

## Desarrollo de la metodología para la determinación de la migración específica de melamina y formaldehído en envases y materiales en contacto con alimentos

Ariosti, A.<sup>(1)</sup>; Fernández, A.<sup>(1)</sup>; Fernández, G.<sup>(1)</sup>; Munizza, G.<sup>(1)</sup>; Picco, P.<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup>INTI-Plásticos

### Introducción

La melamina (2,4,6-triamino-1,3,5-triazina) (M) y el formaldehído (F) son monómeros utilizados en la producción de resinas del tipo melamina-formaldehído y fenol-formaldehído. Estas resinas se someten a un proceso de curado, convirtiéndose en materiales termorrígidos de utilidad como recubrimientos o endurecedores, que se usan tanto en la industria del packaging como en la de la madera. Entre la diversidad de aplicaciones, las resinas fenol-formaldehído se utilizan para fabricar barnices sanitarios fenólicos y epoxi-fenólicos para envases metálicos de gaseosas y cerveza, conservas vegetales, de pescado, cárnicas, etc. Las resinas melamina-formaldehído se utilizan para fabricar vajilla, recubrimientos melamínicos sobre madera destinados a estar en contacto con alimentos, recubrimientos de tanques de agua potable y piletas y también como aditivo polimérico para cementos usados en la construcción de tanques de agua potable, etc. Para poder ser comercializados en el caso de contacto con alimentos, estos materiales deben ser aptos sanitariamente <sup>[1]</sup> y estar aprobados por las autoridades sanitarias competentes (SENASA: Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria; INAL: Instituto Nacional de Alimentos; e INV: Instituto Nacional de Vitivinicultura) según la Legislación MERCOSUR vigente <sup>[2]</sup>. La evaluación por parte de INTI como laboratorio de referencia se realiza a raíz de los convenios existentes con estos organismos, y en el marco del Proyecto de Aptitud Sanitaria del Centro. Las aprobaciones son fundamentales en el caso de exportaciones de productos alimenticios acondicionados en estos tipos de envases. La M a temperatura ambiente es un polvo blanco, con punto de fusión de 354°C, poco soluble en agua, mientras que el F es un gas incoloro, soluble en agua, con punto de ebullición de -19,5°C. Uno de los requisitos de aptitud sanitaria que se le exige a los materiales que contienen M y/o F como monómeros constitutivos, es que la migración específica (ME) en alimentos o simulantes de los mismos sea inferior a 15 mg/kg para F y a 30 mg/kg para M, según el Código Alimentario Argentino, la Resolución GMC N° 87/93 y

actualizaciones del MERCOSUR y la Directiva 2002/72/EC de la Unión Europea.

El objetivo del presente trabajo es el desarrollo de la metodología para evaluar la ME de M y F en simulantes de alimentos, y realizar las pruebas de estabilidad de los monómeros a los tratamientos térmicos que se utilizan con mayor frecuencia en preservación de alimentos. Los resultados de estabilidad térmica de los monómeros en estudio en los distintos simulantes permiten establecer criterios para aplicar o no el tratamiento térmico correspondiente, seleccionando así las condiciones de ensayo en las cuales se minimicen las pérdidas de los monómeros.

### Metodología / Descripción Experimental

—**Migración específica:** los simulantes de alimentos usados son: A (agua destilada), B (solución aq. de ácido acético al 3% m/v), C (solución aq. de etanol al 15% v/v), D (aceite de girasol) y simulante de agua potable (solución aq. de 1 ppm de cloro).

—**Cuantificación de M:** Se determinó el contenido de M en todos los simulantes por HPLC, utilizando un equipo Shimadzu L6A, con detector UV-visible de arreglo de diodos columna de fase reversa con supresión iónica, fase móvil acetonitrilo: buffer pH 6.5, a 230nm. El método se evaluó tanto en columna de octadecil-silano (ODS) como en columna amino (NH<sub>2</sub>). Se realizó una única curva de calibración para todos los simulantes acuosos. Para determinar M en simulante D se realizó una extracción con isopropanol y agua a 70°C. La curva de calibración para simulante D se preparó en aceite de girasol. Se trabajó en el rango 2 a 60 mg/kg de M en simulante <sup>[3]</sup> <sup>[4]</sup>.

—**Cuantificación de F:** Se cuantificó el contenido de formaldehído en todos los simulantes por colorimetría con ácido cromotrófico a 60°C, utilizando un espectrofotómetro UV-visible Hewlett Packard 8451. Se realizó una curva de calibración para cada simulante. Para la

cuantificación en simulante D se realizó una extracción con agua [5].

—**Estudios de recuperación:** se prepararon soluciones de 300 ppm de M y 150 ppm de F por separado en simulantes A, B, C y D (10 veces el límite de ME (LME) [6] y se sometieron en condiciones de hermeticidad a los siguientes tratamientos térmicos: 10 días a 40°C (conservación a temperatura ambiente por tiempo prolongado) y 30 minutos a 121°C seguido de 10 días a 40°C (esterilización y conservación a temperatura ambiente por tiempo prolongado). [7]

Se analizaron 6 muestras con resinas melamina-formaldehído en su formulación, determinando la ME de M y F en barnices para latas, recubrimientos para piletas y tanques de agua potable, utensilios de cocina y aditivos para cemento, seleccionando los simulantes y el tratamiento térmico de acuerdo a su uso.

Se analizaron además 10 muestras con resinas epoxi-fenólicas de barnices para latas de gaseosas y cervezas, conservas, determinando la ME de F, seleccionando los simulantes de acuerdo a su uso y el tratamiento térmico de acuerdo a los porcentajes de recuperación (%R) obtenidos y estudios previos [8].

## Resultados

Para la determinación de M se obtuvo un límite de cuantificación de 1 ppm en simulantes acuosos y 3 ppm para simulante graso. Se observó simetría de picos tanto para la columna NH<sub>2</sub> como para la columna ODS. Para la determinación de F se obtuvo un límite de cuantificación de 3 ppm para todos los simulantes. En ambos métodos se observó linealidad en el rango de trabajo.

La tabla I muestra los resultados del porcentaje de recuperación (%R) con referencia a la concentración teórica de la solución, para melamina y formaldehído, en función del tratamiento térmico aplicado, para los distintos simulantes empleados.

Tabla I. Estudio del porcentaje de recuperación para melamina y formaldehído

Tipo de tratamiento	Simulante	% R para M	% R para F
10 días a 40°C	A	79	100
	B	75	---
	C	85	33
	D	36	100
30 minutos a 121°C seguido de 10 días a 40°C	A	78	37
	B	76	38
	C	85	35
	D	37	43

Los resultados de ME de F y M obtenidos para las muestras ensayadas con resina epoxi-fenólica y melamina-formaldehído en la formulación, fueron menores al límite de cuantificación en todos los casos.

## Conclusiones

De los resultados obtenidos se observa que el método es aplicable en el rango de trabajo, de acuerdo a los límites de ME establecidos. En la determinación de M se puede trabajar tanto con la columna NH<sub>2</sub> como con la columna ODS, obteniendo resultados equivalentes, de acuerdo a lo observado en los cromatogramas obtenidos para los distintos puntos de la curva de calibración. Del análisis de los %R obtenidos para los distintos simulantes, para M no se observan cambios entre las dos condiciones térmicas utilizadas, obteniéndose sólo valores bajos para el simulante D. Para M corresponde aplicar la condición de esterilización sin excepciones.

Para F se observa una disminución importante en el %R en simulantes A y D, cuando se aplica la condición de 121°C. Esta tendencia ya ha sido observada por Philo [8] sólo en simulante D y a otras temperaturas, por lo que se confirma que para la ME de F en simulante D corresponde realizar el ensayo sin aplicar las condiciones de esterilización. En el caso del simulante A, la tendencia observada no coincide con la observada por Philo [8] a otras temperaturas, por lo que se repetirán los ensayos aplicando distintos tratamientos térmicos, para confirmar los resultados.

Para F en simulante C se observa %R bajo en las dos condiciones.

## Referencias

- [1] A. Ariosti. "Aptitud sanitaria de envases y materiales plásticos en contacto con alimentos". En: "Migración de componentes y residuos de envases en contacto con alimentos". R. Catalá y R. Gavara, eds. Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos. Valencia, España, 2002.
- [2] M. Padula y A. Ariosti. "Legislación MERCOSUR sobre aptitud sanitaria de los envases para alimentos". En: "Migración de componentes y residuos de envases en contacto con alimentos". R. Catalá y R. Gavara, eds. Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos. Valencia, España, 2002.
- [3] Documento CEN/TC 194/SC1/WG2 Método propuesto para la determinación de melamina en simulantes de alimentos
- [4] L. Snyder, J.Kirkland, J.Glajch "Practical HPLC method development" John Wiley & Sons, Inc, New York, 1997
- [5] Documento CEN/TC 194/SC1/WG2: N42 Método propuesto para la determinación de formaldehído en simulantes de alimentos
- [6] EN 13130-1:2002 Materiales y artículos en contacto con alimentos. Sustancias plásticas sujetas a limitaciones. Parte 1: Guía de métodos de ensayo para la migración específica de sustancias en los materiales plásticos y selección de las condiciones de exposición a los simulantes de alimentos
- [7] Resolución MERCOSUR GMC N° 36/92 ENSAYOS DE MIGRACIÓN TOTAL PARA ENVASES Y EQUIPAMIENTOS PLÁSTICOS EN CONTACTO CON ALIMENTOS.
- [8] M. Philo, S. Jickells, A. Damant and L. Castle. "Stability of plastics monomers in food-simulating liquids under European Union Migration test conditions". J. Agric. Food Chem., Vol. 42 N° 7, pp 1497-1501, 1994.

Para mayor información contactarse con: Gabriela Fernández - [gpfernan@inti.gov.ar](mailto:gpfernan@inti.gov.ar)