

天然胶乳手套蛋白质过敏问题及对策

卢光

(华南热带农产品加工设计研究所, 广东 湛江 524001)

摘要: 介绍了天然胶乳手套中所含蛋白质的种类、胶乳蛋白质过敏的起因和流行情况, 指出过敏反应与胶乳中的可抽提蛋白质含量有关。采用沥滤、超声波技术与沥滤结合、多次离心胶乳、手套表面氯化处理、酶处理和辐射工艺可降低胶乳手套中的可抽提蛋白质的含量。

关键词: 天然胶乳; 手套; 蛋白质; 过敏反应

中图分类号: T Q337 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2000)04-0235-04

天然胶乳因其成膜性好, 凝胶强度高, 可用于制造浸渍制品。在全世界的天然胶乳总消耗量中, 浸渍制品的耗用量最大, 占 36%^[1]。在胶乳浸渍制品中, 耗用量最大的是各种类型的手套, 占 70% 以上^[1,2]。由于天然胶乳手套胶膜对感染性微生物的屏障保护作用, 使医用手套和检查手套成为所有保健工作者值得选择的隔离材料, 为医务工作者及患者提供了优良的“第一道防线”^[3]。随着获得性免疫缺损综合症(AIDS)即艾滋病的出现和流行, 对一次性使用的医用手套和检查手套的需求量已越来越大。同时, 与使用医疗用手套(医用和检查手套)等胶乳制品有关的蛋白质过敏问题也引起了人们的极大关注。

1 天然胶乳手套蛋白质的种类

天然胶乳除了橡胶烃和水外, 还含有约 5% 的非橡胶物质, 其中蛋白质占胶乳的 1% ~ 2%。这些蛋白质约有 20% 分布在橡胶粒子的表面, 是胶粒保护层的重要物质, 65% 溶于乳清中, 其余的则与胶乳底层部分相联^[4]。

天然胶乳手套基本上采用离子沉积法的浸渍工艺进行生产, 除所用的模具和成品厚度及后处理有所不同外, 其过程基本上是一致的。以检查手套的生产为例, 用联动生产线生产胶

乳手套的工艺过程^[5]如下: 模型准备→浸凝固剂→干燥→浸胶乳(预先制成预硫化胶乳)→沥滤→卷边→干燥→浸热水→浸隔离剂(可生物吸收的玉米淀粉悬浮液)→脱模硫化→离心甩水→干燥→检验→包装→入库。

Hasma^[6]的研究结果表明, 天然胶乳手套所含的蛋白质主要为牢固地结合于橡胶粒子的蛋白质(其分子质量为 2.31×10^{-20} 和 3.96×10^{-20} g)和乳清中的蛋白质(分子质量为 2.31×10^{-20} , 3.96×10^{-20} , 4.79×10^{-20} , 5.94×10^{-20} , 7.43×10^{-20} 和 16.50×10^{-20} g)。即使在制造过程中经历不同的加工工艺, 这些蛋白质仍会保留在手套中。Bahri 等^[7]的研究表明, 天然胶乳检查手套中可溶性蛋白质的分布是不均匀的, 95% 的蛋白质来自手套内表面, 其原因是制造过程中蛋白质迁移至手套的内表面。而这些残留的水可抽提蛋白质(EP)正是引起胶乳过敏的过敏原。

2 过敏的种类、流行情况及与 EP 含量的关系

天然胶乳手套等胶乳制品中某些残留的 EP 引起的过敏属于第 I 类过敏。据报道, 在西方的高危人群中较高的流行率, 医疗卫生工作者、特应性人士和患有脊柱裂儿童中的流行率分别为 2.8% ~ 16.9%, > 10% 和 32% ~ 51%^[8]。

Yip 等^[9]用 39 个不同牌号的医疗用手套(包括医用手套和检查手套)样品进行试验, 采

作者简介: 卢光(1964-), 男, 广东阳江人, 华南热带农产品加工设计研究所工程师, 学士, 从事橡胶制品的生产技术及研究工作。

用马来西亚橡胶研究院改进的 Lowry 试验法,测得 EP 的质量分数为有些低于 0.2×10^{-4} , 另一些高于 10×10^{-4} 。他们对 59 名胶乳过敏人士进行过敏反应用皮肤穿刺试验, 结果表明, 阳性过敏反应与蛋白质含量较高有关, 且 EP 含量非常低时, 则显示为很弱或无过敏反应。当 EP 的质量分数 $\leq 4 \times 10^{-4}$ 时, 阴性反应的几率大于 60%。因此, 应尽可能降低 EP 的质量分数(如 $\leq 1 \times 10^{-4}$)。

3 降低天然胶乳手套中 EP 含量的方法

3.1 沥滤

3.1.1 湿凝胶和干胶膜沥滤

湿凝胶沥滤是指在干燥前洗涤附着在模具上的湿凝胶, 干胶膜沥滤是指在胶膜干燥和硫化后洗涤附着在模具上的胶膜。

Ng 等^[10]采用预硫化胶乳生产低 EP 和低过敏反应的天然胶乳手套。方法有适当的湿凝胶沥滤和干胶膜沥滤配合、湿凝胶沥滤和胶膜干燥后立即用水喷洒配合及再离心预硫化胶乳 3 种。在每一种方法中, 必须进行一次干燥后的改性玉米淀粉悬浮液浸渍。

在 50℃下, NR 预硫化胶乳经 2~5 min 的湿凝胶沥滤和约 30 s 的干胶膜沥滤, 可生产出低蛋白质含量和低过敏反应的手套。降低天然胶乳手套中 EP 的最有效方法是第 3 种方法与第 1 或 2 种方法联合使用。不同沥滤方法对天然胶乳手套中 EP 含量的影响见表 1。

表 1 不同沥滤方法对天然胶乳手套中 EP 含量的影响

预硫化高氨天	沥滤时间/ min		水喷洒时	EP 的质量分
然胶乳种类	湿凝胶	干胶膜	间/ min	数 ³⁾ × 10 ⁵
常规	5	1.0 ¹⁾	—	4.4
常规	5	0.5 ¹⁾	—	5.1
常规	5	0.5 ²⁾	—	3.7
常规	2	0.5 ¹⁾	—	4.8
常规	2	—	0.5	8.5
常规	2	—	1.0	7.0
常规	2	—	2.0	6.0
经再离心	2	0.5	—	3.4
经再离心	2	—	0.5	2.9

注: 1) 手套未经脱膜还在生产线上, 2) 手套已经脱膜不在生产线上; 3) 采用改进的 Lowry 法, 以牛血清蛋白为标准。沥滤温度为 50℃。

3.1.2 超声波技术与沥滤配合

Eng^[11]的研究表明, 将超声波技术与沥滤配合, 可加速降低预硫化和后硫化胶乳胶膜中 EP 的含量, 且不影响样品老化前后的拉伸强度。超声波技术对胶乳中 EP 含量的影响见图 1 和 2。采用该方法可在较短的沥滤时间内生产出低蛋白质胶乳手套。

3.2 多次离心纯化胶乳

纯化胶乳是指非橡胶物质特别是蛋白质含量很低的浓缩胶乳。主要采用离心洗涤法进行生产。2 次离心后, 胶乳中蛋白质的质量分数约为 1 次离心的 50%; 而 3 次离心后, 胶乳中蛋白质质量分数约为 1 次离心的 40%^[12]。

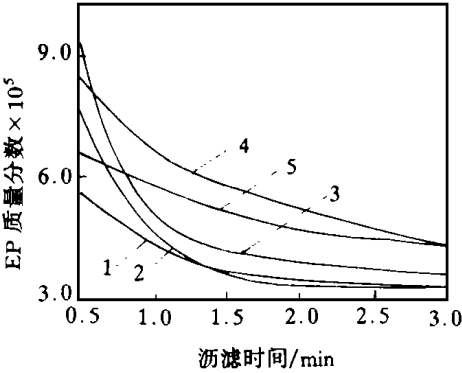


图 1 超声波技术对预硫化胶乳胶膜中 EP 质量分数的影响
沥滤温度: 1—70℃, 2—55℃, 3—35℃, 4—25℃, 5—70℃; 1~4 号样品采用超声波技术

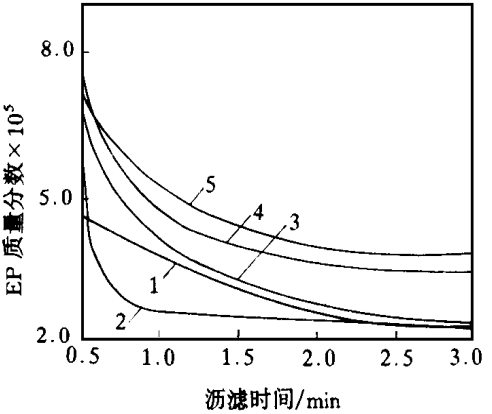


图 2 超声波技术对后硫化胶乳胶膜中 EP 质量分数的影响
注同图 1

3.3 手套表面氯化处理

氯化是降低胶乳手套 EP 含量的一种非常有效的方法。在水溶液中,由浓盐酸与次氯酸钠反应释放出的氯气通过离子机理产生的碳正离子与 NR 发生交联和环化反应。这样 NR 的表面可以作为防止蛋白质迁移的阻断层。此外,氯化还可以使蛋白质变性从而使其难以溶解。在处理后,用氨中和并迅速冲洗可进一步去除 EP。氯化的最佳工艺条件^[13]是用质量分数为 0.002~0.003 的氯溶液处理 3~5 min。采用此方法可使 EP 的质量分数降至 3×10^{-5} 或更低^[14]。

3.4 酶处理

3.4.1 低蛋白质胶乳 (LOPROL)

马来西亚橡胶研究院采用酶对天然胶乳进行脱蛋白处理生产出 LOPROL。Ghazaly^[15] 用该低蛋白质胶乳进行了工厂规模的检查手套的生产试验,结果令人满意。这些手套老化前的拉伸强度为 25~27 MPa; 70℃×7 d 或 100℃×1 d 老化后,拉伸强度保持率大于 90%。LOPROL 手套中 EP 质量分数 $<1\times 10^{-4}$ 。通过干胶膜沥滤(30 s)可进一步将其降低至 6×10^{-5} (见表 2)。

表 2 LOPROL 检查手套中 EP 的质量分数			
手套种类	沥滤时间/min		EP 的质量分数 $\times 10^4$
	湿凝胶	干胶膜	
LOPROL 手套	1.13	—	0.9~1.0
LOPROL 手套	1.13	0.5*	0.3~0.6
高氨胶乳手套	3	—	4.0~8.0

注: *检查手套已经脱模,不在生产线上。湿凝胶沥滤温度为 70℃,干胶膜沥滤温度为室温。

3.4.2 高度脱蛋白天然橡胶(HDPNR)胶乳

日本的住友橡胶工业公司通过水解酶处理,成功地开发出 HDPNR 胶乳并已形成商品化生产规模。HDPNR 胶乳中蛋白质的质量分数是标准高氨胶乳的 1/7。

Hong 等^[16] 用这种 HDPNR 胶乳在一条典型的检查手套浸渍生产线上进行中试生产。该胶乳检查手套的 EP 质量分数相当低(很少大于 1×10^{-4} 。附加的后沥滤(室温×30 min)工艺进一步使 EP 的质量分数 $\leq 5\times 10^{-5}$ 。

3.5 辐射

Varghese 等^[17] 采用一种有别于传统工艺的新方法生产出不含可溶性蛋白质的预硫化胶乳。在此新方法中,经 γ -射线辐射硫化的离心浓缩胶乳经稀释后再进行离心。对于田间胶乳,在先辐射硫化、稀释后再离心浓缩。用此方法生产的胶乳与传统辐射工艺胶乳的比较见表 3。

表 3 采用不同工艺对胶乳 EP 含量和 拉伸强度的影响			
胶 乳	EP 的质量分数× 10 ³		拉伸强度/ M Pa
	橡胶	乳清	
田间胶乳			
离心	1. 20	10. 92	8. 26
辐射和离心	0. 40	13. 02	31. 26
辐射、稀释和离心	未测到	13. 85	29. 86
浓缩胶乳			
辐射	3. 20	—	34. 63

4 结语

由天然胶乳手套中 EP 引起的蛋白质过敏问题已引起人们的极大关注。对此,人们已进行了很多研究,并已有实际可行的方法可降低手套中 EP 含量,大大减少过敏反应的发生,从而使天然胶乳手套产品能够继续造福于人类社会。

参考文献:

[1] 袁子成. 胶乳制品工艺学[M]. 北京: 农业出版社, 1993. 86.

[2] Gorton A D T. Natural rubber gloves for industrial use[J]. NR Technology, 1984, 15(1): 7.

[3] Anon. Malaysian glove industry takes lead in move towards safer gloves[J]. Rubber Developments, 1997, 50(12): 32.

[4] 华南热带作物学院. 天然胶乳的性质与商品胶乳工艺[M]. 北京: 农业出版社, 1990. 111.

[5] 袁子成. 胶乳制品工艺学[M]. 北京: 农业出版社, 1993. 111.

[6] Hasma H. Proteins of natural rubber latex concentrate[J]. Journal of Natural Rubber Research, 1992, 7(2): 102-112.

[7] Bahri A R S, Hamzah S, Ghazaly H M, et al. Latex allergy studies. Location of soluble proteins in latex examination gloves[J]. Journal of Natural Rubber Research, 1993, 8(4): 299-307.

- [8] Azizah M R, Shahnaz M, Hasma H, *et al* Latex protein allergy: A prevalence study of factory workers[J]. *Journal of Natural Rubber Research*, 1996, 11(4): 240-246.
- [9] Yip E, Turjanmaa K, Ng K P, *et al* Allergic responses and levels of extractable proteins in NR latex gloves and dry rubber products[J]. *Journal of Natural Rubber Research*, 1994, 9(2): 79-86.
- [10] Ng K P, Yip E, Mok K L Production of natural rubber latex gloves with low extractable protein content: Some practical recommendations[J]. *Journal of Natural Rubber Research*, 1994, 9(2): 87-95.
- [11] Eng A H. Reduction of extractable proteins in natural rubber latex films[A]. In: *The Korean Institute of Rubber Industry. Proceedings of International Rubber Conference* [C]. Seoul: The Korean Institute of Rubber Industry, 1999. 728-731.
- [12] 华南热带作物学院. 天然胶乳的性质与商品胶乳工艺 [M]. 北京: 农业出版社, 1990. 161.
- [13] Elizabeth K I, Peethambaram N R, Rajammal G, *et al*. Treatment of examination gloves for reducing extractable protein content[J]. *Indian Journal of Natural Rubber Research*, 1996, 9(1): 66-11.
- [14] Aziz N A A. Formulations for heat resistant chlorinated natural rubber latex films[J]. *Journal of Natural Rubber Research*, 1994, 9(2): 109-120.
- [15] Ghazaly H M. Factory production of examination gloves from low protein latex[J]. *Journal of Natural Rubber Research*, 1994, 9(2): 96-108.
- [16] Hong T N, Ichikawa N, Kong F W, *et al*. Highly deproteinized natural rubber latex examination glove production [A]. In: *RRIM-Consult for The Rubber Research Institute of Malaysia. Proceedings of International Rubber Conference* [C]. Kuala Lumpur: RRIM-Consult for The Rubber Research Institute of Malaysia, 1997. 331-334.
- [17] Varghese S, Katsumura Y, Yoshii F, *et al*. Production of soluble protein free latex by radiation process[A]. In: *RRIM-Consult for The Rubber Research Institute of Malaysia Proceedings of International Rubber Conference* [C]. Kuala Lumpur: RRIM-Consult for The Rubber Research Institute of Malaysia, 1997. 127-131.

收稿日期: 2000-10-06

欢迎订购《国内外橡胶制品配方手册》

应广大橡胶加工企业及有关技术人员的要求, 全国橡胶工业信息总站积多次编辑出版国内外橡胶配方手册之经验, 组织有关技术人员及专家收集整理了国内外生产实用配方近 8 000 例, 汇编了一套《国内外橡胶制品配方手册》。本书包括国内及日本、英国、德国、法国、意大利、美国等发达国家近几年的最新轮胎(子午线轮胎、绿色轮胎、斜交轮胎、摩托车轮胎、自行车轮胎、手推车轮胎及翻新轮胎等)、胶管、胶带、胶鞋、电线电缆、汽车用橡胶配件、密封制品、生活用橡胶制品、办公设备密封制品、胶布及建筑材料、其它工业用橡胶制品和橡塑制品生产的实用配方。为突出实用性, 本书着力选取那些在生产中已获得实际应用效果的配方, 或经试验已被证明用于橡胶制品具有优良性能的配方, 有很高的实用和参考价值, 是技术人员的必备工具书, 也是业内收藏之必需。全书分为国内分册和国外分册, 精装 16 开, 美观大方,

内容丰富, 定价 300 元/套(含邮费)。现已出版, 欢迎广大业内人士踊跃订购! 订购办法:

1. 单位及个人均可订购, 份数不限, 凡一次订购 5 套以上的用户按每套书基价优惠 10%, 订款一次付清。

2. 欢迎来人来函或电子邮件订购, 信件请填写详细地址、收件单位部门及收件人, 字迹务必工整、清晰, 以免邮递失误。印数有限, 欲购从速!

3. 银行汇款请汇至北京橡胶工业研究设计院科研部, 开户行: 北京工商银行海淀支行永定路分理处, 帐号: 033009-53(配方手册); 邮局汇款请汇至全国橡胶工业信息总站, 详细地址: 北京西郊半壁店北京橡胶工业研究设计院内, 邮政编码: 100039。

联系人: 赏琦 杨静

电话: (010)68164371, 68182211-2150

传真: (010)68164371

E-mail: rubber@crminet.net.cn