

ค้นหาน้ำยาสีในของเล่นและการทดสอบสี ต้องห้ามในของเล่น ให้เป็นไปตามกฎระเบียบ REACH

■ manten สิทธิเดช* วารีตัน พิธิสุวรรณ**

บทคัดย่อ

สีสันที่สดใสในของเล่นส่วนใหญ่ปักมาจากสีอ้อมเอโซ่ หากเด็กเอาของเล่นที่มีสีเอโซ่ไป摸 หรือเอาเข้าปาก ก็อาจเป็นอันตรายต่อสุขภาพได้ เมื่อจากสีอ้อมเอโซ่บางชนิด สามารถแตกตัวไปเป็นสารอะโรมาติกเคมีนี่ที่เป็นอันตรายต่อร่างกายโดยก่อให้เกิดมะเร็ง สถาบันพูโรมปัจจุบันปรับปรุงระเบียบความปลอดภัยของเล่น (Toy Safety Directive) ให้หันสมัยและสอนรับกับข้อมูลความปลอดภัยมากขึ้น โดยมีข้อกำหนดการห้ามใช้สีประเภทเอโซ่ ที่แตกตัวแล้วเกิดเป็นสารอะโรมาติกเคมีนี่ ชนิดใดชนิดหนึ่งใน 22 ชนิด โดยในปัจจุบันวิธีทดสอบมาตรฐาน สำหรับการทดสอบของอะโรมาติกเคมีนี่ที่มาจากสีอ้อมเอโซ่ในของเล่น 3 วิธี ได้แก่ (1) CEN ISO/TS 17234 : 2003 สำหรับการทดสอบในของเล่นที่ทำด้วยหิน (2) EN 14362-1 สำหรับการทดสอบในของเล่นที่ทำด้วยลิ่ฟจากหินโดยธรรมชาติ และ (3) EN 14362-2 สำหรับการทดสอบในของเล่นที่ทำด้วยลิ่ฟจากหินโดยธรรมชาติและเพื่อการคุ้มครองผู้บริโภค ซึ่งในโครงการนี้ได้ทำการทดสอบของสีอ้อมต้องห้ามในผลิตภัณฑ์ของเล่นตามวิธีทดสอบมาตรฐานต่างๆ ดังที่กล่าวข้างต้นด้วย

Abstract

Most of vivid colors in toys come from azo dyes. If children put toys containing azo dyes into their mouths, this may have a negative impact on the safety

and health of the children because some azo dyes can break down into toxic aromatic amines which can cause cancer to human. Therefore, the European Union (EU) has revised a toy safety directive to update with new chemical safety findings. The new EU regulation relating to toys prohibits the use of azo dyes which can break down to any compound from the list of 22 aromatic amines. Currently, there are 3 standard test methods which can be used to analyze banned aromatic amines originating from azo dyes in toys. The standard methods include (1) CEN ISO/TS 17234:2003 for toys made from leather, (2) EN 14362-1 for toys made from natural fibers and (3) EN 14362-2 for toys made from synthetic fibers. To protect Thai children from chemical hazard in toys and also to promote the export of

Thai toy products which can comply to REACH regulation, Department of Science Service has set up a project on developing a center for chemical safety testing in toy products for export and consumer protection. The project also includes a testing of banned azo dyes in toy products according to the afore-mentioned standard methods.

1. บทนำ

แม้ว่าในปัจจุบันเด็ก ๆ จะมีของเล่นที่ปลอดภัยมากขึ้นกว่าในอดีต แต่ก็ยังมีของเล่นอีกจำนวนไม่น้อยที่มีอันตราย วางจำหน่ายอยู่ในห้องตลาด ห้างที่ผลิตขึ้นเองในประเทศไทย หรือเป็นของเล่นที่ล็งนำเข้ามาจำหน่ายในประเทศไทย ของเล่นนี้มีสารเคมีเจือปน ส่วนใหญ่มักเป็นของเล่นที่มีสีสัน ในบางครั้ง

* นักวิทยาศาสตร์ชำนาญการพิเศษ โครงการเคมี

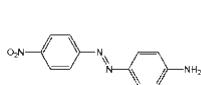
** นักวิทยาศาสตร์ชำนาญการ โครงการเคมี



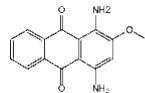
พบว่าใช้สีในการผลิตที่ไม่ได้มาตรฐาน ซึ่งหากเด็กอาจของเล่นเหล่านี้ไปอม หรือเอาเข้าปากก็อาจเป็นอันตรายต่อร่างกายได้ บทความนี้ ก่อตัวถึงข้อตราชายจากสีในของเล่น และวิธีทดสอบว่าต้องห้ามในผลิตภัณฑ์ของเล่นให้เป็นไปตามกฎระเบียบจำกัดสารอันตราย (Restriction of Hazardous Substances) ซึ่งเรียกว่า REACH

2. อันตรายจากสีในของเล่น

สีันที่เราเห็นนั้นอาจมาจากพิ้งค์ (pigment) หรือสียอม (dye) ซึ่งโดยทั่วไปเป็นสารลังเคราะห์ พิ้งค์มีสมบัติต่างจากสียอม โดยที่พิ้งค์ไม่สามารถละลายได้ในตัวกลาง (medium) ในขณะที่ย้อมชิ้นงาน สียอมที่ถูกนำมาใช้งานอย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมของเล่น คือ สียอมเอโซ (azo dyes) ซึ่งมีหมู่ย่อยโซ (azo group)อย่างน้อย 1 กลุ่มในโมเลกุล และสียอมแอนทราควิโนน (anthraquinone dyes) ซึ่งมีหมู่คาร์บอนิลจำนวน 2 กลุ่มในโมเลกุล ดังแสดงในภาพที่ 1 สียอมเอโซถือเป็นประเภทของสียอมที่มีความสำคัญและมีอย่างแพร่หลายมากที่สุด โดยมีการผลิตมากกว่าร้อยละ 50 ของสารที่ให้สี (dyestuff) ทั้งหมด หรือประมาณ ร้อยละ 60-80 ของสารอินทรีย์ที่ให้สีทั้งหมด เนื่องจาก ราคากลูโคไซด์สีที่หลากหลาย และมีสมบัติอื่นๆ ด้านสีที่ดี ส่วนของโครงสร้างโมเลกุลของสียอมที่ทำให้เกิดสี ประกอบด้วย 3 ส่วน คือ (1) ส่วนที่เป็นระบบพันธะคู่ที่ต่อเนื่องกัน (conjugated double bond system) ได้แก่ ส่วนที่เป็นบенเซน (benzene) วงบенเซนที่เชื่อมต่อ กัน (fused benzene ring) หรือวง (ring) ที่เชื่อมต่อ กัน ส่วนที่ (2) เรียกว่า ออกโซโครม (auxochromes) ได้แก่ -NH₂ (amino group), -NO₂ (nitro group), C=O (carbonyl group) และ ส่วนที่ (3) เรียกว่า อีกโซโครม (auxochromes) ได้แก่ -OH (hydroxyl group) ซึ่งเป็นส่วนที่ไปเปลี่ยนแปลงความสามารถในการดูดซึมน้ำ ให้แก่ การทำให้สีเข้มขึ้น



(1) Disperse Orange 3



(2) Disperse Red 11

ภาพที่ 1 ตัวอย่างของสียอมเอโซ (1) และ สียอมแอนทราควิโนน (2)

สียอมเอโซได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในหลายผลิตภัณฑ์ ได้แก่ สียอมผม (hair dyes) อาหาร กระดาษ ผ้า หนัง และสีที่ใช้สักตาม ร่างกาย (tattoo dyes) สำหรับในอุตสาหกรรมสิ่งทอ พบร่วมกับการใช้สียอมที่มีหมู่ฟังก์ชันเอโซ ในสียอมประเภทต่างๆ ซึ่งแบ่งตามวิธีการย้อม ได้แก่ (1) สีดิสเพรส (disperse dye) ซึ่งนิยมใช้กับเส้นใยโพลีเอสเตอร์ (polyester) โพลีไอกาเมต์ (polyamide) และ อะคริลิก (acrylic) (2) สีไดเรกต์ (direct dyes) ซึ่งนิยมใช้กับเส้นใยชนิดผ้าฝ้าย (cotton) เรยอง (rayon) โพลีเอมิด และ อะคริลิก (3) สีเอชิด (acid dyes) ซึ่งนิยมใช้กับใยจากขนสัตว์ (wool) และโพลีไอกาเมต์ และ (4) สีรีแอกทีฟ (reactive dyes) ซึ่งนิยมใช้กับใยจากขนสัตว์ ผ้าฝ้าย โพลีเอสเตอร์ และโพลีไอกาเมต์ สีที่ใช้ในของเล่นส่วนใหญ่ มากเป็นสีดิสเพรส (disperse dye) ซึ่งเป็นสีที่ถอดใส่ โดยเฉพาะ สีแดง สีเข้ม และ สีเหลือง โดยสีเหล่านี้จะถูกใช้เป็นสียอม ตัวอย่างเช่น Disperse Orange 1 เป็นต้น มีคุณสมบัติไม่คงทน ดูดซึมน้ำ ถูกชีวนิตดูดเส้นใยหรือขีดข่วน ที่ไม่ชอบน้ำเท่านั้น สีเอโซเหล่านี้มีอยู่ทุกท่าให้แตกด้วยอุปกรณ์ อาจได้สารแกรโรมิติกเอมีน (aromatic amines) ที่เป็นอันตรายต่อสุขภาพ ดังตารางที่ 1 (Garrigos, MC., et. al., 2002) โดยสียอมที่มีหมู่ฟังก์ชันเอโซ (azo group) สามารถถูกดีดโดยเอนไซม์ เอโซรีดักเตส (azoreductases) ซึ่งมีอยู่ในเซลล์ตับ เซลล์ติด ผิวหนัง และแบคทีเรียในลำไส้เล็ก ได้เป็นสารอโรมาติกเอมีน โดยสารอโรมาติกเอมีนนี้ จะทำปฏิกิริยากับเซลล์นำไปสู่การร่วงต้นของภารก่อให้เกิดเป็นเซลล์มะเร็ง (Kriek, E., 2002) สารประเภทเหล่านี้จำนวนหลายชนิด ถูกขึ้นบัญชี รายชื่อสารที่อาจก่อให้เกิดมะเร็งในมนุษย์และสัตว์ ซึ่งหากเด็กอาจของเล่นที่มีสีไปอม หรือเอาเข้าปาก ก็อาจเกิดอันตรายต่อร่างกายได้

เนื่องจากสารอินทรีย์ในกลุ่มสีเอโซ (azo dyes) บางชนิด สามารถแตกตัวได้สารอโรมาติกเอมีนที่เป็นอันตรายโดยเป็นสารก่อมะเร็ง จำนวน 24 ชนิด ดังกล่าวข้างต้น ด้วยเหตุนี้สหภาพยุโรป หรือ EU จึงได้ปรับปรุงระเบียบความปลอดภัยของเล่น (Toy Safety Directive) ให้หันสมัยและสอดรับกับข้อมูลความปลอดภัยมากขึ้น ระเบียบใหม่นี้เน้นการเพิ่มระดับความปลอดภัยในของเล่นเด็ก



ตารางที่ 1 รายการสารอิโรมาติกเคมีนต้องห้าม จำนวน 22 ชนิด (ชนิดที่ 1 - 22) ตาม EU Directive 2002/61/EC ประกาศของสหภาพยุโรป และเพิ่มเติมอีก 2 ชนิด (ชนิดที่ 23 - 24) ตาม Oeko-Tex Standard 100

ชนิดที่	ชื่อสารอิโรมาติกเคมีน	CAS Number (หมายเลขตาม Chemical Abstract Series)
1	4-aminodiphenyl	92-67-1
2	benzidine	92-87-5
3	4-chloro-o-toluidine	95-69-2
4	2-naphthylamine	91-59-8
5*	4-amino-2', 3-dimethylazobenzene	97-56-3
6*	2-amino-4'-nitroluene	99-55-8
7	4-chloroaniline	106-47-8
8	2,4-diaminoanisole	615-05-4
9	4,4'-diaminodiphenylmethane	101-77-9
10	3,3'-dichlorobenzidine	91-94-1
11	3,3'-dimethoxybenzidine	119-90-4
12	3,3'-dimethylbenzidine	119-93-7
13	3,3'-dimethyl-4, 4'-diaminodiphenylmethane	838-88-0
14	4-cresidine	120-71-8
15	4,4'-methylene-bis-(2-chloroaniline)	101-14-4
16	4,4'-oxydianiline	101-80-4
17	4,4'-thiodianiline	139-65-1
18	2-aminotoluene	95-53-4
19	2,4-diaminotoluene	95-80-7
20	2,4,5-trimethylaniline	137-17-7
21	2-methoxyaniline	90-04-0
22	4-aminoazobenzene	60-09-3
23	2,4-xylidine	95-68-1
24	2,6-xylidine	87-62-7

หมายเหตุ : * ชนิดที่ 5 และ 6 วิเคราะห์โดยการทำปฏิกิริยาติดกันให้เป็นสารชนิดที่ 18 และ 19 ตามคำตับ แล้วจึงทำการวิเคราะห์ห้าบปริมาณสารชนิดที่ 18 และ 19 แทน (CEN ISO/TS 17234, EN 14362-1:2003 และ EN 14362-2:2003)

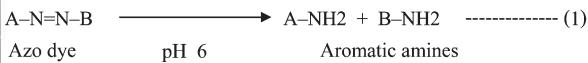
โดยเฉพาะการใช้สารเคมีจะต้องเป็นไปตามข้อกำหนดของ REACH ซึ่งเป็นกฎหมายใหม่ของประเทศยุโรปว่าด้วยสารเคมี และการใช้ประโยชน์สารเคมีอย่างปลอดภัย กฎระเบียบนี้เกี่ยวข้องกับ กระบวนการการจดทะเบียน (Registration) สารเคมี กระบวนการตรวจสอบและประเมิน (Evaluation) อันตรายและความเสี่ยงในการผลิตและใช้สารเคมี กระบวนการขออนุญาต (Authorization) ผลิตหรือใช้สารเคมีที่เป็นอันตรายมากโดยไม่เจื่อนไข และกระบวนการจำกัด (Restriction) การผลิต การจำหน่ายหรือใช้สารเคมีที่มีอันตรายมาก ทั้งนี้กฎระเบียบ REACH มีผลบังคับใช้ตั้งแต่วันที่ 1 มิถุนายน 2550



กฎระเบียบของ REACH ที่เกี่ยวกับความปลอดภัยในของเล่นนี้จะเน้นในเรื่องสารก่อมะเร็งทำให้เกิดการกลายพันธุ์ และเป็นพิษต่อการสืบพันธุ์ (Carcinogenic, Mutagenic, Toxic to Reproducibility : CMR) โดยจะห้ามของเล่น หรืออีนิ่ว่า ของเล่นที่มีส่วนผสมของสารในกลุ่ม CMR เกิน 0.1% โดยมีข้อยกเว้นกรณีที่เป็นส่วนซึ่งเด็กไม่สามารถสัมผัสได้

3. วิธีทดสอบสีต้องห้ามในของเล่น

วิธีการทดสอบหาปฏิกิริยาของสารอะโรมาติกเอมีน ที่เกิดจากการแตกตัวของสีย้อมเอโซชีนของเล่น ที่ทำด้วยหนัง หรือ มีหนังเป็นส่วนประกอบ จะทดสอบตามวิธี CEN ISO/TS 17234:2003 มีหลักการ คือ สีย้อมประเภทเอโซชีน หรือโคล์โรมาร์ชทางเคมีเป็น A-N=N-B ซึ่งสามารถแตกตัวเป็น A-NH₂ และ B-NH₂ ได้ง่าย เมื่อทำปฏิกิริยากับสารที่มีคุณสมบัติในการรีดิวช์ เช่น โซเดียมไดโลโนไฟฟ์ (Sodium dithionite, Na₂S₂O₄) ภายใต้สภาพที่มีค่าพีเอช (pH) เท่ากับ 6 และ อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ดังสมการ 1 โดย A และ B ในสารประกอบ Azo dye เป็นสารประกอบเอโซชีนสารในกลุ่มอะโรมาติก ซึ่งเป็นตัวที่ทำให้เกิดเป็นสีต่างๆ โดยสารที่แตกตัวออกมานี้จะเป็นสารอะโรมาติกเอมีน ที่สามารถตรวจวิเคราะห์หาปฏิกิริยาได้



ด้วยวิธีไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิควิดクロมาโทกราฟี (High Performance Liquid Chromatograph, HPLC) โดยใช้ตัวตรวจจับชนิดอัลตราไวโอเลต-วิลิเมต วัดการดูดกลืนแสง ในช่วงอัลตราไวโอเลต วิธีนี้มีความสามารถในการตรวจพบอะโรมาติกเอมีน ได้ต่ำสุด 30 พีพีเอ็ม (30 ส่วนในล้านส่วนหรือ 30 มิลลิกรัม/กิโลกรัม) และจากกฎระเบียบที่เกี่ยวข้องกับการห้ามใช้สีประเภทเอโซชีน ที่แตกตัวแล้วเกิดเป็นสารอะโรมาติกเอมีนชนิดใดชนิดหนึ่ง ใน 24 ชนิด ที่ถูกกำหนดไว้แล้วนั้น มีข้อกำหนดไว้ว่า เมื่อนำตัวอย่างมาทดสอบตามวิธี CEN ISO/TS 17234:2003 แล้วจะต้องไม่พบสารอะโรมาติก

เอมีน ทั้ง 24 ชนิดนี้ และห้ามปฏิบัติการจะต้องสามารถตรวจสอบสารอิมิเตติคเอมีนได้ต่ำสิ่ง 30 พีพีเอ็ม

สำหรับของเล่นที่ทำด้วยสิ่งทอ (textiles) จากเส้นใยธรรมชาติ (natural fiber) จะใช้วิธีทดสอบตาม EN 14362-1 ซึ่งมีขั้นตอนเตรียมตัวอย่างคล้ายคลึงกับการวิเคราะห์อะโรมาติกเอมีนจากสีย้อมเอโซชีนด้วยตัวอย่างหนังที่ถูกถ่าน้ำข้างต้น แล้วนำมาวิเคราะห์ทางปริมาณโดยวิธี HPLC, Gas chromatography/Mass spectrometry (GC/MS) หรือ HPLC/MS สำรวจทดสอบอะโรมาติกสีย้อมเอโซชีนในสิ่งทอจากไส้สังเคราะห์ (synthetic fiber) จะใช้วิธีทดสอบตาม EN 14362-2 ซึ่งมีขั้นตอนการถัดสารอินทรีย์ด้วยตัวทำละลายอินทรีย์คลอร์บีโนเจนชีน (chlorobenzene) ก่อน แล้วจึงมีขั้นตอนการทดสอบต่อไป เช่นเดียวกันกับตัวอย่างสิ่งทอที่เป็นเส้นใยธรรมชาติตัดกับถ่าน้ำข้างต้น

4. สรุป

ผู้ผลิตตัวอยุติบุหรืออีนิ่ว่า ของเล่นในสายโซ่การผลิต จำเป็นต้องตรวจสอบสี กฎระเบียบที่เกี่ยวข้องกับสารเคมีในสินค้าที่ตนผลิต และโดยที่ EU มากจะเป็นผู้ที่ริเริ่มในการออกกฎระเบียบต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับความปลอดภัยในสินค้าที่มีผลต่อสุขภาพอนามัยของเด็ก เช่น ของเล่น ผลิตภัณฑ์ที่ที่เกี่ยวข้องกับเด็ก จึงมีแนวโน้มที่ประเทศอื่น ๆ จะนำกฎระเบียบของ EU มาเป็นกรอบแนวทางในการบังคับใช้กับสินค้าที่นำเข้าไปในประเทศไทยของตนด้วย ดังนั้น ผู้ผลิตสินค้าหรือผู้ที่ที่เกี่ยวข้องกับการผลิตสินค้าของเล่นที่จะส่งออก จึงต้องผลิตสินค้าให้มีคุณภาพตามมาตรฐานความปลอดภัย ของเล่นภายใต้กฎหมายของสหภาพยุโรป

ขณะนี้กรมวิทยาศาสตร์บริการ โดยกลุ่มสารอินทรีย์และเครื่องมือพิเศษ โครงการเคมีกำลังจัดทำโครงการพัฒนาศูนย์ทดสอบความปลอดภัยทางเคมีในผลิตภัณฑ์ของเล่น เพื่อการส่งออกและเพื่อการคุ้มครองผู้บริโภค ซึ่งในโครงการนี้ มีการทดสอบของสีย้อมต้องห้ามในผลิตภัณฑ์ของเล่นตามวิธีทดสอบมาตรฐานต่างๆ ดังที่ถูกถ่าน้ำข้างต้นด้วย ทั้งนี้ เพื่อให้เกิดความปลอดภัยแก่เด็กและเป็นการส่งเสริมอุตสาหกรรมของเล่นเพื่อการส่งออกของผู้ประกอบการให้เป็นไปตามกฎระเบียบ REACH



เอกสารอ้างอิง

Department of Science Service. Training workshop for chemical testing of toys relating to REACH regulation.

August - September, 30- 4, Bangkok : DSS, 2010.

ETAD Information Notice No.6. German Ban of use of certain azo compounds in some consumer Good [Online] [cited 12 August 2543] Available from Internet: http://www.etad.com/information_6.html

European Standard. Textiles - Methods for determination of certain aromatic amines derived from azo colourants - Part 1 : Detection of the use of certain azo colourants accessible without extraction. EN 14362-1.2003.

_____. Textiles - Methods for the determination of certain aromatic amines derived from azo colourants - Part 2 : Detection of the use of certain azo colourants accessible by extracting the fibres. EN 14362-2. 2003.

Garrigos, M.C. et.al. Determination of aeromatic amines formed from azo colorants in toys products. Journal of Chromatography A , November, 2002, vol.976, no.1-2 , p.309- 317.

Oeko-Tex. Oeko-tex standard 100, General and special conditions. Edition 01,2007.

TFL Leather Technology. European ban on certain azo dyes. By A Puntener and C.Page. [Online] [cited 10 January 2011] Available from Internet : <http://www.tflchina.com/aboutus/Environment/eubanazodyes.pdf>.

รายงานการนำเสนอที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ

45

ปีที่ 59 ฉบับที่ 185 เดือนมกราคม 2554

DEPARTMENT OF SCIENCE SERVICE, MINISTRY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

พมพ.๘๘๘.๔๐.๖๐.๘

๑๗๐๗ กองวิชาการและเทคโนโลยี
กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
กรมวิทยาศาสตร์และบริการ สำนักงานมาตรฐานสินค้าและนิเวศน์สิ่งแวดล้อม

