ไนโทรซามีนในผลิตภัณฑ์ยางธรรมชาติ

จิราวรรณ หาญวัฒนกุล

ในปัจจุบันนี้ผลิตภัณฑ์ที่ผลิตจากน้ำยางธรรมชาติมีมากมายหลายชนิด เช่น ยางรถยนต์ แผ่นยางรองคอสะพานหัวนมยางสำหรับขวดนม แผ่นยางกันซึม ถุงยางอนามัย ถุงมือยางทางการแพทย์แบบต่าง ๆ เช่น ถุงมือยางสำหรับการตรวจโรคชนิดใช้ครั้งเดียว ถุงมือยางสำหรับศัลยกรรม และถุงมือยางใช้งานทางทันตกรรม เป็นต้น

ปกติในน้ำยางสดธรรมชาติประกอบด้วยอนุภาคยางที่แขวนลอยกระจายในของเหลว ที่เป็นเซรั่มและมีสารที่ไม่ใช่ยาง (non-rubber substances) ต่าง ๆ ได้แก่ โปรตีน ไขมัน คาร์โบไฮเดรต และสารอนินทรีย์อื่น ๆ เช่น แมกนีเซียม แคลเซียม เหล็ก สังกะสี ทองแดง และแมงกานีส เป็นต้น

น้ำยางสดซึ่งมีปริมาณเนื้อยางแห้ง (dry rubber content : DRC)ประมาณ 35-40% ทำให้เป็นน้ำยางข้นที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตผลิตภัณฑ์ชนิดต่าง ๆที่มีปริมาณเนื้อยางแห้งอย่างน้อย 60% เพื่อความสะดวกในการขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์อย่างไร ก็ตามในการผลิตผลิตภัณฑ์ยางจำเป็นต้องเติมสารเคมีต่าง ๆที่จำเป็นเพื่อให้ได้เป็นน้ำยางผสม (compounded latex) สารเคมีต่าง ๆ ที่ผสมลงไป ได้แก่ สารที่ช่วยในการรักษาสภาพ น้ำยางสารป้องกันยางเสื่อม (antidegradants) สารเติมแต่ง (additive) กำมะถัน (sulphur) สารเร่งปฏิกิริยา (accelerators) และอาจมีสารช่วยเพิ่มความหนืด (thickener) ถ้าจำเป็น และเมื่อมีการบ่มน้ำยางก็จะมีการเปลี่ยนแปลงต่าง ๆ เกิดขึ้นทั้งนี้ขึ้นอยู่กับเวลาและอุณหภูมิที่บ่ม ซึ่งสารเร่งปฏิกิริยาที่เติมลงไปนั้นจะเป็นตัวก่อให้เกิดไนโทรซามีน (Nitrosamines) นั่นเอง

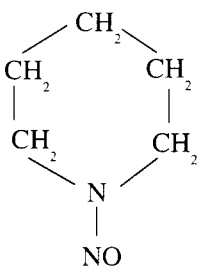
ไนโทรซามีนเป็นสารประกอบที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างเอมีน (amines) กับออกไซด์ (oxide) ของไนโตรเจนที่ปรากฏ อยู่ทั่ว ๆไปในสิ่งแวดล้อม ไนโทรซามีนมีโครงสร้างทางเคมีโดยทั่วไปคือ

$$R - \underset{\underset{NO}{|}}{N} - R'$$

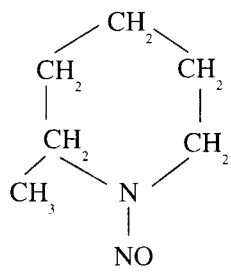
ซึ่ง R และ R' = CH_3, C_2H_5, C_4H_9

ไนโทรซามีนหลายชนิดเป็นสารที่ก่อให้เกิดมะเร็งที่ตับ ไต ปอด ในสัตว์ทดลอง และสันนิษฐานว่าเป็นสารที่จะเหนี่ยวนำให้เกิดสารก่อมะเร็งในมนุษย์ได้ แต่ยังไม่มีหลักฐานยืนยันชัดเจนในทางการแพทย์ในขณะนี้ไนโทรซามีนที่จะเป็นสารก่อให้เกิดมะเร็งในสัตว์ทดลองได้แก่ ไนโทรโซไดเมทิลเอมีน (Nitrosodimethylamine) ไนโทรโซไดเอทิลเอมีน (Nitrosodiethylamine) ไนโทรโซไดบิวทิลเอมีน (Nitrosodibutylamine)ไนโทรโซพิเพอริดีน (Nitrosopyrrolidine)เอทิลฟีนิลไนโทรซามีน (ethylpheny lnitrosamine)ไนโทรโซมอร์ โฟลีน (Nitrosomorpholine)

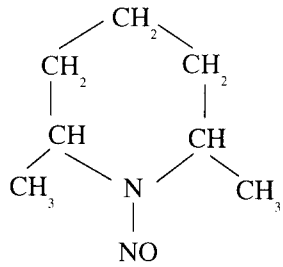
โครงสร้างไนโทรซามีนที่เป็นสารก่อมะเร็งนั้นมักเป็นโครงสร้างที่มีตำแหน่งแอลฟาไฮโดรเจนอะตอม (α-hydrogen atom) เป็นอิสระแต่หากมีการแทนที่ด้วยหนึ่งหรือสองของเมทิลกรุ๊ป(methyl group) ที่ตำแหน่งแอลฟาไฮโดรเจนอะตอมแล้วจะทำให้ความเป็นสารก่อมะเร็งลดลงตามลำดับ ดังตัวอย่างต่อไปนี้



ไนโทรโซพิเพอริดีน
(nitrosopiperidine)
สารก่อมะเร็งอย่างแรง



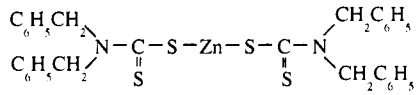
2-เมทิลไนโทรโซพิเพอริดีน
(2-methylnitrosopiperidine)
สารก่อมะเร็งปานกลาง



2,6-ไดเมทิลไนโทรโซพิเพอริดีน
(2,6-dimethylnitrosopiperidine)
ไม่เป็นสารก่อมะเร็ง

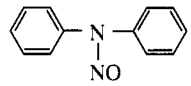
สาเหตุการเกิดไนโทรซามีน

โดยทั่วไปในผลิตภัณฑ์ที่ผลิตจากน้ำยางธรรมชาติ เช่น หัวนมยางสำหรับขวดนม ในกระบวนการผลิตมักจะมีการเติมสารเติมแต่งต่าง ๆ มากมาย แต่สารเติมแต่งที่มีผลทำให้เกิดไนโทรซามีน คือ สารเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในกลุ่มที่มาจาก ซิงค์ ไดเบนซิล ไดไทโอคาร์บาเมท (zinc dibenzyl dithiocarbamate) : ZBED หรือเกิดจากไดไทโอคาร์บาเมทอื่น ๆ ซึ่งโครงสร้างทางเคมีของ ZBED เป็นดังนี้



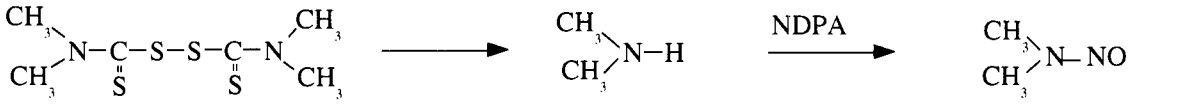
ส่วนผลิตภัณฑ์ถุงมือยางธรรมชาติ มีการเติมสารเททราเมทิลไทยูรัม ไดซัลไฟด์ (tetramethylthiuram disulphide) :TMTD หรือ ซัลฟีนามีด (Sulphenamides) เพื่อให้ทนต่อการบ่มเร่ง ถึงแม้จะเติมสารTMTDหรือซัลฟีนามีดในปริมาณน้อยแต่ก็ก่อให้เกิดไนโทรซามีนได้ ดังนั้นผู้ผลิตผลิตภัณฑ์ยางธรรมชาติควรให้ความสำคัญเกี่ยวกับสารชนิดนี้ด้วย

ไนโทรซามีนบางชนิดไม่ใช่สารก่อมะเร็งแต่สามารถ ทำให้เกิดเซคันนารี เอมีน (seconary amine) ซึ่งเป็นสารก่อมะเร็งได้ ไนโทรซามีนชนิดนี้คือ ไดฟีนิล ไนโทรซามีน หรือ ไนโทรโซไดฟีนิลเอมีน(diphenylnitrosamine or nitrosodiphenylamine) : NDPA ซึ่งมีโครงสร้างทางเคมีคือ



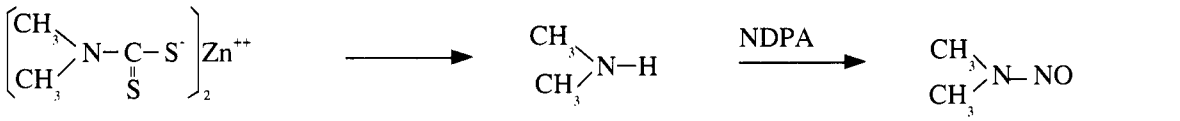
การที่ NDPA สามารถทำให้เกิดสารก่อมะเร็งหรือเซคันนารีเอมีนได้นั้น สามารถอธิบายได้ดังนี้คือ สารต่าง ๆ และวัตถุดิบที่มีอยู่ในผลิตภัณฑ์ยางมีการผสมกันจนเกิดเซคันนารีเอมีน และไนโทรโซกรุ๊ปของ NDPA จะเคลื่อนย้ายไปยังเซคันนารี เอมีน ที่เกิดขึ้นนั้น ดังปฏิกิริยาที่เกิดกับกลุ่มสารเติมแต่ง (additive) ต่าง ๆ ดังนี้

1) ไทยูรัมไดซัลไฟด์ (Thiuramdisulphides)



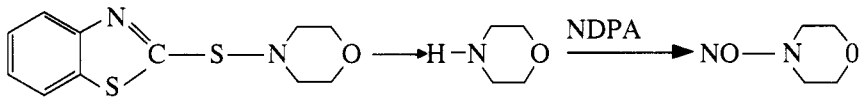
เททราเมทิลไทยูรัมไดซัลไฟด์ (tetramethylthiuramdisulphide) — ไดเมทิลเอมีน (dimethylamine) — ไนโทรโซไดเมทิลเอมีน (nitrosodimethylamine)

2) ไดไทโอคาร์บาเมท (Dithiocarbamate)



ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมท (Zinc diethyldithiocarbamate) — ไดเมทิลเอมีน (dimethylamine) — ไนโทรโซไดเมทิลเอมีน (nitrosodimethylamine)

3) ซัลฟีนามีด (Sulphenamides)



2-มอร์โฟลิโนไทโอเบนโซไทเอโซล (2-Morpholinothiobenzothiazole) — มอร์โฟลีน (morpholine) — เอ็น-ไนโทรโซมอร์โฟลีน (N- nitrosomorpholine)

อาการแพ้ที่เกิดจากไนโทรซามีน

ประชากรชาวตะวันตกจะมีความไวต่อการแพ้ไนโทรซามีนจากผลิตภัณฑ์ยางธรรมชาติ และมีการแพ้เพิ่มขึ้นเนื่องจากไนโทรซามีนสามารถปนเปื้อนไปกับสารเคมี อาหารต่าง ๆ และสิ่งรอบตัวเรา อาการแพ้เหล่านี้ได้มีหลักฐานยืนยันตั้งแต่ 20 ปีที่ผ่านมาแล้ว

อาการแพ้ไนโทรซามีนเนื่องจากการใช้หรือสัมผัสกับผลิตภัณฑ์ยางธรรมชาติ เช่น ถุงมือยางทางการแพทย์ จะมีลักษณะอาการแพ้แบบค่อยเป็นค่อยไป อาจจะเกิดหลังจากสัมผัสผ่านมาแล้วเป็นเวลา 1 ชั่วโมง มีผลทำให้ผิวหนังแดง แผลเปื่อย แผลพอง จะจัดอยู่ในกลุ่มอาการ Type IV

อาการแผลเปื่อยที่เกิดขึ้นจากการสัมผัสผลิตภัณฑ์ยางธรรมชาติตามที่กล่าวมาแล้ว เนื่องมาจากมีสารเร่งปฏิกิริยาที่ตกค้างเหลืออยู่ สารเร่งปฏิกิริยาเหล่านั้นสามารถแบ่งออกเป็น 5 กลุ่ม ดังนี้

1. ไทยูรัม (Thiurams)
2. เมอเคบโทเบนสไทเอโซล / ไดเบนสไทเอซิล ไดซัลไฟด์ (Mercaptobenzthiazole / dibenzthiazyl disulphide)
3. ซิงค์ ไดอัลคิลไดไทโอคาร์บาเมท (Zinc dialkyldithio carbamates)
4. ไดฟีนิลคูแอนิดีน (Diphenylguanidine)
5. ซิม ได เบตา เน็บทิล พารา ฟีนิลีน ไดเอมีน (Sym di B naphthyl-p-phenylene diamine)

สารเร่งปฏิกิริยาใน 5 กลุ่มนี้ที่ใช้มากจะเป็นกลุ่มของไทยูรัม เมอเคบโทรเบนสไทเอโซล/ไดเบนสไทเอซิล ไดซัลไฟด์ และซิงค์ไดอัลคิลไดไทโอคาร์บาเมท มักนำมาใช้ในผลิตภัณฑ์หัวนมยางสำหรับขวดนม ถุงมือทางการแพทย์

จากการสำรวจประชากรที่แพ้สารเร่งปฏิกิริยาที่ตกค้างหรือเหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์นั้น ยังอยู่ในระดับต่ำ หรือน้อยกว่า 1% ของประชากรทั้งหมด แต่มีแนวโน้มว่าจะเพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ

ไนโทรซามีนพบมากในผลิตภัณฑ์ยางธรรมชาติได้แก่ หัวนมยางสำหรับขวดนม ลูกโป่ง ของเล่นเด็ก ถุงยางอนามัย ถุงมือยางทางการแพทย์

การทดสอบไนโทรซามีน

ไนโทรซามีนสามารถวิเคราะห์ทดสอบได้ด้วยก๊าซโครมาโทกราฟ (Gas Chromatograph) ตามมาตรฐาน ASTM D F 1313-90 หรือ ตามมาตรฐาน มอก. 969-2533 ซึ่งเป็นการวิเคราะห์ทดสอบหาระดับไนโทรซามีนในหัวนมยางสำหรับขวดนม

จากอันตรายของไนโทรซามีนที่เป็นสารก่อมะเร็งในสัตว์ทดลองและทำให้เกิดอาการแพ้ตามที่กล่าวแล้วนั้น ในปัจจุบันจึงมีการปรับปรุงผลิตภัณฑ์ยางธรรมชาติเพื่อให้มีระดับไนโทรซามีนลดลงหรือน้อยจนไม่มีเลย ซึ่งจะส่งผลดีต่อสุขภาพของผู้ใช้ผลิตภัณฑ์และเพิ่มปริมาณการใช้ขึ้นด้วย

เอกสารอ้างอิง

American Society for Testing and Materials. Volatile N-nitrosamine levels in rubber nipples on pacifiers. **In Annual book of ASTM standard : general products, chemical specialties, and end use products. section** 15. West Conshohoeken : ASTM ,1998. p. 899-905.

Blackley, D.C. **Polymer lactices science and technology, vol3** : application of latices. 2nd ed. London : Chapman & Hall. 1997. p. 64-65.

Nutt, A.R. **Toxic hazards of rubber chemicals.** London : Elsevier Applied Science, 1984. p.44-46.

Pendle,T.D. Challenges for NR latex products in medical and food-related applications. In kadir, Abdul Aziz S.A. **Natural rubber current development in product manufacture and applications.** Kuala Lumpur : Rubber Research Institute of Malaysia. 1993. p.3-17.

สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม. มาตรฐานผลิตภัณฑ์หัวนมยางสำหรับขวดนม. **มอก. 969-2533 หน้า 9-11**