Flüssigkeiten mit hohem Siedepunkt und geringer Flüchtigkeit
- kaum wasserlöslich, überwiegend gut bis sehr gut fettlöslich
- in der Regel nicht in die Polymermatrix eingebunden

## Weichmacher

### Monomere Weichmacher

- Phthalate  
z.B. DEHP, DBP, DINP
- Adipate  
z.B. DEHA, BOA, DINA
- Phosphate  
z.B. Diphenylkresylphosphat, Tris(2-ethylhexyl)phosphat
- Citrate  
z.B. Tri-n-butylacetylcitrat
- Derivate von Speisefettsäuren  
z.B. ESBO, ELO, acetylierte Mono- und Diglyceride von Speisefettsäuren
- andere  
z.B. 1,2-Cyclohexandicarbonsäuredinonylester (DINCH), DBS

## Weichmacher

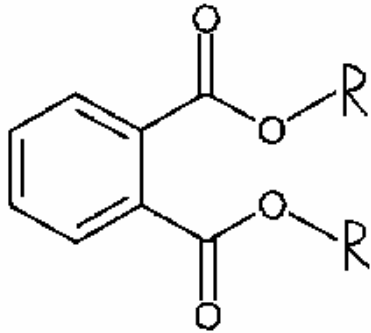
### Polymere Weichmacher

- Phthalsäurepolyester
- Adipinsäurepolyester  
z.B. Adipinsäurepolyester mit 1,3-Butandiol und 1,6- Hexandiol

## Weichmacher

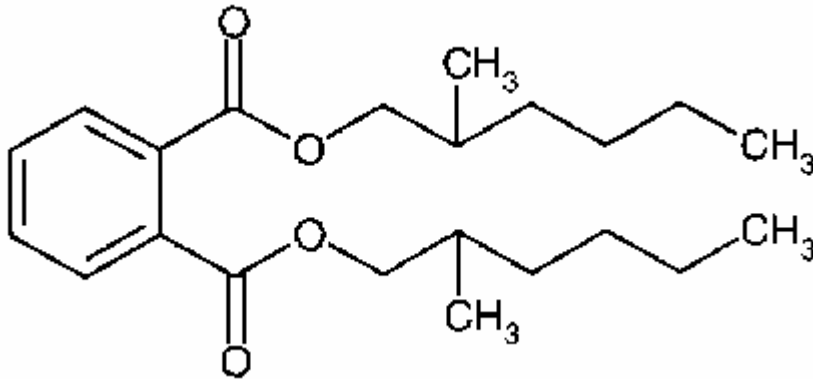
- mehr als 80 % der weltweit eingesetzten Weichmacher sind Phthalate
- mehr als 80 % der weltweit hergestellten Phthalate sind DEHP

## Phthalate



Dibutylphthalat  
 Diisononylphthalat  
 Diisodecylphthalat  
 Diisooctylphthalat

$R = C_6H_{11}$  (DBP)  
 $R = C_9H_{19}$  (DINP)  
 $R = C_{10}H_{21}$  (DIDP)  
 $R = C_8H_{15}$  (DIOP)



Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP bzw. DOP)

## Andere Verwendungen von Stoffen, die Weichmacher sind

- fettfreie Schmiermittel
- Schaumverhütungsmittel
- Trägerflüssigkeit für Pestizide und Kosmetika
- Vorprodukte für Alkydharze (Phthalate)
- Katalysatoren bei der Polymerisation

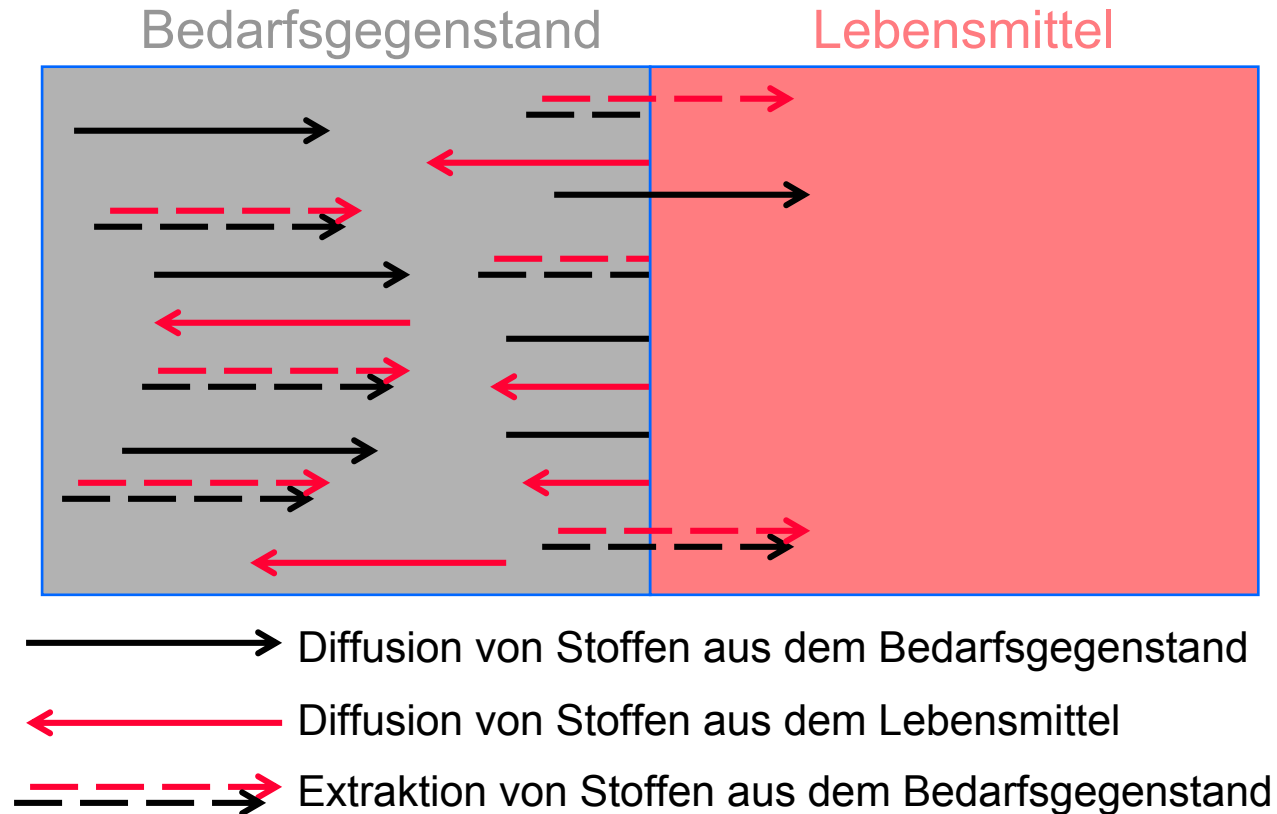
## Vorkommen von Weichmachern in Lebensmitteln

- nur sehr vereinzelt und in Spuren aus Umweltkontamination
- überwiegende Kontaminationsquelle ist Migration aus Lebensmittel-Kontaktmaterialien

## Weichmacher in Lebensmittel- Kontaktmaterialien

- Plastisol-Dichtungsmassen für Gläserverschlüsse
- Plastisol-Dichtungsmassen für Eindrückdeckel
- Liner für Flaschenverschlüsse
- Folien aus Zellglas bzw. aus PVC
- Tuben
- Schläuche und flexible Rohrverbinder
- Förderbänder

## Migration von Weichmachern



## Migration von Weichmachern

Die Migrationsrate ist abhängig von

- der Diffusionskonstanten des migrierenden Stoffes
- der Löslichkeit des migrierenden Stoffes in den Lebensmittelbestandteilen
- der Temperatur
- der Kontaktzeit zwischen Bedarfsgegenstand und Lebensmittel
- dem Konzentrationsgefälle
- dem Oberflächen/Volumen-Verhältnis

## Migration von Weichmachern

Probleme mit der Migration von Weichmachern gibt es insbesondere mit

- stark fetthaltigen Lebensmitteln (freie Fettphase)
- Materialien, die über längere Zeit mit dem Lebensmittel in Kontakt kommen (Verpackungen)
- Verpackungsmaterialien mit hohen Weichmachergehalten (Dichtungsmassen für Gläserverschlüsse)
- ungünstigen Oberflächen/Volumen-Verhältnissen (kleine Gebinde, ca. < 250 ml)

In einzelnen Fällen wurden Weichmacher-Konzentrationen in Lebensmitteln gemessen, die über 500 mg/kg lagen

## Verordnung (EG) Nr. 1935/2004

### **Artikel 3**

#### **Allgemeine Anforderungen**

(1) Materialien und Gegenstände, einschließlich aktiver und intelligenter Materialien und Gegenstände, sind nach guter Herstellungspraxis so herzustellen, dass sie unter den normalen oder vorhersehbaren Verwendungsbedingungen keine Bestandteile auf Lebensmittel in Mengen abgeben, die geeignet sind,

a) die menschliche Gesundheit zu gefährden

oder

b) eine unverträgliche Veränderung der Zusammensetzung des Lebensmittels herbeizuführen

oder

c) eine Beeinträchtigung der organoleptischen Eigenschaften der Lebensmittel herbeizuführen.

(2) Kennzeichnung, Werbung und Aufmachung der Materialien und Gegenstände dürfen den Verbraucher nicht irreführen.

## BedarfsgegenständeV bzw. Richtlinie 2002/72/EG

- gilt nur für reine Kunststoffbedarfsggegenstände, beschichtete Bedarfsgegenstände aus Metall werden von diesen Vorschriften nicht erfaßt.
- die Positivliste der Additive ist unvollständig und deshalb nicht abschließend
- es sind bisher nur wenige Weichmacher erfaßt (dies ändert sich nicht in absehbarer Zeit)

## Gesundheitliche Bewertung von Phthalaten aktuelle EFSA (AFC) Opinions

Phthalat	CAS-No.	TDI	Source	Migration limit *
DBP	84-74-2	0,01 mg/kg b.w./d	EFSA Journ. (2005)242	0,6 mg/kg
DEHP	117-81-7	0,05 mg/kg b.w./d	EFSA Journ. (2005)243	3 mg/kg
DCHP	84-61-7	0,1 mg/kg b.w./d	SCF Opinion	6 mg/kg
BBP	85-68-7	0,5 mg/kg b.w./d	EFSA Journ. (2005)241	30 mg/kg
DIDP	26761-40-0	0,15 mg/kg b.w./d	EFSA Journ. (2005)245	9 mg/kg
DINP	28533-12-0	0,15 mg/kg b.w./d	EFSA Journ. (2005)244	9 mg/kg

b.w.= body weight

\* Calculation of migration limit: body weight = 60 kg; daily consumption = 1 kg

## I. Weichmacherhaltige Hochpolymere

Stand vom 01.04.2004

Der Zusatz von Weichmachern zu Hochpolymeren bei der Herstellung von Bedarfsgegenständen aus Kunststoff im Sinne von §5 Abs. 1 Nr. 1 des Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetzes muss den Bestimmungen der Bedarfsgegenständeverordnung entsprechen, soweit die Stoffe dort bereits erfasst sind. Darüber hinaus wird die Anwendung von Weichmachern bei den oben genannten Bedarfsgegenständen unter den Gesichtspunkten der gesundheitlichen Unbedenklichkeit und des technisch Unvermeidbaren sowie unter der Voraussetzung der geruchlichen und geschmacklichen Unbedenklichkeit begrenzt auf:

### 1. Fördergurte

- a) auf Basis von weichmacherhaltigem Polyvinylchlorid, auch unter Mitverwendung von Butadien-Acrylnitril-Mischpolymerisaten, sofern der Anteil an Vinylchlorid in der Gesamtmischung überwiegt, gemäß Empfehlung XXVII<sup>1</sup>  
Als Weichmacher dürfen die in der Empfehlung XXVII genannten Stoffe und diese höchstens in den dort angegebenen Mengen verwendet werden.
- b) auf Basis von Butadien-Acrylnitril-Mischpolymerisaten, soweit sie der Empfehlung XXI<sup>2</sup> entsprechen, auch bei Mitverwendung von Polyvinylchlorid, Vinylchlorid-Mischpolymerisaten und Polymerisatgemischen gemäß Empfehlung II<sup>3</sup>, wenn der Anteil an Butadien-Acrylnitril-Mischpolymerisat im Fertigerzeugnis überwiegt  
Als Weichmacher dürfen verwendet werden:  
Alkylsulfonsäureester (C<sub>12</sub> - C<sub>30</sub>) des Phenols und der Kresole<sup>4</sup> höchstens 10%, berechnet auf die Fertigerzeugnisse.

### 2. Schläuche für flüssige Lebensmittel

- a) Kunststoffschläuche für Getränkeleitungen gemäß Empfehlung XXIX<sup>5</sup>.  
Als Weichmacher dürfen die in der Empfehlung XXIX genannten Stoffe und diese höchstens in den dort angegebenen Mengen verwendet werden.

### 3. Folien, Beschichtungen, Tuben

- a) Cellulose-Derivate:
  - α) Cellulosenitratbeschichtungen für Zellglas gemäß der Bedarfsgegenständeverordnung.
  - β) Celluloseacetat und -propionat gemäß Nr. 2 c) der Empfehlung XXVI<sup>6</sup>.  
Als Weichmacher dürfen jeweils die in den zugehörigen Regelungen genannten Stoffe und diese höchstens in den dort angegebenen Mengen verwendet werden.

<sup>1</sup> Empfehlung XXVII. "Fördergurte auf Basis von weichmacherhaltigem Polyvinylchlorid".

<sup>2</sup> Empfehlung XXI. "Bedarfsgegenstände auf Basis von Natur- und Synthekautschuk".

<sup>3</sup> Empfehlung II. "Weichmacherfreies Polyvinylchlorid, weichmacherfreie Mischpolymerisate des Vinylchlorids und Mischungen dieser Polymerisate mit anderen Mischpolymerisaten und chlorierten Polyolefinen mit überwiegender Gehalt an Vinylchlorid in der Gesamtmischung".

<sup>4</sup> Ester von Alkyl(C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>)sulfonsäure mit Phenolen als Additive für Kunststoffe gemäß Bedarfsgegenständeverordnung geregelt.

<sup>5</sup> Empfehlung XXIX. "Getränkeschläuche aus Kunststoffen, auch für Getränkeschankanlagen".

<sup>6</sup> Empfehlung XXVI. "Celluloseacetat und -propionat".

## Empfehlung I der Kunststoff-Kommission des BfR

### Weichmacherhaltige Hochpolymere

- Fördergurte, Schläuche, Folien, Beschichtungen und Tuben aus Weich-PVC
- „Beschichtungen“ sind nach dem allgemeinen Verständnis auch Dichtungsmassen für Gläserverschlüsse oder Liner für Caps
- BfR hat die Anwendbarkeit der Empfehlung I auf Dichtungsmassen für Gläserverschlüsse mit Stellungnahme vom 15.02 2005 bekräftigt
- es sind zugelassen:  
DBP, DEHP, DCHP, DIDP, DINP, BBP; Di-n-hexylazelat; DEHA;  
ATBC, ATEHC; Diphenyl-2-ethylhexyl-phosphat; Di-2-ethylhexyl-terephthalat; DINCH;  
2 Adipinsäurepolyester

## Empfehlung I der Kunststoff-Kommission des BfR

### Anwendungsbeschränkungen für Weichmacher

- max. 35 % Weichmacher im Fertigerzeugnis
- nicht geeignet für:
  - pulverförmige und feinkörnige Lebensmittel
  - fetthaltige Lebensmittel, bei denen das Fett mit den Folien, Beschichtungen oder Tuben in Berührung kommt
  - gewachste und paraffinierte Lebensmittel
  - Milch und Milcherzeugnisse, Käse
  - Lebensmittel, die Alkohol oder ätherische Öle enthalten
- DEHP-haltige Folien werden nicht für den Lebensmittelkontakt verwendet

## EU Kommission DG Sanco Document EMB/1104

### **Draft Commission Regulation (EC) No. .../..**

relating to restrictions applied to substances used in PVC gaskets of metal lids

letzter Stand: 23.03.2006

- Festlegung spezifischer Migrationslimits (SML) für bestimmte Phthalate (DEHP, DINP, DIDP, DBP und BBP)
- Festlegung von SML für andere Weichmacher (z.B. ESBO, acetylierte Mono-und Diglyceride von Fettsäuren, Tributylacetylrat)
- Bis 31.12.2007 befristete erhöhte SML für bestimmte Weichmacher (z.B. ESBO: SML = 300 mg/kg)
- Bis 31.12.2007 befristete Ausnahme der spezifischen Migration bestimmter Weichmacher vom Gesamtmigrationslimit (OML) 60 mg/kg

## US FDA Code of Federal Regulations Titel 21

- Phthalate für verschiedene Zwecke und Produkte zugelassen
- teilweise bestehen Anwendungsbeschränkungen
- Zulassungen z.B. gemäß
  - § 177.1210 Closures with sealing gaskets for food containers
  - § 178.3740 Plasticizers in polymeric substances
  - § 181.27 Plasticizers, prior sanction für DEHP