

SPETTROSCOPIA RAMAN E FT-IR: APPLICAZIONE A MELAWARE

Menotta* S., Abbaleo S., Mannoni ** V., Padula** G., Giamberardini S.**, Milana**M.R.



Istituto Zooprofilattico Sperimentale Lombardia Emilia Romagna - Reparto Chimico Alimenti Bologna
**ISS- Dipartimento Ambiente e Salute - Viale Regina Elena, 299 - 00161 Roma - Italy

INTRODUZIONE Con il termine *Melaware* (o Melamina) è indicata una famiglia di oggetti da tavola in plastica. Il nome deriva dal monomero di partenza la Melamina (MA) che, polimerizzando per condensazione-reticolazione con la Formaldeide (FA), forma la resina *Melamina-Formaldeide* (MA-FA). Gli oggetti si presentano attrattivi nei colori e nelle decorazioni sia per gli adulti sia per i bambini. Questi articoli sono destinati ad uso ripetuto e essendo beni di tipo durevole possono essere utilizzati per anni. In base a studi precedentemente pubblicati (Mannoni *et al.* 2017; Poovadorom *et al.* 2011) si è osservato che questi oggetti specialmente dopo uso ripetuto possono mostrare migrazione crescente dei monomeri, con possibilità di superamento dei limiti di migrazione tossicologicamente sicuri (Reg. UE/10/11). Si è inoltre osservato (Mannoni *et al.* 2017), in uno studio su 90 campioni che l'eccesso di migrazione e/o il tipo di monomero che migrava non sempre correlavano con la composizione dichiarata. Infatti, nello studio FT-IR effettuato a posteriori sui 90 campioni, dopo caratterizzazione delle bande tipiche per oggetti di MA-FA (Tab. 1), si è osservato che alcuni campioni presentavano una bassa intensità della banda melaminica ma alta migrazione di MA. In altri campioni si è osservato che, pur dichiarati di Melamina, non si osservavano le bande caratteristiche e non si riscontrava la sua migrazione. E' stato quindi confermato che sul mercato, sotto il nome generico "*Melaware*" o *Melamina* possono esistere materiali a contatto con alimenti almeno di tre tipi: a) oggetti prodotti con *Melamina-Formaldeide* a composizione tipica (MA-FA); b) oggetti prodotti con *Urea-Formaldeide*, e poi ricoperti da uno strato sottile di Melamina-Formaldeide (MUF) c) oggetti prodotti con *Urea-Formaldeide*, (UF) senza melamina. Frequentemente i prodotti tipo MUF e UF presentano scarsa resistenza meccanica e alti livelli di migrazione.

Scopo del presente lavoro è quindi la messa a punto e la verifica di un sistema di screening veloce per l'identificazione del tipo di materiale costituente gli oggetti di *Melaware* sul mercato, per ottimizzare metodi e risorse di laboratorio.

MATERIALI & METODI Campioni di *Melaware* sono stati sottoposti ad analisi mediante Spettroscopia FT-IR ATR e mediante Spettroscopia RAMAN.

FT-IR ATR: Spectrum One Perkin Elmer FTIR con accessorio ATR per campioni non trasparenti (650- 4000 nm, 16 scansioni). Trattamento del campione: Frammentazione Alcuni spettri ottenuti sono mostrati nelle Fig 1-2-3.

RAMAN: Raman Spectrometer SciAps Raman Pharma ID. Programma di acquisizione: NuSpec Version 3.1.023 Delta N. Nessun trattamento del campione. Alcuni spettri sono mostrati in Figg.4-5.

Lo spettro FT-IR mostra la banda di assorbimento tipica per la MA a 810 cm^{-1} (bending anello triazinico) considerata banda di riferimento per oggetti di MA-FA (Fig.1). L'anello triazinico rimane intatto nella polimerizzazione perciò questa banda a 810 cm^{-1} è un utile indicatore FT-IR della presenza di MA. Nella Fig. 2 lo spettro di un campione MUF dove la banda a 810 cm^{-1} è appena accennata. Nella Fig. 3 è riportato lo spettro di una resina UF dove la banda a 810 cm^{-1} è assente. A conferma degli spettri la determinazione analitica della migrazione di FA, MA e Urea che mostra per i campioni di MA-FA e MUF valori di migrazione di MA e FA mentre nei campioni di UF non si osserva migrazione di MA ma risultano valori di migrazione di FA e Urea altissimi.

Tabella 1 FT-IR vibrazioni tipiche per oggetti MA-FA (cm^{-1})

~ 810	Bending dell'anello triazinico	~1530	Vibrazione C=N dell'anello
~ 1388-1456	Bending del metilene C-H	~3190-3330	Stretching dell'ammina secondaria

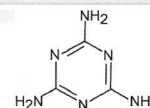


Fig.1 FTIR-ATR di Melamina tipica (MA-FA)

Migrazione di MA e FA

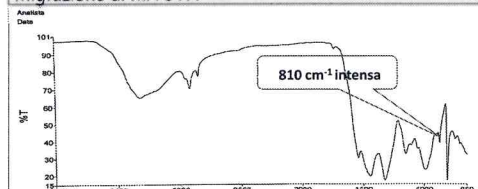


Fig.2 FTIR-ATR di Melamina atipica (MUF)

Alti valori di migrazione per FA e MA

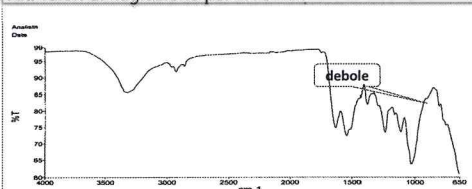
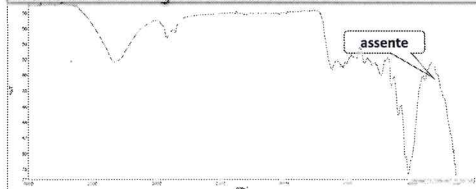


Fig.3 FTIR-ATR di Melamina atipica (UF)

Alti valori di FA migrata e assenza di MA



Lo spettro Raman del campione di MA di riferimento mostra un picco a 983 cm^{-1} tipico per il « breath ring mode» dell'anello triazinico della melamina. Perciò questa banda è un utile indicatore della presenza di melamina. Negli spettri si vede, dalla sovrapposizione fra il campione «atipico» e lo spettro di riferimento che il campione è di tipo Urea-Formaldeide, non presentando il picco della melamina né dal lato esterno né dal lato interno. A ulteriore conferma di ciò, tale campione analizzato via HPLC presentava Urea nel migrato.

Fig. 4 Spettri RAMAN di campione di *Melaware*.

Spettro del lato esterno del campione

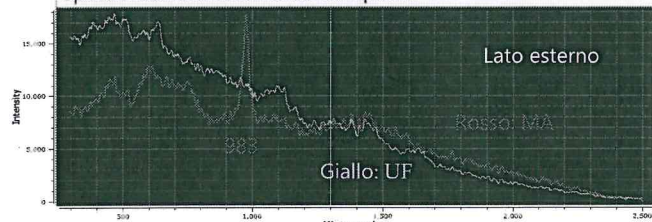
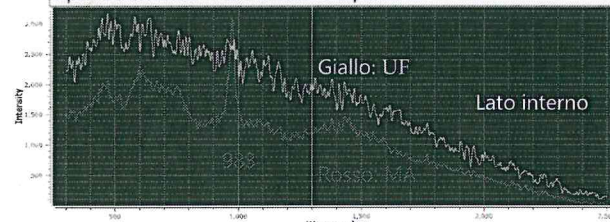


Fig. 5 Spettri RAMAN di campione di *Melaware*.

Spettro del lato interno del campione



RISULTATI E DISCUSSIONE I campioni di *Melaware* sono stati analizzati con entrambe le tecniche spettroscopiche, fornendo risultati equivalenti: i campioni che mostrano assenza del picco di melamina (810 cm^{-1} FT-IR, 983 cm^{-1} Raman) corrispondono in realtà a resina Urea-Formaldeide (UF). Dal confronto fra le tecniche appare che lo spettro FT-IR si presenta più ricco di bande. Ad esempio nello spettro FT IR di Fig. 3, oltre all'assenza della banda a 810 cm^{-1} è assente anche la banda a 1530 cm^{-1} (vibrazione C=N dell'anello) e quindi si avrebbe una doppia conferma della identità della resina. Lo spettro RAMAN si presenta meno ricco, ma molto più semplice da interpretare se si dispone di sostanze o spettri di riferimento.

Un vantaggio indubbio della RAMAN è la possibilità di effettuare analisi non distruttive utilizzando anche sonde orientabili e strumentazione portatile. Nel caso di analisi su oggetti di melamina si è effettuata con facilità l'analisi dei due lati (esterno e interno). Nel caso di analisi FT-IR ATR, la frantumazione necessaria avrebbe potuto invece danneggiare uno dei due lati, rendendo poco ripetibile il risultato. E' da sottolineare l'importanza di effettuare identificazioni veloci e affidabili, già in fase di campionamento o screening di laboratorio. Infatti in un campionamento a scopo di monitoraggio della migrazione di melamina, qualora fossero campionati o sottoposti a test articoli di Urea-Formaldeide (UF) questi darebbero sempre risultati conformi, non essendo presente la melamina nella loro composizione, e non sarebbero invece verificati i limiti relativi agli altri componenti.

CONCLUSIONI Le tecniche spettroscopiche FTIR-ATR e Raman si sono dimostrate utili e affidabili per caratterizzare la resina componente gli oggetti definiti *Melamina* o "*Melaware*".

Pur rimanendo l'analisi FT-IR ATR un indispensabile e prezioso alleato per attività di ricerca, una grande potenzialità della tecnica RAMAN è proprio la possibilità di effettuare screening veloci su campioni da prelevare, o da sottoporre a test mirati fornendo dati affidabili.

REFERENCES

- Hummel DO, Scholl F.K., 1968, *Infrared Analysis of Polymers, Resins and Additives An Atlas*. Vol.I. Plastics, Elastomers, Fibers and Resin, part 1: Text, Editore Wiley-Interscience.
- Hummel DO, Scholl F.K., 1969, *Infrared Analysis of Polymers, Resins and Additives An Atlas*. Vol.I. Plastics, Elastomers, Fibers and Resin, part 2: Spectra, Tables, Index, Editore Wiley-Interscience.
- Mannoni V., G. Padula, O. Panico, A. Maggio, C. Arena & MR Milana, 2017, *Migration of formaldehyde and melamine from melaware and other amino resin tableware in real life service*. Food additives & contaminants: part a, 2017 vol. 34, no. 1, 113-125
- Poovadorom N, Tangmongkolert P, Jinkarn T., Chonbenchob V., 2011, *Survey of counterfeit melamine tableware available on the market in Thailand, and its migration*, Food Additives & Contaminants: Part A, 28,2, 251-258