ไนโตรซามีนในถุงมือยางที่ใช้ในงานด้านอาหาร
Nitrosamines in rubber gloves used for food contact applications

5

อรวรรณ ปิ่นประยูร[1*] , อรสา อ่อนจันทร์[1], ภัณฑิลา ภูมิระเบียบ[1]
Orawan Pinprayoon[1*], Orasa Onjun[1], Pantila Bhumirabeab[1]

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของสารที่ใช้ในการสกัดต่อปริมาณไนโตรซามีนที่เคลื่อนย้ายออกมาจากถุงมือยางมาสัมผัสผู้สวมหรือปนเปื้อนลงในอาหารที่ถูกสัมผัส โดยการวิเคราะห์ไนโตรซามีน 12 ชนิด คือ NDMA, NDEA, NDPA, NDiBA, NDBA, NPIP, NPYR, NMOR, NEPhA, NMPhA, NDiNA, และ NDBzA ในถุงมือยางทางการแพทย์หรือถุงมือยางสำหรับงานบ้านทั่วไปทั้งที่ผลิตจากยางธรรมชาติหรือยางสังเคราะห์ไนไตร์ลเพื่อใช้ในงานด้านอาหาร โดยการสกัดด้วยสารละลายน้ำลายเทียม เหงื่อเทียม และสารตัวแทนอาหารที่มีสมบัติเป็นกรดและอัลกอฮอล์ โดยใช้เทคนิค GC-TEA ผลการศึกษาพบว่าเมื่อใช้สารสกัดต่างชนิดกันปริมาณไนโตรซามีนที่เคลื่อนย้ายออกจากถุงมือมีปริมาณต่างกัน ซึ่งส่งผลถึงการพิจารณาว่าถุงมือยางมีปริมาณไนโตซามีนเป็นไปตามเกณฑ์กำหนดด้านความปลอดภัยของสหภาพยุโรปหรือไม่ และเมื่อสกัดถุงมือในสภาวะจำลองที่คาดว่าไนโตรซามีนจะเคลื่อนย้ายออกมาได้มากที่สุดพบว่ามีความเสี่ยงต่อการปนเปื้อนของไนโตรซามีนลงในอาหาร ในขณะที่ผู้สวมถุงมือก็มีโอกาสได้รับไนโตรซามีนเข้าสู่ร่างกายในปริมาณที่อาจเป็นอันตราย ดังนั้นการใช้ถุงมือยางในงานด้านอาหารควรเลือกใช้ถุงมือชนิดที่ได้รับการทดสอบคุณภาพว่าปลอดภัยสำหรับใช้งานด้านอาหารแล้วเท่านั้น

Abstract

Rubber gloves are used daily in various applications including for food handling purposes. In order to assess possible exposure of the wearers to N-nitrosamines as well as possible release of N-nitrosamines to foods being contacted to these gloves, effects of extraction media are investigated. Artificial saliva, artificial sweats, and some food simulants are used for the extractions and twelve N-nitrosamines including NDMA, NDEA, NDPA, NDiBA, NDBA, NPIP, NPYR, NMOR, NEPhA, NMPhA, NDiNA, and NDBzA are analysed using GC-TEA. By using different extraction media, the levels of the released N-nitrosamines and N-nitrosatable substances are different leading to the differences in the judgement for the EU Directive compliance. By comparing with data of daily intake of N-nitrosamines from foods, the intake of N-nitrosamines migrated from gloves used for food handling under the most unfavourable circumstances could lead to an exceeding of dietary intake. It is suggested that only rubber gloves certified for selected purpose should be used for food contact application.

คำสำคัญ: ไนโตรซามีน ถุงมือยาง ยางสัมผัสอาหาร
Keywords: Nitrosamine, Rubber glove, Food contact rubber

[1]กรมวิทยาศาสตร์บริการ
[*]Corresponding author e-mail address: porawan@dss.go.th

1. บทนำ (Introduction)

ประเทศไทยเป็นแหล่งผลิตยางธรรมชาติและผลิตภัณฑ์ยางธรรมชาติที่สำคัญ มีผลิตภัณฑ์ยางทั้งที่ส่งออกไปจำหน่ายต่างประเทศและเพื่อบริโภคภายในประเทศหลายชนิด เช่น ถุงมือยาง ถุงยางอนามัย จุกนมยาง และของเล่นจากยางธรรมชาติ เป็นต้น ซึ่งกระบวนการผลิตในขั้นตอนการทำให้ยางคงรูป มีการใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ที่เป็นสารประกอบที่มีหมู่เอมีนทุติยภูมิอยู่ในโครงสร้าง เช่น ซัลฟีนาไมด์ ไดไทโอคาร์บาเมต และไทยูแรม เป็นต้น สารเหล่านี้สามารถทำให้เกิดสารไนโตรซามีนปนเปื้อนในผลิตภัณฑ์ยางได้ ซึ่งไนโตรซามีนถูกจัดเป็นสารก่อมะเร็ง (Carcinogen) โดย International Agency for Research on Cancer (IARC) [1-3] ในปัจจุบันนอกจากผลิตภัณฑ์จะต้องมีสมบัติทางกายภาพเป็นไปตามที่มาตรฐานกำหนดแล้ว ผู้บริโภคยังให้ความสำคัญเรื่องความปลอดภัยในการใช้งาน รวมถึงสารปนเปื้อนที่อาจเป็นอันตรายด้วย หลายประเทศโดยเฉพาะสหภาพยุโรปได้มีการออกกฎระเบียบ เพื่อเป็นการป้องกันอันตรายจากการปลดปล่อยไนโตรซามีนจากผลิตภัณฑ์ยางสู่ผู้บริโภค โดยได้กำหนดระดับของสารไนโตรซามีนไม่ให้เกิน 0.01 mg ต่อยาง 1 kg และสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนได้ไม่ให้เกิน 0.1 mg ต่อยาง 1 kg โดยต้องวิเคราะห์ตามมาตรฐานที่กำหนด [4] เช่น EN 12868:2017 Child use and care articles - Methods for determining the release of N-nitrosamine and N-nitrosatable substances from elastomer or rubber teats and soothers [5], ISO 29941: 2010 Condoms- Determination of nitrosamines migrating from natural rubber latex condoms [6] และ EN 71-12 :2013 Safety of toys Part 12 : N-nitrosamines and N-nitrosatable substances [7]

มาตรฐานวิธีวิเคราะห์ไนโตรซามีนในผลิตภัณฑ์ยางที่ใช้ในปัจจุบันยังไม่ครอบคลุมผลิตภัณฑ์ยางที่สัมผัสอาหาร เช่น EN 12868 เป็นมาตรฐานวิธีวิเคราะห์ไนโตรซามีนสำหรับผลิตภัณฑ์จุกนมยาง ในขั้นตอนการสกัดจะใช้น้ำลายเทียมเป็นตัวสกัดไนโตรซามีนที่อุณหภูมิ 40 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ส่วน EN 71-12 เป็นมาตรฐานวิธีวิเคราะห์ไนโตรซามีนสำหรับผลิตภัณฑ์ของเล่น ใช้น้ำลายเทียมเป็นตัวทำละลายเช่นเดียวกันที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทั้งสองผลิตภัณฑ์นี้มีลักษณะการใช้งานที่ต้องนำเข้าปาก การสกัดด้วยน้ำลายเทียมและเวลาที่ใช้สกัดจึงน่าจะเหมาะสมกับผลิตภัณฑ์ อย่างไรก็ตาม ผลิตภัณฑ์ยางอื่น ๆ มีการใช้งานหลากหลาย เช่น ถุงมือยางทางการแพทย์ ถุงมือยางที่ใช้งานด้านอาหาร ยางรัดของที่สัมผัสอาหาร ปะเก็นยาง สายพานลำเลียง การวิเคราะห์ปริมาณไนโตรซามีนจึงควรปรับให้เหมาะสมกับการใช้งานของแต่ละผลิตภัณฑ์

การวิจัยนี้ศึกษาผลของสารละลายที่ใช้สกัดกับปริมาณไนโตรซามีนที่เคลื่อนที่ออกมาได้จากถุงมือยางที่ใช้ในงานด้านอาหารด้วยสารตัวแทนอาหาร (Food simulant) เช่น อัลกอฮอล์ และ กรดอะซิติก รวมทั้งการสกัดด้วยเหงื่อเทียมทั้งเหงื่อชนิดที่เป็นกรดและเหงื่อที่เป็นด่างเพื่อประเมินความเสี่ยงต่อการได้รับไนโตรซามีนจากการนำถุงมือยางทางการแพทย์และถุงมือยางที่ใช้ในงานบ้านมาใช้ในงานด้านอาหาร

2. วิธีการวิจัย (Experimental methods)

2.1 ถุงมือตัวอย่าง สารเคมี และอุปกรณ์

2.1.1 ถุงมือตัวอย่าง

ถุงมือยางจำนวน 4 ตัวอย่าง ประกอบด้วย ถุงมือยางสำหรับตรวจโรค (Rubber examination glove) ชนิดไม่มีแป้ง (Powder-free) ทำจากยางธรรมชาติ จำนวน 1 ตัวอย่าง (NR1) ถุงมือชนิดหนาแบบผิวด้านในไม่บุเส้นใย (Non-flock lining) ใช้สำหรับงานบ้านทั่วไป จำนวน 1 ตัวอย่าง (NR2) และถุงมือยางสำหรับตรวจโรคทำจากยางสังเคราะห์ไนไตร์ล จำนวน 2 ตัวอย่าง (NT1 และ NT2) รายละเอียดและรหัสตัวอย่างดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 รายละเอียดและรหัสตัวอย่างถุงมือยาง

ตัวอย่างที่	รหัสตัวอย่าง	ชนิด/วัสดุ	น้ำหนักเฉลี่ยถุงมือต่อข้าง (g)
1	NR1	ถุงมือยางสำหรับตรวจโรค/ยางธรรมชาติ	5.1
2	NR2	ถุงมือยางสำหรับใช้ในงานบ้าน/ยางธรรมชาติ	36.4
3	NT1	ถุงมือยางสำหรับตรวจโรค/ยางสังเคราะห์ไนไตร์ล	4.8
4	NT2	ถุงมือยางสำหรับตรวจโรค/ยางสังเคราะห์ไนไตร์ล	2.8

2.1.2 สารมาตรฐานไนโตรซามีน (N-nitrosamine standards)

สารมาตรฐาน เอ็น-ไนโตรซามีน 12 ชนิด ได้แก่ N-nitrosodimethylamine (NDMA, CAS No. 62-75-9), N-Nitrosodiethylamine (NDEA, CAS No. 55-18-5), N-Nitrosodipropylamine (NDPA, CAS No. 621-64-7), N-Nitrosodiisobutylamine (NDiBA, CAS No. 997-95-5), N-Nitrosodibutylamine (NDBA, CAS No. 924-16-3), N-Nitrosopiperidine (NPIP, CAS No. 100-75-4), N-Nitrosopyrrolidine (NPYR, CAS No. 930-55-2), N-Nitrosomorpholine (NMOR, CAS No. 59-89-2), N-nitroso N-ethyl N-phenylamine (NEPhA, CAS No. 612-64-6), N-nitroso N-methyl N-phenylamine (NMPhA, CAS No. 614-00-6), N-nitoso-N,N-di(3,5,5-trimethylhexyl)amine (NDiNA, CAS No. 1207995-62-7) และ N-Nitrosodibenzylamine (NDBzA, CAS No. 533-53-8) ใช้เป็นสารตั้งต้นเพื่อสร้างกราฟของสารละลายมาตรฐาน โดยเตรียมเป็นสารละลายมาตรฐานผสม (Mixed nitrosamine standard solution) ในเอธานอลความเข้มข้นช่วง 2 ng/ml ถึง 500 ng/ml และใช้N-Nitrosodiisopropylamine (NDiPA, CAS No. 601-77-4) เป็นสารมาตรฐานภายใน (Internal standard) โดยกำหนดมีความเข้มข้นของ NDiPA เท่ากับ 100 ng/ml ในสารละลายมาตรฐานผสม

2.1.3 สารละลายที่ใช้สกัดไนโตรซามีน (Extraction media)

สารที่ใช้สกัดไนโตรซามีนจากตัวอย่างถุงมือ คือ (1) สารละลายน้ำลายเทียม (Artificial saliva) เตรียมโดยใช้วิธีตามมาตรฐาน EN 12868:2017 [5] (2) สารละลายเหงื่อเทียม (Artificial sweats) ทั้งชนิดเหงื่อกรดและเหงื่อด่าง เตรียมโดยใช้วิธีตามมาตรฐาน ISO 105-E04:2013 [8] (3) สารละลายเอธานอลความเข้มข้นร้อยละ 10 และ (4) สารละลายกรดอะซิติกความเข้มข้นร้อยละ 3

2.1.4 ชุดกรอง Solid phase extraction (SPE Cartridge)

ชุดกรองสำเร็จรูปแบบใช้ครั้งเดียว คือ HyperSep SLE pH 9 และ HyperSep SLE pH 7 จาก Thermo-Scientific ใช้สำหรับทำความสะอาดสารที่สกัดได้จากถุงมือยางก่อนการฉีดเข้าเครื่อง GC-TEA

2.2 การสกัดไนโตรซามีนจากถุงมือยาง

ตัดชิ้นถุงมือยางบริเวณฝ่ามือและหลังมือเป็นชิ้นเล็ก ๆ ขนาดประมาณ 2 cm x 2 cm ใช้ชิ้นทดสอบนี้ 5 g จำนวนตัวอย่างละ 2 ชุด (Duplicate) แล้วนำไปสกัดด้วยสารละลายต่าง ๆ (2.1.3) เป็นเวลา 4 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 40 °C ตามวิธีใน EN 12868:2017 ยกเว้นขั้นตอนการต้มก่อนการสกัด เมื่อครบเวลาให้นำสารที่สกัดได้มาทำความสะอาดโดยการกรองผ่านชุดกรอง SPE แล้วทำให้สารสกัดเข้มข้นขึ้นโดยการระเหยบนอ่างควบคุมอุณหภูมิจนเหลือปริมาตรประมาณ 5 ml จากนั้นฉีดกลั้วผนังภาชนะใส่สารสกัดด้วยเอธานอลเข้มข้นปริมาตร 1 ml แล้วทำให้เข้มข้นขึ้นอีกด้วยการเป่าพ่นผิวหน้าสารสกัดด้วยแก๊สไนโตรเจนจนเหลือปริมาตรสุดท้ายของสาร 1 ml ก่อนถ่ายใส่ขวดแก้ว (GC vial) สำหรับฉีดเข้าเครื่อง GC

2.3 การวิเคราะห์สารไนโตรซามีน

วิเคราะห์ปริมาณไนโตรซามีนและสารที่เปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนได้ 12 ชนิด ที่ได้ในสารที่สกัดได้จากถุงมือยาง (2.2) ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีต่อพ่วงด้วยเครื่องตรวจวัดพลังงานความร้อน (Gas Chromatography-Thermal Energy Analyser, GC-TEA) หน่วย ไมโครกรัมต่อน้ำหนักตัวอย่าง 1 กิโลกรัม (µg/kg) และตรวจซ้ำเชิงคุณภาพด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีต่อพ่วงด้วยเครื่องตรวจวัดมวล (Gas Chromatography-Mass Spectroscopy, GC-MS/MS)

GC-TEA ที่ใช้คือ Gas Chromatography ยี่ห้อ Thermo-Scientific รุ่น Trace 1300 ต่อพ่วงกับ TEA ยี่ห้อ Ellutia รุ่น 800 ใช้คอลัมม์ชนิด TR-FFAP เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.32 µm ความยาว 30 m ความหนาของฟิลม์เคลือบ 0.25 µm ส่วน GC-MS/MS ที่ใช้คือ Gas Chromatography ยี่ห้อ Thermo-Scientific รุ่น Trace 1300 ต่อพ่วงกับ Thermo-Scientific TSQ 8000 Evo Triple Quadrupole Mass Spectrometer ใช้คอลัมม์ชนิด TG-WAXMS เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.32 µm ความยาว 30 m ความหนาของฟิลม์เคลือบ 0.5 µm

2.4 การรายงานผล

การรายงานปริมาณไนโตรซามีนและสารที่เปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนได้ใช้วิธีคำนวณตามวิธีในมาตรฐาน EN 12868:2017 Annex C เป็นการรายงานค่าเฉลี่ยจากการทำซ้ำ (2.2) โดยการพิจารณาผลต่างของการทำซ้ำว่ามีค่าน้อยกว่า repeatability limit (r) ของการทดสอบหรือไม่ หากผลต่างมีค่าน้อยกว่าค่า (r) จึงจะรายงานค่าเฉลี่ยนั้น แต่หากผลต่างมีค่ามากกว่าค่า (r) ต้องทำการทดสอบชุดนั้นใหม่

3. ผลและวิจารณ์ (Results and discussion)

3.1 ปริมาณไนโตรซามีนและสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนได้จากถุงมือยาง

ผลของปริมาณสารเอ็น-ไนโตรซามีนและสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนได้ที่เคลื่อนย้ายจากถุงมือยางออกมาในสารละลายต่าง ๆ เมื่อถูกสกัดที่อุณหภูมิ 40 ^{O}C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง วิเคราะห์ด้วย GC-TEA แสดงดังตารางที่ 2 จากตารางที่ 2 พบว่า มี NDBA และสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็น NDBA ในทุกตัวอย่างถุงมือยางในปริมาณที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับชนิดของสารละลายที่ใช้สกัด พบ NDMA และ NDEA ในสารละลายเหงื่อเทียมชนิดด่างที่ได้จากการสกัดตัวอย่างถุงมือ NT1 และ NR1 นอกจากนี้ยังพบ NMOR ในสารละลายน้ำลายเทียมที่ได้จากการสกัดตัวอย่างถุงมือ NT2 และไม่พบว่ามีเอ็น-ไนโตรซามีนชนิดอื่น ๆ ที่เป็นเป้าหมายในการวิเคราะห์ คือ NDPA, NDiBA, NPIP, NPYR, NEPhA, NMPhA, NDiNA และ NDBzA ในสารละลายที่สกัดจากถุงมือยางทั้ง 4 ตัวอย่าง

ตารางที่ 2 ปริมาณสารเอ็น-ไนโตรซามีนและสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนได้ที่เคลื่อนย้ายจากถุงมือยางออกมาในสารละลายต่าง ๆ เมื่อถูกสกัดที่อุณหภูมิ 40 ^{O}C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

Sample	N-nitrosamine Amount released, μg/kg	Extraction medium				
		Saliva[1]	Alk- sweat[2]	Ac-sweat[3]	10% Ethanol	3% Acetic acid
NT1	Total N-nitrosamines	2.3	11.2	325	2.8	3.8
	- NDBA	2.3	11.2	7.4	2.8	3.8
	- NDMA	ตรวจไม่พบ	ตรวจไม่พบ	4.0	ตรวจไม่พบ	ตรวจไม่พบ
	- NDEA	ตรวจไม่พบ	ตรวจไม่พบ	314	ตรวจไม่พบ	ตรวจไม่พบ
	Total N-nitrosatable substances	13.6	1.0	12.6	3.4	0.4
	- NDBA	13.6	1.0	12.6	3.4	0.4
NT2	Total N-nitrosamines	12.3	16.8	12.7	9.2	6.1
	- NDBA	5.1	16.8	12.7	9.2	6.1
	- NMOR	7.2	ตรวจไม่พบ	ตรวจไม่พบ	ตรวจไม่พบ	ตรวจไม่พบ
	Total N-nitrosatable substances	59.0	1.6	77.4	2.4	0.3
	- NDBA	59.0	1.6	77.4	2.4	0.3

Sample	N-nitrosamine Amount released, µg/kg	Extraction medium				
		Saliva[1]	Alk- sweat2	Ac-sweat3	10% Ethanol	3% Acetic acid
NR1	Total N-nitrosamines	20.7	41.0	266	40.9	24.3
	- NDBA	20.7	41.0	30.1	40.9	24.3
	- NDMA	ตรวจไม่พบ	ตรวจไม่พบ	9.3	ตรวจไม่พบ	ตรวจไม่พบ
	- NDEA	ตรวจไม่พบ	ตรวจไม่พบ	227	ตรวจไม่พบ	ตรวจไม่พบ
	Total N-nitrosatable substances	3697	52.2	164	55.9	0
	- NDBA	3697	52.2	164	55.9	ตรวจไม่พบ
NR2	Total N-nitrosamines	11.2	21.6	25.3	40.8	11.3
	- NDBA	11.2	21.6	25.3	40.8	11.3
	Total N-nitrosatable substances	25.0	0	5.7	0	2.6
	- NDBA	25.0	ตรวจไม่พบ	5.7	ตรวจไม่พบ	2.6

[1] น้ำลายเทียม, [2] เหงื่อเทียมชนิดด่าง, [3] เหงื่อเทียมชนิดกรด

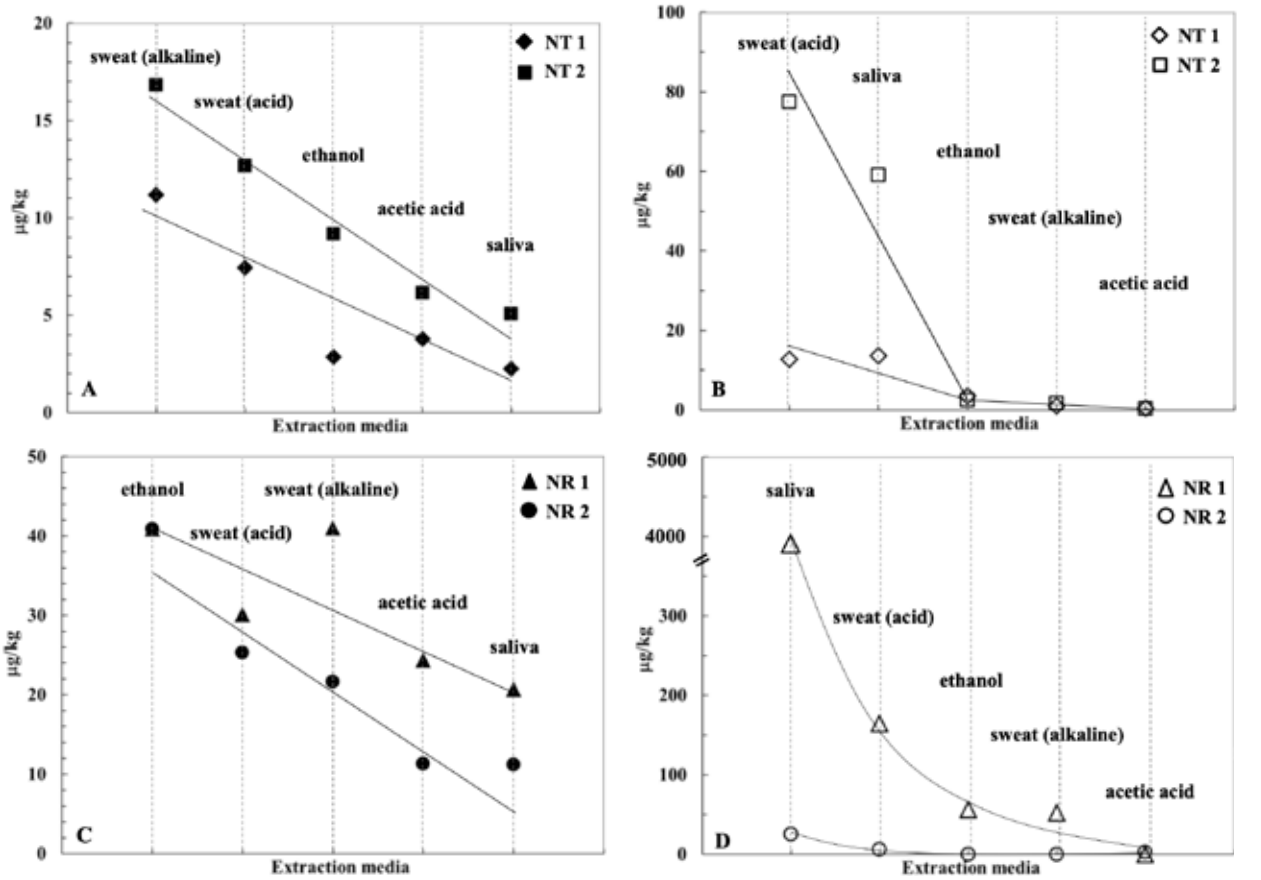
จากผลการวิเคราะห์จึงเป็นไปได้ว่าไนโตรซามีนที่ตรวจพบคือ NDBA, NDEA, NDMA และ NMOR อาจมีแหล่งที่มาจากปฏิกิริยาระหว่าง Nitrosating agents กับเอมีนทุติยภูมิ (Secondary amines) ระหว่างกระบวนการวัลคาไนซ์เซชันในกระบวนการผลิตถุงมือยาง ตัวอย่างสารกระตุ้นสารเร่งที่เป็นแหล่งของเอมีนทุติยภูมิแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 สารกระตุ้นสารเร่งที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมผลิตถุงมือยางกับชนิดของเอ็น-ไนโตรซามีนที่เกิดขึ้น

Accelerator	Secondary amine	N-nitrosamine
TMTD, TMTM, ZDMC	Dimethylamine	NDMA
ZDEC, TETD	Diethylamine	NDEA
ZDBC	Dibutylamine	NDBA
MBS	Morpholine	NMOR

3.2 ผลของสารละลายที่ใช้สกัดต่อการปลดปล่อยไนโตรซามีนออกจากถุงมือ

ทำการวิเคราะห์ผลของสารละลายที่ใช้สกัดต่อการปลดปล่อยไนโตรซามีนออกจากถุงมือจากปริมาณ NDBA และสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็น NDBA ได้ พบว่าที่อุณหภูมิการสกัด 40 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พลังหรือความสามารถในการปลดปล่อยไนโตรซามีนออกจากถุงมือยางเป็นไปตามแนวโน้มในรูปที่ 1 กล่าวคือ สำหรับถุงมือยางสังเคราะห์ไนไตรล์ (รูปที่ 1-A) สารสกัดที่มีความสามารถในการปลดปล่อย NDBA ออกมามากที่สุดคือ เหงื่อเทียมชนิดด่าง รองลงมาคือ เหงื่อเทียมชนิดกรด เอธานอล กรดอะซิติก และ น้ำลายเทียม ตามลำดับ ในขณะที่ความสามารถในการปลดปล่อยสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็น NDBA ได้ (รูปที่ 1-B) คือ เหงื่อเทียมชนิดกรด น้ำลายเทียม เอธานอล เหงื่อเทียมชนิดด่าง และ กรดอะซิติก ตามลำดับ



รูปที่ 1 ปริมาณ NDBA และสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็น NDBA ได้จากการสกัดด้วยสารละลายชนิดต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 40 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง (A) NDBA และ (B) สารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็น NDBA ได้จากถุงมือยางสังเคราะห์ไนไตร์ล ; (C) NDBA และ (D) สารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็น NDBA ได้จากถุงมือยางธรรมชาติ

สำหรับถุงมือยางธรรมชาติ (รูปที่ 1-A) สารสกัดที่มีความสามารถในการปลดปล่อย NDBA ออกมามากที่สุดคือ เอธานอล เหงื่อเทียม ชนิดกรด เหงื่อเทียมชนิดด่าง กรดอะซิติก และ น้ำลายเทียม ตามลำดับ ในขณะที่ความสามารถในการปลดปล่อยสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็น NDBA ได้ (รูปที่ 1-B) คือ น้ำลายเทียม เหงื่อเทียมชนิดกรด เอธานอล เหงื่อเทียมชนิดด่าง และ กรดอะซิติก ตามลำดับ

3.3 ปริมาณไนโตรซามีนกับความเป็นไปตามเกณฑ์กำหนด

ปัจจุบันมีข้อกำหนดบังคับทางกฎหมายฉบับเดียวที่จำกัดปริมาณไนโตรซามีนในผลิตภัณฑ์ยาง นั่นคือ เกณฑ์กำหนดของสหภาพยุโรปเลขที่ 93/11/EEC (EU Directive 93/11/EEC) [4] ซึ่งกำหนดว่าในจุกนมยางและจุกกัดเล่นสำหรับเด็ก (Baby teats and baby soothers) ต้องพบเอ็น-ไนโตรซามีนได้ไม่เกิน 0.01 mg ต่อน้ำหนักยาง 1 kg (หรือ 10 µg/kg) และไม่พบสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนได้เกิน 0.1 mg ต่อน้ำหนักยาง 1 kg (หรือ 100 µg/kg) ในขณะที่ความกังวลต่อปริมาณไนโตรซามีนในผลิตภัณฑ์ยางเพิ่มขึ้นประกอบกับข้อกำหนดทางการค้าที่เข้มงวด เกณฑ์กำหนดนี้จึงถูกนำไปใช้กับผลิตภัณฑ์ยางอื่น ๆ ด้วย โดยได้อ้างอิงการทดสอบตามมาตรฐาน EN 12868 ทั้งนี้สภาวะการทดสอบอาจเปลี่ยนได้เพื่อให้สอดคล้องกับการใช้งานผลิตภัณฑ์นั้น ๆ เช่น ปริมาณไนโตรซามีนในลูกโป่ง ยอมรับผลการทดสอบที่ใช้วิธีตามมาตรฐาน EN 12868 ซึ่งสกัดตัวอย่างด้วยน้ำลายเทียม ที่อุณหภูมิ 40 °C แต่ให้ปรับสภาวะการสกัดจาก 24 ชั่วโมงเหลือ 1 ชั่วโมง สำหรับงานวิจัยนี้ได้ใช้สภาวะการสกัดโดยใช้น้ำลายเทียมเป็นสารสกัดควบคุม และเปรียบเทียบกับการสกัดด้วยสารอื่นที่ถุงมือยางสำหรับงานด้านอาหารต้องสัมผัส นั่นคือ ถุงมือด้านในจะสัมผัสมือซึ่งเหงื่อของผู้สวมถุงมืออาจเป็นไปได้ทั้งเหงื่อชนิดกรดหรือด่าง ส่วนภายนอกสัมผัสกับอาหารซึ่งงานวิจัยนี้ใช้สารตัวแทนอาหาร (Food simulant) 2 ชนิดคือ สารละลายเอธานอลความเข้มข้นร้อยละ 10 แทนอาหารและเครื่องดื่มที่มีอัลกอฮอล์เป็นส่วนประกอบ และใช้สารละลายกรดอะซิติกความเข้มข้นร้อยละ 3 แทนอาหารที่มีความเป็นกรด โดยทำการสกัดที่อุณหภูมิใกล้เคียงกับอุณหภูมิของร่างกาย และใช้เวลาสกัด 4 ชั่วโมงซึ่งเป็นประมาณการระยะเวลาสูงสุดที่ผู้ใช้ทั่วไปหรือในอุตสาหกรรมอาหารใช้เมื่อสวมถุงมือทำงาน

จากข้อมูลในตารางที่ 2 และใช้เกณฑ์กำหนดตาม EU Directive 93/11/EEC สามารถประเมินความเป็นไปตามเกณฑ์กำหนดของถุงมือยางทั้ง 4 ตัวอย่างว่ามีปริมาณไนโตรซามีนและสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนได้ ผ่านเกณฑ์กำหนดหรือไม่ เมื่อใช้สารสกัดต่างชนิดกัน ผลการประเมินแสดงในตารางที่ 4

ตารางที่ 4 ปริมาณไนโตรซามีนและสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนได้ที่เคลื่อนที่จากถุงมือยางโดยสกัดด้วยสารสกัดต่างชนิดและการประเมินความเป็นไปตามเกณฑ์กำหนดของสหภาพยุโรป EU Directive 93/11/EEC

Sample	N-nitrosamine Amount released, μg/kg	Extraction medium				
		Saliva	Alk- sweat	Ac-sweat	10% Ethanol	3% Acetic acid
NT1	Total N-nitrosamines	2.3	11.2	325	2.8	3.8
	Compliance to EU Directive	**ผ่าน**	**ไม่ผ่าน**	**ไม่ผ่าน**	**ผ่าน**	**ผ่าน**
	Total N-nitrosatable substances	13.6	1.0	12.6	3.4	0.4
	Compliance to EU Directive	**ผ่าน**	**ผ่าน**	**ผ่าน**	**ผ่าน**	**ผ่าน**
NT2	Total N-nitrosamines	12.3	16.8	12.7	9.2	6.1
	Compliance to EU Directive	**ไม่ผ่าน**	**ไม่ผ่าน**	**ไม่ผ่าน**	**ผ่าน**	**ผ่าน**
	Total N-nitrosatable substances	59.0	1.6	77.4	2.4	0.3
	Compliance to EU Directive	**ไม่ผ่าน**	**ผ่าน**	**ไม่ผ่าน**	**ผ่าน**	**ผ่าน**
NR1	Total N-nitrosamines	20.7	41.0	266	40.9	24.3
	Compliance to EU Directive	**ไม่ผ่าน**	**ไม่ผ่าน**	**ไม่ผ่าน**	**ไม่ผ่าน**	**ไม่ผ่าน**
	Total N-nitrosatable substances	3697	52.2	164	55.9	0
	Compliance to EU Directive	**ไม่ผ่าน**	**ไม่ผ่าน**	**ไม่ผ่าน**	**ไม่ผ่าน**	**ผ่าน**
NR2	Total N-nitrosamines	11.2	21.6	25.3	40.8	11.3
	Compliance to EU Directive	**ไม่ผ่าน**	**ไม่ผ่าน**	**ไม่ผ่าน**	**ไม่ผ่าน**	**ไม่ผ่าน**
	Total N-nitrosatable substances	25.0	0	5.7	0	2.6
	Compliance to EU Directive	**ไม่ผ่าน**	**ผ่าน**	**ผ่าน**	**ผ่าน**	**ผ่าน**

จากตารางจะเห็นว่าเมื่อใช้สารละลายที่สกัดเพื่อทำให้ไนโตรซามีนเคลื่อนย้ายออกมาจากถุงมือต่างกันจะส่งผลถึงการตัดสินความเป็นไปตามเกณฑ์กำหนดด้านความปลอดภัยของสหภาพยุโรป เช่น ตัวอย่างถุงมือยางสังเคราะห์ไนไตร์ล NT1 จะมีปริมาณไนโตรซามีนและสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนได้ ผ่านเกณฑ์กำหนดเมื่อสกัดด้วย น้ำลายเทียม เอธานอล และกรดอะซิติก ขณะที่ตัวอย่าง NT2 จะผ่านเกณฑ์กำหนดเมื่อสกัดด้วย เอธานอล และกรดอะซิติก เท่านั้น ส่วนตัวอย่างถุงมือยางธรรมชาติทั้ง 2 ตัวอย่าง พบว่าหากนำถุงมือยางมาใช้ผิดประเภท โอกาสที่จะพบปริมาณไนโตรซามีนและสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนได้เกินเกณฑ์กำหนดในทุกสารละลายที่ใช้สกัด

3.4 ความเสี่ยงต่อการได้รับไนโตรซามีนเมื่อใช้ถุงมือยางในงานด้านอาหาร

การประเมินความเสี่ยงต่อการได้รับไนโตรซามีนเมื่อใช้ถุงมือยางในงานด้านอาหาร สำหรับงานวิจัยนี้แบ่งความเสี่ยงจากการที่ผู้สวมถุงมือจะได้รับไนโตรซามีนผ่านการสัมผัสทางผิวหนังโดยมีเหงื่อเป็นสารชะไนโตรซามีนออกจากถุงมือ และความเสี่ยงที่ผู้บริโภคอาหารจะได้รับจากการที่ถุงมือยางสัมผัสกับอาหารโดยตรงแล้วมีไนโตรซามีนหลุดออกมาปนเปื้อนกับอาหารนั้น

การประเมินความเสี่ยงจะใช้ข้อมูลปริมาณไนโตรซามีนที่คนบริโภคต่อวัน (Dietary intake) จากสถาบันโภชนาการของเยอรมัน (German Nutrition Society) คือ มีการบริโภคไนโตรซามีน 0.2 µg/วัน (ประชากรหญิง) และ 0.3 µg/วัน (ประชากรชาย) หากได้รับปริมาณเกินกว่านี้จะถือได้ว่ามีความเสี่ยง [9]

เพื่อการประเมินความเสี่ยง จึงได้นำข้อมูลปริมาณไนโตรซามีนในตารางที่ 2 และข้อมูลน้ำหนักถุงมือในตารางที่ 1 มาคำนวณเป็นปริมาณไนโตรซามีนและสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนได้ต่อถุงมือ 1 ข้าง ผลการคำนวณดังแสดงในตารางที่ 5 และกำหนดว่าถุงมือยางถูกใช้งานเป็นเวลา 4 ชั่วโมงต่อเนื่องกันโดยผู้ใช้จะใส่ถุงมือ 1 คู่ และสมมุติว่าไนโตรซามีนทั้งหมดจะเคลื่อนย้ายออกจากถุงมือ โดยผู้สวมถุงมือจะได้รับไนโตรซามีนในปริมาณครึ่งหนึ่งของปริมาณทั้งหมด (ไนโตรซามีนและสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนได้) ส่วนอีกครึ่งหนึ่งจะถูกชะไปปนเปื้อนกับอาหาร

ตัวอย่างเช่นเมื่อใช้ถุงมือยางธรรมชาติ NR1 สำหรับผู้ใช้ชายที่เหงื่อมีฤทธิ์เป็นด่าง จะมีโอกาสได้รับไนโตรซามีนรวมกันสูงสุดถึง 473 µg/วัน (ถุงมือ 1 ข้างมีไนโตรซามีน 208 µg และสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนได้ 265 µg เมื่อสวมถุงมือทั้งสองข้างจะได้รับไนโตรซามีนผ่านการสัมผัสผิวเป็นครึ่งหนึ่งของปริมาณไนโตรซามีนทั้งหมดจากถุงมือทั้งสองข้างรวมกัน) สำหรับผู้ที่เหงื่อมีฤทธิ์เป็นกรดจะมีโอกาสได้รับไนโตรซามีนรวมกันสูงสุดถึง 2182 µg/วัน จึงถือว่าปริมาณที่ได้รับสูงกว่าปริมาณไนโตรซามีนที่คนบริโภคต่อวันมากถึง 1577–7273 เท่า ถือได้ว่ามีความเสี่ยงสูงต่อการได้รับไนโตรซามีนเกินปริมาณที่ยอมรับว่าไม่เป็นอันตราย ส่วนความเสี่ยงต่อการได้รับไนโตรซามีนปนเปื้อนมากับอาหารโดยใช้ถุงมือยางธรรมชาติ NR1 กับอาหารหรือเครื่องดื่มประเภทอัลกอฮอล์และอาหารหรือผลไม้รสเปรี้ยวที่มีฤทธิ์เป็นกรดคาดว่าจะน้อยว่าความเสี่ยงที่ผู้สวมถุงมือได้รับเนื่องจากธรรมชาติการใช้ถุงมือในงานด้านอาหารนั้นส่วนใหญ่เป็นลักษณะจับแล้วปล่อย (Dynamic contact)

ตารางที่ 5 ปริมาณไนโตรซามีนและสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนได้ต่อถุงมือ 1 ข้าง

Sample	N-nitrosamine Amount released, µg/kg	Extraction medium				
		Saliva	Alk- sweat	Ac-sweat	10% Ethanol	3% Acetic acid
NT1	Total N-nitrosamines	11	53	1548	13	18
	Total N-nitrosatable substances	65	5	60	16	2
NT2	Total N-nitrosamines	448	612	462	335	222
	Total N-nitrosatable substances	2148	58	2818	87	11
NR1	Total N-nitrosamines	105	208	1350	208	123
	Total N-nitrosatable substances	18766	265	832	284	-
NR2	Total N-nitrosamines	408	786	921	1485	411
		910	-	208	-	95

4. สรุป (Conclusion)

จากการศึกษาปริมาณไนโตรซามีนและสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนได้ในถุงมือยางทางการแพทย์และถุงมือยางสำหรับงานบ้านทั่วไปที่ผลิตจากยางธรรมชาติ จำนวน 2 ตัวอย่าง และถุงมือยางทางการแพทย์ที่ผลิตจากยางสังเคราะห์ไนไตร์ล จำนวน 2 ตัวอย่าง ในสภาวะการใช้งานด้านอาหาร โดยทำการสกัดที่อุณหภูมิ 40 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยสารสกัดต่างกัน 4

ชนิด คือ น้ำลายเทียม เหงื่อเทียม เอธานอล 10 % และ กรดอะซิติก 3 % พบว่าถุงมือยางทั้ง 4 ตัวอย่าง มีไนโตรซามีนและสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนชนิด NDBA ในปริมาณที่ต่างกันขึ้นอยู่กับสารที่ใช้สกัด พบว่ามี NDMA, NDEA, และ NMOR เล็กน้อยในถุงมือบางตัวอย่าง และไม่พบว่ามี NDPA, NDiBA, NPIP, NPYR, NEPhA, NMPhA, NDiNA, NDBzA ในตัวอย่างใด ๆ

เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการเคลื่อนย้าย NDBA ออกจากถุงมือยางพบว่า ในการสกัดถุงมือยางสังเคราะห์ไนไตร์ล สารที่มีความสามารถในการพา NDBA ออกมามากที่สุดตามลำดับ คือ เหงื่อเทียมชนิดกรด > เหงื่อเทียมชนิดด่าง > เอธานอล > กรดอะซิติก > น้ำลายเทียม ส่วนสารที่มีความสามารถในการพาสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็น NDBA ได้ พบว่า เหงื่อเทียมชนิดกรดมีความสามารถ > น้ำลายเทียม > เอธานอล > เหงื่อเทียมชนิดด่าง สำหรับการสกัดถุงมือยางธรรมชาติ สารที่มีความสามารถในการพา NDBA ออกมามากที่สุดคือ เอธานอล > เหงื่อเทียมชนิดกรด ≈ เหงื่อเทียมชนิดด่าง > กรดอะซิติก > น้ำลายเทียม ส่วนสารที่มีความสามารถในการพาสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนชนิด NDBA ได้ พบว่า น้ำลายเทียม มีความสามารถ > เหงื่อเทียมชนิดกรด > เอธานอล > เหงื่อเทียมชนิดด่าง และการใช้สารสกัดที่แตกต่างกันนี้ส่งผลถึงการประเมินความเป็นไปตามเกณฑ์กำหนดด้านความปลอดภัยของสหภาพยุโรป (EU Directive 93/11/EEC)

จากการประเมินความเสี่ยงโดยใช้เกณฑ์ปริมาณไนโตรซามีนที่คนได้รับจากอาหารต่อวันของสถาบันโภชนาการเยอรมนี พบว่า ถ้าใช้ถุงมือยางทางการแพทย์หรือถุงมือยางสำหรับงานบ้านทั่วไปทั้งที่ผลิตจากยางธรรมชาติหรือยางสังเคราะห์ไนไตร์ลเพื่อใช้ในงานด้านอาหาร ผู้สวมถุงมือยางมีโอกาสได้รับไนโตรซามีนและสารที่สามารถเปลี่ยนรูปเป็นไนโตรซามีนได้ในปริมาณเกินกว่าระดับปกติ ดังนั้น การใช้ถุงมือยางในงานด้านอาหารควรเลือกใช้ถุงมือชนิดที่ได้รับการทดสอบคุณภาพว่าปลอดภัยสำหรับใช้งานด้านอาหารแล้วเท่านั้น

5. กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

ขอบคุณกองวัสดุวิศวกรรม กรมวิทยาศาสตร์บริการ ในการสนับสนุนงบประมาณในการทำกิจกรรมวิจัย

6.เอกสารอ้างอิง (References)

[1] FENG, DI, et al. Detection and toxicity assessment of nitrosamines migration from latex gloves in the Chinese market. *Int. J. Hyg. Environ. Health.* 2009, **212**, 533-540.

[2] FENG, DI, et al. Evaluation of simulant migration of volatile nitrosamines from latex gloves and balloons by HS-SPME–GC–MS. *J. Chromatogr. Sci*. 2012, **50**, 733-738.

[3] FIDDLER W, J.W. PENSABENE and W.I. KIMOTO. Investigation of volatile nitrosamines in disposable protective gloves. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J*. 1985, **46**(8), 463-465.

[4] *Commission Directive 93/11/EEC* [online]. March, 1993. [viewed 4 March 2020]. Available from: https://eurlex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A31993L0011

[5] EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. *EN 12868:2017*. *Child use and care articles-Methods for determining the release of N-nitrosamines and N-nitrosatable substances from elastomer or rubber teats and soothers*. 2017.

[6] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO 29941:2010*. *Condoms-Determination of nitrosamines migrating from natural rubber latex condoms*. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization (ISO). 2010.

[7] EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. *EN 71-12:2013*. *Safety of toys Part 12 : N-nitrosamines and N-nitrosatable substances*. 2013.

[8] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO 105-E04:2013. Textiles - Tests for colour fastness-Part E04 Colour fastness to perspiration*. Geneva, Switzerland : International Organization for Standardization (ISO). 2013.

[9] *Risk assessment of N-nitrosamines in balloon* [online]. April, 2002. [viewed 4 March 2020]. Available from: https://mobil.bfr.bund.de/cm/349/risk_assessment_of_n_nitrosamines_in_balloons.pdf