



## Estudio de la migración específica de melamina en artículos de vajilla y utensilios de uso repetido

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

<sup>(1)</sup> INTI-Plásticos

### Introducción

La melamina (2,4,6-triamino-1,3,5-triazina) y el formaldehído son los monómeros utilizados en la producción de resinas de melamina por polimerización por condensación. Estas resinas se someten al proceso de curado en el moldeo, por calor y presión. Se obtienen así productos de plástico termorrígido, destinados a entrar en contacto con alimentos, entre otros usos, como por ejemplo, platos, vasos, tazas, cubiertos, bandejas, bols, cacerolas, etc. Muchos de estos productos se fabrican especialmente como objetos de puericultura destinados a los niños, debido a que son irrompibles, de bajo costo, de fácil limpieza, y llamativos, ya que se pueden imprimir fácilmente con motivos infantiles.

Estos artículos, muchos de ellos importados, deben ser aptos sanitariamente <sup>[1]</sup> y estar aprobados según la Legislación MERCOSUR <sup>[2]</sup> por la autoridad sanitaria competente (INAL (Instituto Nacional de Alimentos, dependiente del Ministerio de Salud y Ambiente)). INTI-Plásticos es el Laboratorio de Referencia de INAL, y está participando activamente en la evaluación de la aptitud sanitaria de estos artículos, con énfasis en los de origen importado. En el proceso de aprobación se evalúa y verifica la declaración jurada de la composición del material, realizada por el fabricante o importador; y se realizan ensayos de migración total y específica sobre muestras provistas por el mismo, teniéndose en cuenta también posibles cambios sensoriales producidos por el material plástico en los alimentos o sus simulantes.

La melamina es una sustancia de interés toxicológico, por lo que los artículos fabricados para contacto con alimentos que la utilicen en su formulación, además de otros requisitos, deben cumplir con el límite de migración específica (LME) de melamina (LME= 30 ppm (mg/Kg)), establecido en la Resolución GMC (Grupo Mercado Común)

24/04 del MERCOSUR <sup>[3]</sup>, coincidente con el fijado por la Legislación de la Unión Europea <sup>[4]</sup>.

El simulante de alimentos acuosos ácidos (solución de ácido acético al 3 % m/v en agua destilada), y las altas temperaturas, favorecen una mayor migración de melamina que otras condiciones experimentales <sup>[5]</sup>.

El objetivo del presente trabajo fue determinar la migración específica de melamina de muestras disponibles en el mercado, compradas en distintos comercios, y evaluar el deterioro de la superficie de los artículos debido al uso de los mismos, utilizando simulante acuoso ácido y condiciones de uso repetido, equivalentes a las de la utilización usual en los hogares.

### Metodología / Descripción Experimental

#### Reactivos

Todos los reactivos utilizados fueron de calidad analítica, salvo metanol y agua de calidad HPLC.

2,4,6-triamino-1,3,5-triazina (melamina) marca Riedel-de Haen 60340, pureza 99%.

#### Muestras

Se compraron muestras (M) de vajilla y utensilios de melamina en distintos comercios de Buenos Aires y se identificaron, según se detalla en la tabla N° 1.

Tabla N° 1. Identificación de las muestras.

MUESTRA	IDENTIFICACION
AZUCARERA	A
CACEROLA	B
TENEDOR (con motivos infantiles impresos)	C
TAZA	E
PLATO HONDO (con motivos infantiles impresos)	D
PLATO HONDO RAYADO (con motivos infantiles impresos)	F

La muestra F, es la muestra D a la cual luego de los tres contactos de migración, se le hicieron 8 rayas con un cuchillo, para simular el uso real (raspado o "scraping") [1], [6].

#### Selección del simulante de alimentos

Para la migración específica de melamina se ha utilizado una solución de ácido acético al 3 % m/v en agua destilada como simulante de alimentos acuosos ácidos (simulante B) [5], [7]; dado que es el simulante de mayor poder extractivo.

#### Selección de las condiciones de contacto del ensayo de migración específica

Las condiciones de tiempo y temperatura de contacto, se seleccionaron según lo establecido en la correspondiente Resolución GMC del MERCOSUR, de acuerdo al uso previsto para cada muestra:

—para las muestras B, C, D, E, y F fueron de 2 hs a 80°C, condición equivalente a contacto breve a temperatura menor o igual a 80°C;

—para la muestra A, fueron de 10 días a 40 °C, condición equivalente a contacto prolongado a temperatura ambiente<sup>[2]</sup>.

En todos los casos se seleccionó la condición de uso repetido, para lo cual se sometió cada muestra a 3 contactos sucesivos; para el 2° y 3° contacto se utiliza la misma muestra que para el 1°, pero con nuevo simulante. Por otro lado, cada ensayo se llevó a cabo por triplicado y luego de cada contacto, se cuantificó la migración específica de melamina. Los ensayos se hicieron por llenado total del artículo con el simulante, salvo en el caso de la muestra C (tenedor) en que se realizó la

inmersión total del objeto en el simulante contenido en un vaso de precipitado.

#### Cuantificación de melamina

La cuantificación se realizó por HPLC, SHIMADZU Sistema L6A, con un detector de UV – Visible con arreglo de diodos, Shimadzu SPD-6AV, columna de fase reversa C18 Merck, a 230 nm<sup>[8]</sup>, fase móvil metanol: ácido ortofosfórico en agua pH 3 y un flujo de 1 ml/min. Limite de cuantificación 0,5 ppm (mg/Kg). El coeficiente de correlación de la recta de calibración fue R= 0,99986.

#### Resultados

Se evaluó la migración específica de melamina en 5 muestras de primer uso, en simulante acuoso ácido, en condiciones de uso repetido. Los resultados se detallan en la tabla N° 2.

Tabla N° 2. Resultados de la migración específica (ME) de melamina para cada una de las muestras (M).

M	ME de melamina (ppm) 1° contacto		ME de melamina (ppm) 2° contacto		ME de melamina (ppm) 3° contacto	
	(ME)	( $\overline{ME}$ )	(ME)	( $\overline{ME}$ )	(ME)	( $\overline{ME}$ )
A-1	< 0,5		< 0,5		< 0,5	
A-2	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
A-3	< 0,5		< 0,5		< 0,5	
B-1	< 0,5		< 0,5		< 0,5	
B-2	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
B-3	< 0,5		< 0,5		< 0,5	
C-1	6,7	<b>7,2</b>	4,9	<b>4,8</b>	5,4	<b>4,7</b>
C-2	9,5	±	4,4	±	3,3	±
C-3	5,4	<b>4,3</b>	5,1	<b>1,9</b>	5,4	<b>3,2</b>
D-1	8,4	<b>8,7</b>	3,5	<b>3,5</b>	2,6	<b>2,7</b>
D-2	9,2	±	3,6	±	2,6	±
D-3	8,4	<b>0,6</b>	3,5	<b>0,3</b>	3,0	<b>0,4</b>
E-1	< 0,5		< 0,5		< 0,5	
E-2	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
E-3	0,5		< 0,5		< 0,5	

Nota: Condiciones de contacto. Muestra A: 10 días a 40°C; muestras B, C, D y E: 2 hs. a 80°C.

Para el cálculo de la ME de melamina en el caso del tenedor (C), se consideró el área de contacto del mismo (sólo la parte superior) con 5 g de alimento, es decir una relación área de superficie

de contacto/volumen de alimento de  $(S/V) = 26,8 \text{ dm}^2/\text{kg}$ .

Luego se sometió la muestra que presentó mayor migración (muestra D) a rayaduras para simular el desgaste por el uso (muestra F). Los resultados se detallan en la tabla N° 3.

Tabla N° 3. Resultados de la migración específica (ME) de melamina, para la muestra F.

M	ME de melamina (ppm) 1º contacto		ME de melamina (ppm) 2º contacto		ME de melamina (ppm) 3º contacto	
	(ME)	( $\overline{ME}$ )	(ME)	( $\overline{ME}$ )	(ME)	( $\overline{ME}$ )
	F-1	2,0	<b>1,9</b>	2,8	<b>2,4</b>	3,8
F-2	1,9	±	1,8	±	2,1	±
F-3	1,7	<b>0,4</b>	2,5	<b>0,8</b>	3,6	<b>1,6</b>

En la taza (E) y en la cacerola (B) se observó ataque de la superficie una vez finalizados los ensayos. En la azucarera (A) este fenómeno se observó con menor intensidad y las muestras que originalmente eran más brillosas (el tenedor (C) y el plato hondo (D y F)), mantuvieron su acabado superficial (ver figuras 1, 2 y 3).



Fig. 1: taza sin uso (E) (a la izquierda) y luego del ensayo de migración con uso repetido (a la derecha).



Fig. 2: cacerola sin uso (B) (a la izquierda) y luego del ensayo de migración con uso repetido (a la derecha).



Fig. 3: plato hondo sin uso (D) (a la izquierda) y luego del ensayo de migración con uso repetido (a la derecha).

## Conclusiones

En este trabajo se estudió la migración de melamina de diferentes muestras en las condiciones de tiempo y temperatura estipuladas por la Resolución GMC del MERCOSUR<sup>[2]</sup> equivalentes a las condiciones reales de uso en el simulante de alimentos más extractivo.

Según lo establecido por la Resoluciones GMC N° 24/04 del MERCOSUR y la Unión Europea (Directiva 2002/72/EC y actualizaciones), el límite de migración específica de melamina, es de 30 mg/kg (ppm).

Comparando los resultados de las muestras vírgenes ensayadas, se observa que si bien en el tenedor (C) y en el plato hondo (D) se verifica la presencia de melamina en el simulante, los resultados obtenidos son inferiores al valor máximo permitido. Estos resultados concuerdan con lo hallado por Lund y Petersen<sup>[9]</sup>; siendo mayor en el primer contacto y disminuyendo y/o tendiendo a un valor constante en el segundo y tercer contacto.

Las muestras restantes presentan valores por debajo del límite de cuantificación.

El plato hondo (D) sometido a los tres ensayos sucesivos de migración, y luego a rayaduras para simular un uso real (F), presenta una menor migración que (D) en el primer contacto luego del rayado. Pero en el 2º y 3º contacto, la migración aumenta debido a que las rayaduras provocan una mayor exposición de la resina permitiendo una mayor liberación del monómero. En concordancia con lo expuesto por Lund y Petersen<sup>[10]</sup>, la principal contribución de la migración en los primeros contactos es debido a la difusión del monómero residual a través del polímero íntegro del artículo nuevo, pero el uso genera deterioro del material por degradación (reversión de la policondensación por hidrólisis) y con una mayor área de superficie de exposición (generada por ejemplo por rayaduras), en los sucesivos contactos, aumenta la migración. Del mismo modo, el uso de los artículos a altas temperaturas favorece una mayor degradación, y

---

consecuentemente, un aumento de la migración de melamina.

El ataque superficial que han sufrido la mayoría de las muestras, permite verificar que el deterioro se favorece por el uso repetido con alimentos ácidos a altas temperaturas, coincidiendo con lo demostrado por Bradley et al.<sup>[5]</sup> que han observado el mismo desgaste físico contactando vajilla con jugos de frutas.

Se debería ensayar un mayor número de muestras para confirmar la tendencia observada en la muestra sometida a desgaste.

Desde el punto de vista sanitario, los valores obtenidos para la migración específica de melamina cumplen la Legislación vigente. En la vajilla y utensilios, cuando presentan signos de deterioro, se observa un aumento en la migración de melamina. Dado que estos artículos se utilizan mayoritariamente para elaboración de alimentos y su presentación a los niños, población de mayor riesgo toxicológico, se recomienda no utilizar los mismos cuando presentan signos de deterioro.

INTI-Plásticos ha propuesto a la Coordinación Nacional del MERCOSUR, legislar a nivel regional sobre los materiales, envases y utensilios de uso en el hogar en contacto con alimentos, con especial énfasis en su rotulación. En la misma, deberían establecerse claramente las instrucciones y condiciones de uso recomendadas por el fabricante para el artículo en cuestión. Se espera también, mediante la capacitación, un uso responsable de dichos artículos por parte del consumidor, siguiendo esas instrucciones.

## 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] Resolución MERCOSUR GMC N° 36/92 ENSAYOS DE MIGRACION TOTAL PARA ENVASES Y EQUIPAMIENTOS PLASTICOS EN CONTACTO CON ALIMENTOS
- [3] Resolución GMC N° 24/04 del MERCOSUR
- [4] Directiva 2002/72/EC y actualizaciones de la Unión Europea.
- [5] E. Bradley, V. Boughtflower, T. Smith, D. Speck, & L. Castle, "Survey of the migration of melamine and formaldehyde from melamine food contact articles available on the UK market", Food Additives and Contaminants, vol 22(6), pp 597-606, 2005.
- [6] L. L. Katan, A. D. Schwope y H. Ishiwata. "Real life and other special situations". En: "Migration from food contact materials", L. L. Katan, editor. Blackie Academic and Professional, Cambridge, UK, pp 251-276, 1996.
- [7] Resolución MERCOSUR GMC N° 30/92 ENVASES Y EQUIPAMIENTOS PLÁSTICOS EN CONTACTO CON ALIMENTOS: CLASIFICACIÓN DE ALIMENTOS Y SIMULADORES.
- [8] A. Ariosti, A. Fernández, G. Fernández, M. R. Fernández, G. Munizza y P. Picco "Desarrollo de la metodología para la determinación de la migración específica de melamina y formaldehído en envases y materiales en contacto con alimentos". INTI-5º Jornadas de Desarrollo e Innovación, 2004.
- [9] K. Lund, J. Petersen, "Migration from kitchen- and tableware made of melamine plastic. Implementation of two CEN methods of analysis. Migration measurements of melamine and formaldehyde" FødevareRapport 2002: 17, ISBN: 87-91189-51-9. ISSN: 1399-0829 (in Danish), 2002.
- [10] K. Lund, J. Petersen, "Migration of formaldehyde and melamine monomers from kitchen- and tableware made of melamine plastic" Food Additives and Contaminants, vol 23(9), pp 948-855, 2006.

Para mayor información contactarse con Lic. Gabriela Fernandez – [gpfernan@inti.gov.ar](mailto:gpfernan@inti.gov.ar)