

## การเปรียบเทียบระหว่างห้องปฏิบัติการ เรื่อง การวิเคราะห์สารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชกลุ่มคาร์บาเมตในข้าว

กนกพร อธิสุข และจิตตภา สันต์ตรบ

สำนักคุณภาพและความปลอดภัยอาหาร กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ ถนนติวานนท์ นนทบุรี 11000

**บทคัดย่อ** ในปี พ.ศ. 2547 สำนักคุณภาพและความปลอดภัยอาหาร กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ ได้ดำเนินการเปรียบเทียบระหว่างห้องปฏิบัติการ เรื่อง การวิเคราะห์สารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชกลุ่มคาร์บาเมตในข้าว ให้แก่ห้องปฏิบัติการทดสอบภาคเอกชนแห่งหนึ่ง โดยจัดหาและเตรียมตัวอย่างข้าวสารเจ้าที่ไม่พบการปนเปื้อน บดบดให้ละเอียดและผสมให้เป็นเนื้อเดียวกัน แล้วชั่งน้ำหนัก แบ่งใส่ขวดพลาสติก ขวดละ 50.0 กรัม จำนวน 40 ขวด ขวดตัวอย่างจำนวน 20 ขวด ถูกเก็บเป็น blank sample ที่เหลืออีก 20 ขวด ใช้เป็น spiked sample โดยในวันที่กำหนดส่งตัวอย่าง ทำการเติมสารมาตรฐานคาร์บาเมต 3 ชนิด ลงในแต่ละขวด ได้แก่ aldicarb, carbaryl และ oxamyl ที่ระดับ 1.2, 0.8 และ 1.6 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ตามลำดับ ค่า assigned value ได้มาจากค่าเฉลี่ยผลวิเคราะห์ spiked sample จำนวน 7 ขวด ด้วยวิธีมาตรฐาน และได้ทำการศึกษาความคงตัวของสารที่เติมลงในตัวอย่าง 2 ช่วงเวลา คือ 6 วัน ที่อุณหภูมิ 4 - 8 องศาเซลเซียส และ 2 สัปดาห์ ที่อุณหภูมิห้อง ผลการวิเคราะห์ที่ห้องปฏิบัติการรายงานกลับจะถูกประเมินเทียบกับค่า assigned value โดยใช้ค่า z-score นอกจากห้องปฏิบัติการเข้าร่วมการเปรียบเทียบ จะได้แสดงความสามารถของตนเองในการวิเคราะห์ในลักษณะ external quality control และใช้ซึ่งปัญหาได้แล้ว ยังสอดคล้องต่อข้อกำหนดของระบบคุณภาพ ISO/IEC 17025 อีกด้วย

### บทนำ

ในปัจจุบันห้องปฏิบัติการทดสอบ (Testing laboratory) หากต้องการเป็นที่ยอมรับและมีความน่าเชื่อถือ จำเป็นต้องใช้ระบบคุณภาพที่สอดคล้องกับมาตรฐาน ISO/IEC 17025<sup>(1)</sup> และต้องได้รับการรับรองความสามารถจากหน่วยงานรับรองห้องปฏิบัติการ (Accreditation Body) เพื่อประกันคุณภาพผลการวิเคราะห์ในข้อกำหนดข้อ 5.9 หัวข้อ Assuring the quality of test and calibration results กำหนดว่าห้องปฏิบัติการต้องมีวิธีการควบคุมคุณภาพเพื่อติดตามความเหมาะสม (validity) ของวิธี โดยการเข้าร่วมกิจกรรมการเปรียบเทียบระหว่างห้องปฏิบัติการ (Interlaboratory comparisons)

หรือ การทดสอบความชำนาญ (Proficiency testing) มาตรฐาน ISO/IEC Guide 43-1:1997<sup>(2)</sup> เป็นมาตรฐานที่มีขอบข่ายในการกำหนดหลักการและแนวทางการดำเนินการจัดการ Proficiency testing by interlaboratory comparisons โดยให้นิยามคำว่า Interlaboratory comparisons ว่าเป็นการประเมินผลการวิเคราะห์ตัวอย่างทดสอบเดียวกันหรือเหมือนกันโดยห้องปฏิบัติการ 2 แห่งหรือมากกว่า และ Proficiency testing ว่าเป็นการประเมินความสามารถของห้องปฏิบัติการทดสอบโดย Interlaboratory comparisons ซึ่งในความเป็นจริงแล้ว Interlaboratory comparisons อาจใช้ประโยชน์ได้

หลายประการนอกเหนือจากการติดตาม validity ของวิธี คือมีประโยชน์ในการประเมินความสามารถของห้องปฏิบัติการสำหรับการทดสอบเฉพาะ ใช้ชี้บ่งปัญหาในห้องปฏิบัติการเพื่อหาทางแก้ไขได้ทันที เช่น ความสามารถของนักวิเคราะห์หรือการสอบเทียบเครื่องมือ ใช้ชี้บ่งประสิทธิภาพและความเท่าเทียมของวิธีวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นใหม่กับวิธีมาตรฐานมีประโยชน์ในการเพิ่มความน่าเชื่อถือและความมั่นใจแก่ผู้ใช้บริการ สามารถจำแนกความแตกต่างระหว่างห้องปฏิบัติการที่เข้าร่วมโครงการ และหากนำ Interlaboratory comparisons ไปใช้ประเมินคุณลักษณะเฉพาะของวิธีวิเคราะห์ (Performance characteristics) ก็จะมีคำเรียกเฉพาะว่า Collaborative study และอาจใช้ผล Interlaboratory comparisons ไปกำหนดค่า (Assigned value) ของวัสดุอ้างอิง (Reference materials, RMs) ได้

ห้องปฏิบัติการที่ต้องการเข้าร่วม Interlaboratory comparisons หรือ Proficiency testing ในการทดสอบที่ใช้ระบบคุณภาพจำเป็นต้องสรรหาแผนการทดสอบความชำนาญ (Proficiency testing scheme, PT scheme) ที่เหมาะสม โดยเฉพาะอย่างยิ่งการวิเคราะห์ที่ชนิดตัวอย่าง (matrix) มีความสำคัญ เช่น การวิเคราะห์อาหาร ห้องปฏิบัติการต้องเลือกใช้วิธีที่เหมาะสมกับ matrix ที่ต้องการวิเคราะห์ การเลือก PT scheme ที่เหมาะสมและได้ประโยชน์ที่สุด จำเป็นต้องพิจารณา scheme ที่มี matrix ชนิดเดียวกันกับตัวอย่างที่ทำกรวิเคราะห์อยู่หรืออย่างน้อยมีความคล้ายคลึงกันในด้านใดด้านหนึ่ง รวมทั้งพิจารณาระดับปริมาณที่เหมาะสมกับวิธีที่ใช้ ดังนั้น ปัญหาที่พบคือ PT scheme ที่มีอยู่มักไม่เหมาะสมกับความต้องการของห้องปฏิบัติการ

กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์มีภารกิจหนึ่งในการประกันคุณภาพ คือการเป็นผู้ดำเนินการ

ทดสอบความชำนาญการวิเคราะห์ (PT provider) ในด้านต่างๆ โดยได้ดำเนินการตามมาตรฐาน ISO/IEC Guide 43-1:1997 ในส่วนการวิเคราะห์อาหาร ตั้งแต่ปี พ.ศ. 2540 ได้ดำเนินการอย่างต่อเนื่อง 2 schemes คือ ทางด้านเคมี เรื่องการวิเคราะห์อะฟลาทอกซินในข้าวโพดและถั่วลิสง และทางด้านจุลชีววิทยา เรื่องการวิเคราะห์จำนวนแบคทีเรียทั้งหมดในน้ำ ห้องปฏิบัติการทดสอบทั้งภาครัฐและเอกชนสนใจเข้าร่วมจำนวนมากตลอดมา และยังมีคำร้องขอจากห้องปฏิบัติการเพื่อให้กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์จัด PT scheme มากขึ้น แต่บางครั้งการดำเนินการ PT scheme มีข้อจำกัดหลายประการ เช่น ความคงตัวของสาร เนื่องจากกระบวนการจัดเตรียมตัวอย่างต้องใช้เวลา และสารที่ต้องการวิเคราะห์ (analyte) ในตัวอย่างต้องมีความคงตัวตลอดระยะเวลาการดำเนินการ และจำนวนห้องปฏิบัติการที่สนใจเข้าร่วมควรจะมากพอที่จะคุ้มกับการลงทุน ในการวิเคราะห์สารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชในอาหาร PT scheme ที่มีให้บริการจากต่างประเทศ เช่น AOAC International ประเทศสหรัฐอเมริกา, FAPAS ของ Central Sciences Laboratory ประเทศอังกฤษ และ NARL ของ National Measurement Institute ประเทศออสเตรเลีย คือการวิเคราะห์สารกลุ่มออร์กาโนคลอรีน กลุ่มออร์กาโนฟอสฟอรัส และกลุ่มสารสังเคราะห์ไพรีทรอยด์ ในตัวอย่างผักผลไม้และไขมันสัตว์ ซึ่งสารในกลุ่มนี้มีความคงตัวค่อนข้างสูง ส่วนกลุ่มคาร์บาเมตซึ่งไม่คงตัวนั้นไม่มีแห่งใดให้บริการ เนื่องจากมีห้องปฏิบัติการเอกชนแห่งหนึ่งต้องการขอการรับรองจากสำนักมาตรฐานห้องปฏิบัติการ กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ ในเรื่องการวิเคราะห์สารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชกลุ่มคาร์บาเมตตกค้างในข้าว ซึ่งไม่สามารถหา PT scheme ที่ตรงกับกรทดสอบที่ต้องการขอรับรองได้ สำนัก

คุณภาพและความปลอดภัยอาหารจึงได้รับการร้องขอให้ดำเนินการเปรียบเทียบระหว่างห้องปฏิบัติการ เรื่องการวิเคราะห์สารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชกลุ่มคาร์บาเมตในข้าว ให้กับห้องปฏิบัติการที่ต้องการขอการรับรอง โดยทำการเปรียบเทียบระหว่าง 2 ห้องปฏิบัติการ คือห้องปฏิบัติการสารเคมีกำจัดศัตรูพืชและยาสัตว์ตกค้าง สำนักคุณภาพและความปลอดภัยอาหาร และห้องปฏิบัติการที่ร้องขอ เมื่อเดือนกุมภาพันธ์ 2547 โดยเตรียมตัวอย่างข้าวสารที่ไม่มีการปนเปื้อน แบ่งใส่ขวดตามน้ำหนักที่ต้องการแล้วเติมสารมาตรฐานกลุ่มคาร์บาเมต 3 ชนิด ทำการวิเคราะห์ด้วยวิธีมาตรฐานเพื่อกำหนดค่า assigned value และทำการทดสอบความคงตัว ส่งตัวอย่างให้ห้องปฏิบัติการที่เข้าร่วมเปรียบเทียบทำการวิเคราะห์ แล้วประเมินผลจัดทำรายงาน ผลการเปรียบเทียบระหว่างห้องปฏิบัติการสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ ทั้งต่อห้องปฏิบัติการที่เข้าร่วมเปรียบเทียบและต่อหน่วยงานรับรองห้องปฏิบัติการ

## วัสดุและวิธีการ

### เครื่องมือ

เครื่องปั่นความเร็วสูง (ultracentrifuge mill), เครื่องผสมอาหาร (food mixing machine), เครื่องเขย่า (shaker), HPLC-post column derivatization-fluorescence detector

### สารมาตรฐาน

Aldicarb, carbaryl และ oxamyl ทุกชนิด ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 เป็นผลิตภัณฑ์ของ Chem Services ประเทศสหรัฐอเมริกา เตรียมสารมาตรฐานความเข้มข้น 1.0 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตรใน methanol (stock standard solution) เจือจางสารมาตรฐานด้วย methanol และเตรียม working standard mixture: aldicarb, carbaryl และ oxamyl ความเข้มข้น 60, 40 และ 80 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร

### การเตรียมตัวอย่าง PT sample

1. จัดหาตัวอย่างข้าวสารเจ้าที่ไม่พบการปนเปื้อนสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชกลุ่มสารคาร์บาเมต น้ำหนักประมาณ 5 กิโลกรัม บดละเอียดด้วย ultracentrifuge mill (sieve no. 20) แล้วนำมาผสมด้วยเครื่องผสมอาหารนานครั้งละ 5 นาที รวม 6 ครั้ง สุ่มตัวอย่างจากจุดต่างๆ ในภาชนะ จำนวน 5 จุด จุดละประมาณ 100 กรัม

2. ตรวจสอบวิเคราะห์ปริมาณการตกค้างสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชกลุ่มสารคาร์บาเมตตัวอย่างที่สุ่มมาด้วยวิธี U.S. FDA ซึ่งเป็นวิธีมาตรฐานระดับชาติของสหรัฐอเมริกา<sup>(3)</sup>

3. ชั่งตัวอย่างข้าวสารเจ้าที่ไม่พบการปนเปื้อนสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชกลุ่มสารคาร์บาเมต น้ำหนัก 50.0 กรัม บรรจุในขวดพลาสติก polypropylene ขนาด 125 มิลลิลิตร ปิดฝาแล้วพันทับด้วย parafilm จำนวน 40 ขวด

4. แบ่งขวดตัวอย่างออกเป็น 2 ส่วน ส่วนละ 20 ขวด ตัวอย่างส่วนแรกใช้เป็นตัวอย่าง blank sample ติดฉลาก blank sample no. 01 ถึง blank sample no. 20 บนแต่ละขวด และสุ่มเลือกขวดตัวอย่าง blank sample แบบ random จำนวน 7 ขวด ทำการตรวจวิเคราะห์ปริมาณการตกค้างสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืช กลุ่มสารคาร์บาเมต

5. ตัวอย่างส่วนที่ 2 ใช้เป็นตัวอย่าง spiked sample (ข้าวสารที่เติมสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชกลุ่มคาร์บาเมต) ติดฉลาก spiked sample no. 01 ถึง spiked sample no. 20 ในวันที่นัดหมายให้ห้องปฏิบัติการที่เข้าร่วมโครงการฯ มารับตัวอย่างนำขวดตัวอย่าง spiked sample ทั้งหมดมาตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องอย่างน้อย 3 ชั่วโมง แล้วเติม standard mixture 1 มิลลิลิตร ลงในขวดตัวอย่าง เขย่าขวดตัวอย่างด้วยเครื่องเขย่าเป็นเวลา 5 นาที สุ่มเลือกขวดตัวอย่าง spiked sample แบบ random จำนวน

7 ขวด ทำการตรวจวิเคราะห์ปริมาณการตกค้างสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืช กลุ่มสารคาร์บาเมต

### วิธีวิเคราะห์

วิเคราะห์ตัวอย่างตามวิธีของ U.S. FDA Pesticide Analytical Manual<sup>(3)</sup> section 401 E2 และ DL1 วิธีวิเคราะห์นี้ครอบคลุมสารกลุ่มคาร์บาเมต 14 สาร ได้แก่ aldicarb, aldicarb sulfone, bendiocarb, BPMP, bufencarb, carbaryl, carbofuran, 3-OH carbofuran, isoprocarb, methiocarb, methiocarb sulfoxide, methomyl, oxamyl และ propoxur มีค่า Limit of detection (LOD) เท่ากับ 0.005 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม และ Limit of quantitation (LOQ) เท่ากับ 0.02 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม

### การจัดการตัวอย่าง

ประมาณปลายเดือนธันวาคม 2546 ห้องปฏิบัติการที่เข้าร่วมโครงการฯ ได้รับ protocol ของการเปรียบเทียบระหว่างห้องปฏิบัติการซึ่งเป็นเอกสารแสดงรายละเอียด ลักษณะตัวอย่าง การรายงานผล พร้อมแบบแจ้งความประสงค์เข้าร่วมโครงการฯ และวันที่ 26 มกราคม 2547 ห้องปฏิบัติการมารับตัวอย่างด้วยตัวเองที่สำนักคุณภาพและความปลอดภัยอาหาร ได้แก่ blank sample 1 ขวด และ spiked sample 2 ขวด (โดยติดรหัส S1 และ S2) พร้อมแบบรายงานผลการตรวจวิเคราะห์ ซึ่งได้ให้รายชื่อสารในกลุ่มคาร์บาเมตจำนวน 14 สาร เพื่อให้ห้องปฏิบัติการทราบว่าเป็นขอบข่ายของสารที่อาจมีในตัวอย่าง และกำหนดรูปแบบการรายงานผลให้รายงานปริมาณโดยมีหน่วยเป็นมิลลิกรัมต่อกิโลกรัมด้วยเทคนิค 2 ตำแหน่งและหากสารใดไม่ได้อยู่ในขอบข่ายของวิธีที่ห้องปฏิบัติการจะวิเคราะห์ได้ ให้รายงานโดยใช้คำว่า “not tested”

และกำหนดให้ส่งผลหลังจากที่ได้รับตัวอย่าง 2 สัปดาห์ (ก่อนวันที่ 9 กุมภาพันธ์ 2547) ทางโทรสาร

### การทดสอบความคงตัว (stability)

ได้ทำการทดสอบ spiked sample 2 ลักษณะ คือทดสอบความคงตัวหลังจากเก็บขวดตัวอย่างในตู้เย็นอุณหภูมิ 4 - 8 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 วัน และหลังจากวางขวดตัวอย่างที่อุณหภูมิห้อง (25 - 28 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 2 สัปดาห์ ทำการวิเคราะห์ตัวอย่างลักษณะละ 2 ขวด

### การประเมินผลและจัดทำรายงาน

ประเมินผลโดยใช้ค่า z-score คำนวณจากค่า assigned value จากผลการตรวจวิเคราะห์ของห้องปฏิบัติการสำนักคุณภาพและความปลอดภัยอาหาร นำไปคำนวณค่า RSD และ  $\sigma$  (target value for standard deviation) จาก Horwitz's equation สูตรที่ใช้คำนวณ มีดังนี้

1. คำนวณ %RSD ของค่า assigned value โดยใช้ Horwitz's equation<sup>(4)</sup>

$$\%RSD = 2 C^{-0.1505}$$

โดยที่ C เป็น concentration ratio ของค่า assigned value

2. คำนวณ ค่า target value for standard deviation ( $\sigma$ )<sup>(5)</sup>

$$\sigma = b X$$

โดย ค่า b ได้จากสมการ

$$b = \frac{\%RSD}{100}$$

3. z-score คำนวณจากสมการ

$$z\text{-score} = \frac{x_i - X}{\sigma}$$

โดย  $x_i$  คือ ปริมาณสารที่ห้องปฏิบัติการ  
เข้าร่วมโครงการฯ รายงาน

$X$  คือ ค่า assigned value  
และทำการประเมินค่า  $z$ -score (absolute value)  
โดยมีเงื่อนไข ดังนี้

$z \leq 2$  คือ satisfactory

$2 < z \leq 3$  คือ questionable

$z > 3$  คือ unsatisfactory

หลังจากห้องปฏิบัติการที่เข้าร่วมโครงการฯ ตอบผล  
เป็นเวลา 2 สัปดาห์ จัดทำรายงานและส่งให้  
ห้องปฏิบัติการที่เข้าร่วมโครงการฯ ทางไปรษณีย์

## ผล

ผลการตรวจวิเคราะห์ข้าวสารเจ้าหลังจากชั้น  
ตอนการบดป่นและผสมให้เป็นเนื้อเดียวกัน จำนวน  
5 ตัวอย่าง ตรวจไม่พบสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรู  
พืชกลุ่มคาร์บาเมตทุกตัวอย่าง เมื่อซั่งตัวอย่างใส่  
ภาชนะแล้วสุ่มมา 7 ขวด ทำการตรวจวิเคราะห์อีก  
ครั้ง ขวดละ 1 ซ้ำ ผลตรวจไม่พบสารกลุ่มคาร์บาเมต  
ทุกขวดเช่นกัน ส่วนตัวอย่าง spiked sample ซึ่งเป็น  
ตัวอย่างที่เติมสารมาตรฐาน 3 ชนิด ได้แก่ aldicarb,  
carbaryl และ oxamyl ที่ระดับ 1.2, 0.8 และ 1.6  
มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ตามลำดับ ทำการตรวจ  
วิเคราะห์ในวันถัดมาตามมาตรฐาน จำนวน 7 ขวด  
ผลตรวจพบค่าเฉลี่ยของ aldicarb, carbaryl  
และ oxamyl ซึ่งใช้เป็นค่า assigned value เท่ากับ  
1.15, 0.78 และ 1.50 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม และ  
มีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเท่ากับ 0.02, 0.01 และ  
0.02 ตามลำดับ เมื่อนำค่า assigned value มา  
คำนวณค่า RSD และ  $\sigma$  จาก Horwitz's equation  
ได้ค่า  $\sigma$  ของ aldicarb, carbaryl และ oxamyl เท่ากับ  
0.18, 0.13 และ 0.23 ค่า  $\sigma$  นี้จะถูกนำมาใช้  
ในการคำนวณค่าคะแนน  $z$  ( $z$ -score) เพื่อประเมิน  
ความสามารถห้องปฏิบัติการที่เข้าร่วมโครงการฯ

รายละเอียดปริมาณเฉลี่ยที่ตรวจพบที่ใช้เป็น  
ค่า assigned value และ SD รวมทั้ง relative standard  
deviation ของ reproducibility RSD (%) และ  
 $\sigma$  ที่คำนวณจาก Horwitz's equation (ตารางที่ 1)

ได้ทำการทดสอบความคงตัวของ spiked  
sample 2 ลักษณะ คือทดสอบความคงตัวหลังจาก  
เก็บขวดตัวอย่างในตู้เย็นอุณหภูมิ 4 - 8 องศา  
เซลเซียส เป็นเวลา 6 วัน และหลังจากวางขวด  
ตัวอย่างที่อุณหภูมิห้อง (25 - 28 องศาเซลเซียส)  
เป็นเวลา 2 สัปดาห์ ทำการวิเคราะห์ตัวอย่างลักษณะ  
ละ 2 ขวด ผลการตรวจวิเคราะห์พบว่าสารมาตรฐาน  
ที่เติมทุกชนิด มีความคงตัวยอมรับได้ โดยพิจารณา  
จากค่า  $z$ -score ซึ่งมีค่าน้อยกว่า 2 ทั้งหมด (ตาราง  
ที่ 2)

ห้องปฏิบัติการที่เข้าร่วมโครงการฯ ทำการ  
วิเคราะห์ ตัวอย่าง blank sample 1 ขวด และ spiked  
sample จำนวน 2 ขวด (ให้รหัสเป็น S1 และ S2)  
โดยใช้วิธีที่ห้องปฏิบัติการพัฒนาเอง (in-house  
method) และผ่านการ validate โดยห้องปฏิบัติการ  
เองห้องปฏิบัติการเดียว (single laboratory  
validation) ห้องปฏิบัติการทำการ validate โดยใช้  
ตัวอย่าง spiked matrix ไม่มีการใช้วัสดุอ้างอิงรับรอง  
(certified reference material, CRM) ใดๆ และใช้  
สารมาตรฐาน carbamate standard ที่มีแหล่งที่มา  
เดียวกับที่สำนักคุณภาพและความปลอดภัยอาหารใช้  
ห้องปฏิบัติการแจ้งว่าทำการวิเคราะห์หลังจากได้รับ  
ตัวอย่าง 1 วัน โดยเก็บตัวอย่างที่ได้รับในตู้เย็น  
4 - 8 องศาเซลเซียสก่อนการวิเคราะห์ และ  
รายงานผลการวิเคราะห์กลับภายในเวลาที่กำหนด  
โดยสามารถรายงานชนิดสารคาร์บาเมตได้ถูกต้องทั้ง  
3 ชนิด โดยรายงานว่าวิธีที่ห้องปฏิบัติการใช้  
ครอบคลุมสาร 7 ชนิด จาก 14 ชนิดที่ให้รายชื่อไป  
ได้แก่ aldicarb, carbaryl, isoprocarb, methiocarb,  
oxamyl, fenobucarb และ bendiocarb จากผลการ

วิเคราะห์ตัวอย่าง S1 และ S2 ตรวจพบ aldicarb และ 1.35 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ตามลำดับ และเท่ากับ 0.60 และ 0.85 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ตามรายงานตรวจพบ isoprocarb, methiocarb, carbaryl เท่ากับ 0.55 และ 0.60 มิลลิกรัม fenobucarb และ bendiocarb ปริมาณน้อยกว่าต่อกิโลกรัม ตามลำดับ และ oxamyl เท่ากับ 1.00 0.01 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ทั้งตัวอย่าง S1 และ S2 (ตารางที่ 3)

ตารางที่ 1 ผลการวิเคราะห์ตัวอย่าง spiked sample ในวันที่เต็มสารมาตรฐาน (n = 7)

Carbamates	Spiked level (mg/kg)	Mean ± SD (mg/kg)	Calculated from Horwitz's equation	
			RSD (%)	σ (mg/kg)
Aldicarb	1.2	1.15 ± 0.02	15.66	0.18
Carbaryl	0.8	0.78 ± 0.01	16.61	0.13
Oxamyl	1.6	1.50 ± 0.02	15.05	0.23

ตารางที่ 2 ผลการทดสอบความคงตัวของ PT sample (n = 2)

Carbamates	assigned value (mg/kg)	6 วัน (4 - 8°C)		2 สัปดาห์ (อุณหภูมิห้อง)	
		ค่าเฉลี่ย (mg/kg)	z-score	ค่าเฉลี่ย (mg/kg)	z-score
Aldicarb	1.15	1.09	-0.33	0.90	-1.38
Carbaryl	0.78	0.79	0.08	0.69	-0.69
Oxamyl	1.50	1.40	-0.43	1.35	-0.65

ตารางที่ 3 ผลการวิเคราะห์ที่ห้องปฏิบัติการเข้าร่วมโครงการฯ รายงาน

Carbamates	ปริมาณที่ตรวจพบ (mg/kg)	
	S1	S2
Aldicarb	0.60	0.85
Aldicarb sulfone	NT	NT
Aldicarb sulfoxide	NT	NT
BPMC	NT	NT
Carbaryl	0.55	0.60
Carbofuran	NT	NT
3-OH carbofuran	NT	NT
Isoprocarb	<0.01	<0.01
Methiocarb	<0.01	<0.01
Methomyl	NT	NT
Oxamyl	1.00	1.35
Propoxur	NT	NT
Fenobucarb	<0.01	<0.01
Bendiocarb	<0.01	<0.01

หมายเหตุ NT หมายถึง not tested

เมื่อนำผลการตรวจวิเคราะห์ที่ห้องปฏิบัติการเข้าร่วมโครงการฯ รายงานมาคำนวณค่า z-score ของห้องปฏิบัติการ พบว่า aldicarb ที่ตรวจพบตัวอย่าง S1 มีค่า z-score เท่ากับ -3.00 ส่วนที่ตรวจพบในตัวอย่าง S2 เท่ากับ -1.67 ส่วน carbaryl

มีค่า z-score ของตัวอย่าง S1 และ S2 เท่ากับ -1.77 และ -1.38 ตามลำดับ สำหรับ oxamyl ที่ตรวจพบในตัวอย่าง S1 เท่ากับ -2.17 และในตัวอย่าง S2 เท่ากับ -0.65 (ตารางที่ 4)

ตารางที่ 4 ค่า z-score ของผลที่ห้องปฏิบัติการรายงาน

Carbamates	spiked sample S1		spiked sample S2	
	ปริมาณที่ตรวจพบ (mg/kg)	z-score	ปริมาณที่ตรวจพบ (mg/kg)	z-score
Aldicarb	0.60	-3.00	0.85	-1.67
Carbaryl	0.55	-1.77	0.60	-1.38
Oxamyl	1.00	-2.17	1.35	-0.65

## วิจารณ์

การเปรียบเทียบระหว่างห้องปฏิบัติการสามารถใช้เป็นเครื่องมือในการประเมินความสามารถห้องปฏิบัติการได้ส่วนหนึ่ง แต่ผู้ดำเนินการโครงการฯ ควรมีหลักการและคำนึงถึงปัจจัยต่าง ๆ ที่อาจมีผลกระทบต่อผลการประเมินทำให้ผิดพลาดได้ ห้องปฏิบัติการของสำนักคุณภาพและความปลอดภัยที่เป็นผู้ดำเนินการโครงการนี้มีประสบการณ์การวิเคราะห์สารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชกลุ่มสารคาร์บาเมตโดยวิธีมาตรฐานมาเกือบ 20 ปี และเป็นห้องปฏิบัติการที่ใช้ระบบคุณภาพ ISO/IEC 17025 ในส่วนการเตรียมตัวอย่าง คุณสมบัติความ เป็นเนื้อเดียวกัน และความคงตัวของสารในตัวอย่าง มีความสำคัญอย่างยิ่ง และการส่งตัวอย่างควรจัดส่งตัวอย่างที่เป็น blank sample ไปด้วยพร้อมกันเพื่อให้ห้องปฏิบัติการใช้ผลวิเคราะห์ blank sample ตรวจสอบ contamination ของระบบการวิเคราะห์ ในการเปรียบเทียบครั้งนี้ ใช้ตัวอย่างข้าวสารบด

ละเอียดที่ตรวจไม่พบสารกลุ่มคาร์บาเมตเป็น blank sample ได้ทำการตรวจวิเคราะห์เพื่อยืนยันว่าไม่พบการตกค้างของสารกลุ่มคาร์บาเมต โดยสุ่มตัวอย่างหลังจากบดและผสมก่อนซึ่งแบ่งใส่ขวดมาวิเคราะห์ 5 ตัวอย่าง และเมื่อซึ่งแบ่งใส่ขวดแล้วก็สุ่มวิเคราะห์ซ้ำ อีกครั้ง 7 ขวด ผลตรวจไม่พบทั้งหมด

สารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชกลุ่มคาร์บาเมตจัดเป็นสารที่ไม่มีความคงตัวเมื่อเทียบกับสารกลุ่มอื่น เช่น สาร methomyl ในสภาพอุณหภูมิห้อง methomyl ที่เป็น aqueous solution จะสลายตัวอย่างช้าๆ แต่อัตราการสลายตัวจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเมื่อถูกแสงหรืออากาศ และในสภาวะต่าง ดังนั้นจึงเป็นเหตุผลหนึ่งที่ไม่ได้มี PT scheme ของสารกลุ่มนี้ในอาหาร สาร 3 ชนิดที่เลือกเติมในตัวอย่างข้าวสารเป็นสารที่มีความคงตัวมากกว่าสารส่วนใหญ่ในกลุ่มนี้ โดย aldicarb มีความคงตัวในสภาพเป็นกลาง เป็นกรด และด่างอ่อน ถูก hydrolysed โดยต่างแก่ สลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่า 100 องศา

เซลเซียส และจะถูกเปลี่ยนเป็น aldicarb sulfoxide อย่างรวดเร็วโดย oxidising agents ส่วน carbaryl มีความคงตัวภายใต้สภาวะเป็นกลางและกรดอ่อน ถูก hydrolysed ในสภาวะต่างเป็น 1-naphthol มีความคงตัวต่อแสงและความร้อน ส่วน oxamyl คงตัวในรูปของแข็งและ formulation ในสภาพ aqueous solution สลายตัวอย่างช้าๆ การสลายตัวถูกเร่งได้ด้วยอากาศและแสงแดด<sup>(6)</sup> ความจริงแล้วการเติมสารมาตรฐานลงในตัวอย่างไม่ได้แสดงสภาพที่แท้จริงของการจับของสารกับตัวอย่างอาหาร ตัวอย่างในการทำ PT ควรเป็นตัวอย่างที่มีสารตกค้างที่มาจากการใช้สารนั้น ๆ (incurred residue) แต่เนื่องจากความไม่คงตัวของสารกลุ่มนี้จึงจำเป็นต้องใช้ spiked sample และใช้วิธีการเติมลงในขวดตัวอย่างที่ชั่งน้ำหนักแล้วเป็น analytical portion เท่ากับ 50.0 กรัม ซึ่งเป็นปริมาณที่ห้องปฏิบัติการใช้ในการวิเคราะห์ และสุ่มมาวิเคราะห์จำนวน 7 ขวดวิเคราะห์พร้อมกันในวันที่เติมสารมาตรฐาน โดยใช้วิธีวิเคราะห์ที่เป็นวิธีมาตรฐาน พบว่าสำหรับสาร aldicarb, carbaryl และ oxamyl ซึ่งเติมสารมาตรฐานที่ระดับ 1.2, 0.8 และ 1.6 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ตรวจพบเฉลี่ยเท่ากับ 1.15, 0.78 และ 1.50 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม คิดเป็น Recovery เท่ากับ 95.8%, 97.5% และ 93.8% โดยมีค่า RSD เท่ากับ 1.74%, 1.28% และ 1.33% ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าห้องปฏิบัติการมีความสามารถในการตรวจวิเคราะห์สารกลุ่มนี้โดยวิธีมาตรฐานแสดงได้ด้วยความถูกต้องและแม่นยำสูง ปริมาณดังกล่าวสามารถนำมาใช้เป็นค่า assigned value ได้ เมื่อนำปริมาณเฉลี่ยมาคำนวณค่า  $\sigma$  จาก Horwitz's equation เพื่อใช้ในการคิดค่า z-score ได้ค่า  $\sigma$  เท่ากับ 0.18, 0.13 และ 0.23 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ซึ่งคิดมาจาก RSD เท่ากับ 15.66%, 16.61% และ 15.05% ตามลำดับ

เนื่องจากความไม่คงตัวของสารมาตรฐานและไม่ได้กำหนดสภาพการจับตัวอย่างที่ได้รับก่อนการวิเคราะห์ กรณีห้องปฏิบัติการรับตัวอย่างแล้วยังไม่ทำการวิเคราะห์ทันที จึงได้ทำการทดสอบความคงตัวของตัวอย่างที่เติมสารมาตรฐาน โดยกำหนดเป็น 2 ลักษณะ คือ ลักษณะที่ 1 เก็บในตู้เย็นอุณหภูมิ 4 - 8 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 วัน ผลจากการวิเคราะห์ตัวอย่างในสภาพนี้ 2 ขวด เมื่อนำปริมาณที่ตรวจพบเฉลี่ย ( $n = 2$ ) มาคำนวณอัตราการเปลี่ยนแปลงของปริมาณจากที่ตรวจพบเฉลี่ยในวันที่เติม ( $n = 7$ ) พบว่า aldicarb, carbaryl และ oxamyl ตรวจพบ 94.8%, 101.3% และ 93.3% ตามลำดับ และลักษณะที่ 2 ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 สัปดาห์ เนื่องจากกำหนดให้ห้องปฏิบัติการตอบผลภายใน 2 สัปดาห์ เมื่อนำปริมาณที่ตรวจพบเฉลี่ย ( $n = 2$ ) มาคำนวณอัตราการเปลี่ยนแปลง พบว่า aldicarb, carbaryl และ oxamyl ตรวจพบ 78.3%, 88.5% และ 90.0% ตามลำดับ เพื่อพิจารณาว่าความคงตัวของตัวอย่างที่เติมสารมาตรฐานยอมรับได้หรือไม่ จึงนำปริมาณเฉลี่ยที่ตรวจพบมาคำนวณ z-score โดยใช้ค่า  $\sigma$  เช่นเดียวกับการประเมินผล พบว่าทุกสารมีความคงตัว ทั้งการเก็บที่อุณหภูมิ 4 - 8 องศาเซลเซียส 6 วัน และเก็บที่อุณหภูมิห้อง 2 สัปดาห์ คือได้ค่า absolute z-score ต่ำกว่า 2 ทั้งหมด

จากการรายงานผลการวิเคราะห์ของห้องปฏิบัติการที่เข้าร่วมการเปรียบเทียบ ในแบบรายงานที่แนบไปกับ protocol พบว่าห้องปฏิบัติการที่เข้าร่วมการเปรียบเทียบซึ่งใช้วิธี in-house สามารถตรวจวิเคราะห์ carbamates ได้ 7 ชนิด ได้แก่ aldicarb, carbaryl, isoprocarb, methiocarb, oxamyl, fenobucarb และ bendiocarb และสามารถรายงานการตรวจพบชนิดสารที่เติมได้ถูกต้องแต่ค่า absolute z-score น้อยกว่า 2 ซึ่งถือว่าผลน่าพอใจ ทั้งตัวอย่าง



S1 และ S2 เพียงสารเดียว คือ carbaryl แต่ปริมาณที่ตรวจพบก็ต่ำกว่าค่า assigned value ทั้งหมด และการที่ห้องปฏิบัติการได้รับตัวอย่าง 2 ตัวอย่างโดยไม่ทราบว่าเป็นตัวอย่างที่เติมสารระดับเดียวกัน ผู้ดำเนินการมีความมุ่งหมายเพื่อให้ห้องปฏิบัติการทราบถึงคุณภาพการวิเคราะห์ในการทำซ้ำ (repeatability) โดยการคำนวณค่า HORRAT เปรียบเทียบกับ RSD ของ Horwitz's equation โดย HORRAT เท่ากับ RPD ของการทำซ้ำ ทารด้วย RSD ซึ่งค่า HORRAT ที่ยอมรับได้ เท่ากับ  $0.5 - 2^{(7)}$  จากการวิเคราะห์ตัวอย่าง S1 และ S2 หากคำนวณค่า relative percent difference (RPD %) ของ aldicarb, carbaryl และ oxamyl เท่ากับ 34.5%, 8.7% และ 29.8% คำนวณค่า  $RSD_r$  (repeatability) ซึ่งเท่ากับ 0.66 คูณ  $RSD_R$  ของ Horwitz's equation ที่ระดับปริมาณเฉลี่ยที่ห้องปฏิบัติการตรวจพบ เท่ากับ 11.25%, 11.65% และ 10.46% พบว่า เมื่อคำนวณค่า HORRAT ของ aldicarb, carbaryl และ oxamyl เท่ากับ 3.1, 0.7 และ 2.8 ตามลำดับ

นอกจากนี้ ห้องปฏิบัติการที่เข้าร่วมโครงการฯ ได้รายงานการตรวจพบสารอีก 4 ชนิด ได้แก่ isoprocarb, methiocarb, fenobucarb และ bendiocarb ปริมาณน้อยกว่า 0.01 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ซึ่งถือว่าการตรวจพบที่ไม่ถูกต้อง และเนื่องจากผู้ดำเนินการที่ไม่ได้ให้ห้องปฏิบัติการรายงานผลการวิเคราะห์ blank sample จึงไม่สามารถทราบได้ว่าการตรวจพบสารอีก 4 ชนิดนี้ มาจากการปนเปื้อนในระบบการวิเคราะห์หรือไม่ เพื่อเป็นการช่วยพัฒนาห้องปฏิบัติการจึงได้สอบถามกลับไปยังห้องปฏิบัติการเพื่อหาสาเหตุการตรวจพบสารที่ไม่ได้เติม ผลปรากฏว่า ความเป็นจริงห้องปฏิบัติการตรวจไม่พบสารทั้ง 4 ชนิด แต่กลับรายงานว่า พบน้อยกว่าค่า LOD ของวิธีที่ใช้ ซึ่งเท่ากับ 0.01 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ซึ่งไม่ถูกต้อง

จะเห็นได้ว่าจากกรณีนี้เป็นตัวอย่างที่ดี ที่ทำให้เห็นว่าการเข้าร่วมการเปรียบเทียบระหว่างห้องปฏิบัติการหรือการเข้าร่วมการทดสอบความชำนาญ นอกจากจะทำให้รู้ถึงความสามารถในการตรวจวิเคราะห์ยังสามารถบ่งชี้ปัญหาของห้องปฏิบัติการได้ ผลจากการเปรียบเทียบระหว่างห้องปฏิบัติการครั้งนี้ ทำให้ห้องปฏิบัติการได้ทราบถึงปัญหาที่เกิดขึ้นและเห็นความจำเป็นในการปรับปรุงวิธีการวิเคราะห์และ revalidate วิธีอีกครั้ง รวมทั้งปรับวิธีการรายงานผลการวิเคราะห์ด้วย

ประเด็นการควบคุมคุณภาพผลการวิเคราะห์นี้ ทำให้พิจารณาได้ว่ากรณีห้องปฏิบัติการทดสอบที่ผลการวิเคราะห์มีความสำคัญในการค้าระหว่างประเทศ หรือความสำคัญต่อสุขภาพอนามัยของประชาชน เช่น การวิเคราะห์อาหารเพื่อการนำเข้าหรือส่งออก การเฝ้าระวังความปลอดภัยอาหาร ความถูกต้อง (accuracy) ของผลการตรวจวิเคราะห์ควรสืบย้อน (traceable) ไปยังมาตรฐานให้ได้ ในกรณีการวิเคราะห์สารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืช ซึ่งไม่มีแหล่งสารมาตรฐานอ้างอิงหรือวัสดุอ้างอิงที่มี traceability การใช้ in-house method ที่ผ่านการทำ single laboratory validation โดยใช้ตัวอย่าง spiked sample อาจไม่สามารถแสดงได้ว่าวิธีดังกล่าวมีความถูกต้องและไม่สามารถแสดง traceability ได้ ทำให้ผลการวิเคราะห์ลดความน่าเชื่อถือลง หากเกิดข้อโต้แย้งกันในเรื่องผลการวิเคราะห์

## สรุป

การดำเนินการของกรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ในกิจกรรมการเปรียบเทียบระหว่างห้องปฏิบัติการ เรื่องการวิเคราะห์สารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชกลุ่มคาร์บาเมตในข้าวสารให้กับห้องปฏิบัติการภาคเอกชนแห่งหนึ่ง ซึ่งสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรู

พืชกลุ่มดังกล่าวไม่มีหน่วยงานใดทั้งในประเทศและต่างประเทศดำเนินการแผนการทดสอบความชำนาญ เนื่องจากปัญหาความไม่คงตัวของสารดังกล่าว การดำเนินการนี้ นอกจากจะให้ประโยชน์แก่ห้องปฏิบัติการที่เข้าร่วมการเปรียบเทียบผล ในแง่กิจกรรมการประกันคุณภาพตามข้อกำหนดของ ISO/IEC 17025 และชี้บ่งปัญหาของห้องปฏิบัติการแล้ว ยังเป็นประโยชน์แก่หน่วยงานรับรองความสามารถห้องปฏิบัติการจะสามารถนำข้อมูลไปใช้ประกอบการพิจารณาให้การรับรองได้อีกด้วย

### เอกสารอ้างอิง

1. International Organization for Standardization ISO/IEC 17025-1999: General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. Geneva, (Switzerland); 1999.
2. International Organization for Standardization ISO/IEC 43-1997. Part 1 : Proficiency testing by interlaboratory comparisons. (Part1: Development and operation of proficiency testing schemes). Geneva, (Switzerland); 1997.
3. Mc Mahon BM, Wagner RF, editors. Pesticide analytical manual. 3rd ed. Rockville, (MD) : US Food and Drug Administration; 1999. Vol.1 Sect 401. p. 401. 4 - 12.
4. Horwitz W, Britton P, Chirtel SJ. A simple method for evaluating data from an interlaboratory study. J AOAC International 1998 ; 81(6) : 1257 - 65.
5. Thompson M, Wood R. International harmonized protocol for proficiency testing of (chemical) analytical laboratories. J AOAC International 1993 ; 76(4) : 926 - 40.
6. Tomlin C., editor. The pesticide manual. 10th ed. Surrey, (UK) : The British Crop Protection Council; 1994. p. 24, 100, 679, 757.
7. Horwitz W, editor. Official methods of analysis of AOAC international. 17th ed. Gaithersburg : AOAC International; 2000. Appendix D. p. 9.

## Interlaboratory Comparisons : Analysis of Carbamate Pesticides Residue in Rice

**Kanokporn Atisook and Jitpaka Suntudrob**

*Bureau of Quality and Safety of Food, Department of Medical Sciences, Tiwanond Road, Nonthaburi 11000, Thailand.*

**ABSTRACT** In the year 2004, Bureau of Quality and Safety of Food, Department of Medical Sciences conducted an interlaboratory comparisons of the analysis of the carbamate pesticides residue in rice for a private testing laboratory. White rice sample that was free from pesticides residue was ground and mixed to get a homogeneous sample. Exactly 50.0 g portions of the homogenised sample were weighed into screw-capped plastic bottles. Twenty bottles of the sample were kept as blank. On the day of dispatching, the others 20 bottles of the sample were spiked with mixture of aldicarb, carbaryl and oxamyl at concentration of 1.2, 0.8 and 1.6 mg/kg, respectively. The assigned value of spiking level came from mean result of 7 bottles of spiked samples analyses by the standard method. The stability of the carbamates added was studied by analyzing spiked samples at the periods of 6 days at 4 - 8 °C and 2 weeks at room temperature. Results reported by the participating laboratory were evaluated by comparing with assigned value using z-score. For the laboratory who participated in the interlaboratory comparisons, it could not only demonstrate the capability in term of external quality control, identify the analytical problems but also could facilitate compliance with the requirements of ISO/IEC 17025.

**Key words :** interlaboratory comparisons, carbamate, external quality control