ว กรมวิทย พ 2566; 65 (4): 294-311

การพัฒนาและทดสอบความใช้ได้วิธีวิเคราะห์สารปนเปื้อนตัวแทนกลุ่มสารอินทรีย์ในการประเมินประสิทธิภาพการผลิตพลาสติกแปรใช้ใหม่ชนิดพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (rPET) โดยเทคนิค GC-MS

ชลาธาร แสงเรืองฤทธิ์ ศศิธร ไข่แก้ว ภัสสะริน สายสุวรรณ พิมพิศา ชาวบน ศศิธร หอมดำรงค์วงศ์ และ อุมา บริบูรณ์

สำนักคุณภาพและความปลอดภัยอาหาร กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ นนทบุรี 11000

บทคัดย่อ พลาสติกแปรใช้ใหม่ชนิดพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (recycled polyethylene terephthalate; rPET) ที่จะนำมาใช้บรรจุอาหารต้องผ่านกระบวนการกำจัดสิ่งปนเปื้อนอย่างมีประสิทธิภาพ ตามประกาศกระทรวงสาธารณสุข (ฉบับที่ 435) พ.ศ. 2565 โดยการทดสอบด้วยสารปนเปื้อนตัวแทน (surrogate contaminant testing) และแสดงการกำจัดสารปนเปื้อนแต่ละขั้นตอนในกระบวนการรีไซเคิล การศึกษานี้มีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนาวิธีวิเคราะห์สารปนเปื้อนตัวแทนกลุ่มสารอินทรีย์ใน PET ตามข้อกำหนดในการกำจัดสิ่งปนเปื้อนจากภาชนะพลาสติกที่ใช้แล้ว โดยนำเกล็ดพลาสติกมาแช่ในสารตัวแทนกลุ่มสารอินทรีย์ 4 กลุ่ม ได้แก่ สารระเหยง่ายแบบมีขั้ว (chlorobenzene) สารระเหยง่ายแบบไม่มีขั้ว (toluene) สารไม่ระเหยแบบมีขั้ว (benzophenone และ methyl salicylate) และสารไม่ระเหยแบบไม่มีขั้ว (lindane) สกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ จากนั้นตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-MS ผลการทดสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ พบว่าวิธีนี้มีความจำเพาะเจาะจง กราฟมาตรฐานมีความเป็นเส้นตรง โดยมีค่า $R^2 > 0.995$ สารกลุ่มที่ 1-3 และกลุ่มที่ 4 มีค่า LOD เท่ากับ 0.010 และ 0.020 mg/kg ตามลำดับ ค่า LOQ เท่ากับ 0.020 และ 0.040 mg/kg ตามลำดับ ความแม่นและความเที่ยงวิเคราะห์ความเข้มข้น 3 ระดับ พบว่า %recovery, $\%RSD_r$ และ HORRAT อยู่ในช่วง 86-102, 5.3-7.9 และ 0.3-0.4 ตามลำดับ ผลการตรวจวิเคราะห์พลาสติก PET ที่ปนเปื้อนสารตัวแทนกลุ่มสารอินทรีย์ทั้ง 4 โดยจำลองการปนเปื้อนก่อนและหลังทำความสะอาดด้วยสภาวะต่าง ๆ พบว่าวิธีที่พัฒนาขึ้นนี้มีความเหมาะสมต่อการตรวจวิเคราะห์สารปนเปื้อนตัวแทนกลุ่มสารอินทรีย์ทั้ง 4 กลุ่ม สามารถนำไปใช้เพื่อประเมินประสิทธิภาพการกำจัดสารปนเปื้อนในการผลิตพลาสติก rPET ได้สอดคล้องตามกฎหมาย

คำสำคัญ: สารปนเปื้อนตัวแทนกลุ่มสารอินทรีย์, พลาสติก PET แปรใช้ใหม่, การพัฒนาวิธี, การทดสอบความใช้ได้ของวิธี, GC-MS

Corresponding author E-mail: chalathan.s@dmsc.mail.go.th

Received: 23 May 2023 *Revised: 15 November 2023* *Accepted: 27 November 2023*

บทนำ

พลาสติกนำมาใช้อย่างแพร่หลายทั้งเป็นอุปกรณ์ของใช้ต่าง ๆ และบรรจุภัณฑ์อาหาร พลาสติกส่วนใหญ่สังเคราะห์ขึ้นจากน้ำมันดิบ ในปี ค.ศ. 2021 ทั่วโลกผลิตพลาสติกถึง 390 ล้านตัน[1] ทำให้ปัจจุบันขยะพลาสติกเพิ่มจำนวนอย่างรวดเร็วและก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมเป็นอย่างมาก หลายประเทศให้ความสำคัญและส่งเสริมการนำพลาสติกมาแปรใช้ใหม่ (รีไซเคิล; recycle) เพื่อลดปัญหาขยะพลาสติกที่เพิ่มมากขึ้นจนกลายเป็นมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมและส่งผลต่อสุขภาพของมนุษย์[2,3] อย่างไรก็ตามขยะพลาสติกทั่วโลกได้ถูกนำไปรีไซเคิลเพียง 9% เท่านั้น อีกประมาณ 70% ถูกเผาหรือฝังกลบ และเหลือกว่า 20% ที่ไม่ได้รับการจัดการ[4] เนื่องจากยากต่อการระบุแหล่งที่มาของสิ่งปนเปื้อนในพลาสติกที่ผ่านการใช้งานแล้วหรือคุณสมบัติที่อาจเปลี่ยนไปของพลาสติก ทำให้มีความกังวลเกี่ยวกับคุณภาพของพลาสติกรีไซเคิล โดยเฉพาะเมื่อนำพลาสติกเหล่านี้มาใช้เป็นบรรจุภัณฑ์อาหาร[5,6]

พลาสติกชนิดพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรต (polyethylene terephthalate; PET) เป็นพลาสติกชนิดหนึ่งที่นิยมใช้ในการผลิตขวดใส่เครื่องดื่มและบรรจุภัณฑ์อาหารแบบต่าง ๆ เนื่องด้วยคุณสมบัติที่มีความทนทาน น้ำหนักเบา มีความใส ป้องกันความชื้น และออกซิเจนได้ดี นอกจากนี้พลาสติก PET ที่ใช้บรรจุอาหารยังนิยมในการนำมารีไซเคิลมากที่สุด[7,8] โดยผ่านการรีไซเคิลแบบทุติยภูมิหรือเชิงกล ขั้นตอนของการเตรียมพลาสติกก่อนเข้าสู่กระบวนการรีไซเคิลเริ่มจากกำจัดฉลากและวัสดุชนิดอื่นออกไป แล้วนำมาบดเป็นเกล็ดชิ้นเล็ก ๆ (flake) นำเกล็ดที่ได้มาทำความสะอาดขั้นต้นด้วยวิธีต่าง ๆ เช่น น้ำร้อน เบส น้ำยาฆ่าเชื้อ หรือน้ำยาทำความสะอาด จากนั้นทำให้แห้งและทำความสะอาดโดยเทคโนโลยีขั้นสูง ก่อนนำไปหลอมและอัดขึ้นรูปเป็นเม็ด[9,10]

การกำจัดสิ่งปนเปื้อนในพลาสติกที่ใช้แล้วก่อนนำไปรีไซเคิล ถือว่ามีความสำคัญอย่างมากสำหรับการนำไปใช้เป็นบรรจุภัณฑ์อาหาร ทำให้ประเทศต่าง ๆ ทั้งในยุโรปและสหรัฐอเมริกามีกฎหมายที่เกี่ยวกับการกำจัดสารเคมีปนเปื้อนในพลาสติกที่ใช้แล้วก่อนรีไซเคิล[11,12] รวมถึงประเทศไทยมีประกาศกระทรวงสาธารณสุข (ฉบับที่ 435) พ.ศ. 2565[13] หลักเกณฑ์ เงื่อนไข และแนวทางในการประเมินประสิทธิภาพของกระบวนการผลิตแปรใช้ใหม่และความปลอดภัยของเม็ดพลาสติกแปรใช้ใหม่ ผู้ผลิตต้องจำลองสถานการณ์การปนเปื้อนและกำจัดสารปนเปื้อนก่อนผลิตภาชนะบรรจุที่ทำจากพลาสติกแปรใช้ใหม่แบบทุติยภูมิ โดยการทดสอบด้วยสารปนเปื้อนตัวแทน (surrogate contaminants testing) ซึ่งกำหนดให้สารปนเปื้อนตัวแทนที่ตกค้างในขั้นตอนสุดท้ายของกระบวนการแปรใช้ใหม่ใน rPET ไม่เกิน 210 $\mu g/kg_{PET}$[14]

การทดสอบด้วยสารปนเปื้อนตัวแทนกลุ่มสารอินทรีย์ ตามแนวทางของประกาศสำนักงานคณะกรรมการอาหารและยา[14] โดยนำเกล็ดพลาสติกบริสุทธิ์ที่ยังไม่ผ่านการใช้งานมาแช่สารปนเปื้อนตัวแทน (surrogates) ซึ่งได้กำหนดสารตัวแทนที่เป็นสารอินทรีย์ไว้ 4 กลุ่ม คือ 1) สารระเหยง่ายแบบมีขั้ว 2) สารระเหยง่ายแบบไม่มีขั้ว 3) สารไม่ระเหยแบบมีขั้ว และ 4) สารไม่ระเหยแบบไม่มีขั้ว แต่ละกลุ่มให้เลือกอย่างน้อย 1 ชนิด เติมตัวทำละลายและแช่เกล็ดพลาสติกในภาชนะปิดที่สภาวะอุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสม เพื่อให้พลาสติกดูดซับสารตัวแทน จากนั้นนำไปทำพลาสติกที่ผ่านกระบวนการกำจัดสิ่งปนเปื้อนในระดับห้องปฏิบัติการหรือระดับต้นแบบ ซึ่งสามารถเป็นตัวแทนสภาวะของกระบวนการผลิตจริงได้ และตรวจวิเคราะห์ความเข้มข้นที่เหลือของสารปนเปื้อนตัวแทนในแต่ละกระบวนการ งานวิจัยในต่างประเทศส่วนใหญ่วิเคราะห์สารปนเปื้อนตัวแทนกลุ่มสารอินทรีย์ โดยจำลองสถานการณ์การปนเปื้อนด้วยสารเคมี เช่น chlorobenzene toluene phenol และ benzophenone เป็นต้น สกัดพลาสติกโดยตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ และวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทรกราฟี (GC) ได้แก่ GC-ECD, GC-FID และ HS-GC-MS เป็นต้น[15,16] ดังนั้นผู้วิจัยจึงได้ศึกษาพัฒนาวิธีการวิเคราะห์สารปนเปื้อนตัวแทนในพลาสติก PET โดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมทรี (GC-MS) เนื่องจากเป็นเทคนิคที่มีความไวในการวิเคราะห์ สามารถวิเคราะห์สารอินทรีย์ได้หลายชนิดพร้อมกัน มีความจำเพาะ สามารถวิเคราะห์สารในปริมาณที่ต่ำได้ และมีอยู่ในห้องปฏิบัติการ

งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อพัฒนาวิธีและทดสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์สารปนเปื้อนตัวแทนสารอินทรีย์ 4 กลุ่ม ที่ใช้ในการประเมินประสิทธิภาพการกำจัดสิ่งปนเปื้อนในกระบวนการผลิต rPET ได้แก่ กลุ่มที่ 1 chlorobenzene กลุ่มที่ 2 toluene กลุ่มที่ 3 benzophenone และ methyl salicylate และกลุ่มที่ 4 lindane ในพลาสติกชนิด PET โดยเติมสาร 4 กลุ่มข้างต้น ในเกล็ดพลาสติก PET สกัดด้วยตัวทำละลาย และวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-MS จำลองสถานการณ์การปนเปื้อนโดยแช่เกล็ดพลาสติก PET กับสารปนเปื้อนตัวแทนทั้ง 4 กลุ่ม นำไปผ่านกระบวนการกำจัดสิ่งปนเปื้อน จากนั้นวิเคราะห์ปริมาณสารปนเปื้อนตัวแทนที่เหลืออยู่ในแต่ละขั้นตอนการกำจัดสารปนเปื้อนระหว่างกระบวนการรีไซเคิล เพื่อเป็นการยืนยันว่าวิธีวิเคราะห์ที่พัฒนา สามารถวิเคราะห์สารปนเปื้อนตัวแทนที่ใช้ประเมินประสิทธิภาพการกำจัดสิ่งปนเปื้อนในกระบวนการผลิต rPET ได้

วัสดุและวิธีการ

สารมาตรฐาน

benzophenone และ methyl salicylate ความบริสุทธิ์ > 99% (Sigma Aldrich, USA), toluene ความบริสุทธิ์ 99.8% (Alfa Aesar, Korea), chlorobenzene GC grade (Merck, Germany) และ lindane (gamma-HCH) ความบริสุทธิ์ 99.45 ± 0.30% (Dr. Ehrenstorfer, Germany)

สารเคมี

1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP) ความบริสุทธิ์ 99.5% (Acros Organics, Belgium), isopropanol (AR grade), sodium hydroxide (NaOH) pellets 98% และ Triton-X100 (ultra-pure), ethanol (AR grade)

การเตรียมสารมาตรฐาน

สารละลายมาตรฐาน stock solution ความเข้มข้น 2000 mg/L เตรียมโดยชั่งสารมาตรฐานแต่ละชนิด 50 mg แยกกัน ละลายและปรับปริมาตรด้วย isopropanol ในขวดวัดปริมาตรขนาด 25 mL

สารละลายมาตรฐานความเข้มข้น 1 mg/L เตรียมสารละลายมาตรฐานผสม (chlorobenzene, toluene, methyl salicylate และ benzophenone) และสารละลายมาตรฐาน lindane แยกจากชนิดอื่น โดยดูด stock solution สารละลายมาตรฐานแต่ละชนิด 25 µL ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 50 mL ปรับปริมาตรด้วย isopropanol

เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่อง GC-MS (Agilent 7890B, United States) พร้อมเครื่องฉีดตัวอย่างอัตโนมัติสำหรับ GC รุ่น G4513A Column HP-5MS เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.32 mm ยาว 30 m ความหนาฟิล์ม 25 µm (Agilent, United States), เครื่องบดละเอียด (POWTEQ LM200, China), เครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง (Sartorius ED224S, Thailand), ตู้อบร้อน (Memmert UF160, Germany) และเครื่องแก้ว class A

การเตรียมตัวอย่าง

การเตรียมตัวอย่างเพื่อทดสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ โดยใช้ขวดพลาสติก PET บริสุทธิ์ (vPET) ตัดตัวอย่างขวด PET ให้เป็นเกล็ดพลาสติกโดยใช้กรรไกร จากนั้นและบดด้วยเครื่องบดละเอียด

การสกัดตัวอย่างพลาสติก

ชั่งตัวอย่างพลาสติกที่บด 0.5 กรัม ใส่ในขวดแก้ว สกัดสารปนเปื้อนตัวแทนโดยเติมตัวทำละลาย HFIP ลงในตัวอย่าง นำเข้าตู้อบร้อนที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นเติม isopropanol นำเข้าตู้อบร้อนที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทำให้เย็นลงที่อุณหภูมิ 4°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง เพื่อตกตะกอนพลาสติก[15] นำสารละลายที่ได้วิเคราะห์หาปริมาณสารปนเปื้อนตัวแทนด้วยเครื่อง GC-MS

การตรวจวัดชนิดและปริมาณสารปนเปื้อนตัวแทน

พัฒนาวิธีวิเคราะห์สารปนเปื้อนตัวแทนกลุ่มสารอินทรีย์ด้วยเครื่อง GC-MS กำหนดค่า m/z ของ scan

mode ช่วง 45–350 และนำ m/z ที่ได้มาวิเคราะห์ปริมาณด้วย SIM mode โดยใช้สภาวะเครื่อง คือ Inlet: Split mode ที่ Split ratio: 2:1 และ 10:1 ที่อุณหภูมิ 250°C อุณหภูมิ oven เริ่มต้น 50°C และเพิ่มอุณหภูมิเป็นลำดับจนถึง 300°C Flow 1.0–1.2 mL/min อุณหภูมิ MS Source: 230°C และ MS Quad: 150°C หาปริมาณสารปนเปื้อนตัวแทน โดยการอ่านค่าเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นกับ peak area ของสารมาตรฐาน

การทดสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ (method validation)

การทดสอบความจำเพาะเจาะจง (specificity)

เตรียมสารละลายมาตรฐานเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร วิเคราะห์ค่า m/z ของแต่ละสารมาตรฐาน โดยใช้ scan mode และตรวจสอบการแยกของสารทั้ง 5 ชนิด สารทั้งหมดต้องมีค่า retention time แยกกันชัดเจน

การทดสอบความเป็นเส้นตรง ช่วงการวิเคราะห์ (linearity, working range) และ matrix effect

เตรียมสารละลายมาตรฐาน chlorobenzene, toluene, methyl salicylate และ benzophenone ให้แต่ละสารมีความเข้มข้นที่ 5, 10, 35, 60, 85, 110 และ 135 µg/L และ lindane ที่ความเข้มข้น 10, 35, 60, 85, 110, 135 และ 160 µg/L ใน isopropanol (reagent blank) จากนั้นวัด peak area ของสารและสร้างกราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นกับ peak area พิจารณาสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (coefficient of determination; R^2) ของทุกกราฟมาตรฐานต้องไม่น้อยกว่า 0.995 และทำ residue plot เพื่อยืนยันความเป็นเส้นตรง

เตรียม spiked sample โดยเติมสารมาตรฐานลงในตัวอย่าง vPET (matrix blank) ให้ได้ความเข้มข้นเหมือนการทดสอบความเป็นเส้นตรง ก่อนทำการสกัด โดยวิเคราะห์ความเข้มข้นระดับละ 3 ซ้ำ สร้างกราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นที่เติมกับความเข้มข้นที่พบ ทดสอบความเป็นเส้นตรง และทดสอบช่วงความเชื่อมั่น (confidential interval; CI) ของ slope ครอบคลุม 1 และ CI ของ intercept ครอบคลุม 0 หรือไม่ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ถ้าครอบคลุมแสดงว่าไม่มี matrix effect

ขีดจำกัดของการตรวจพบ (limit of detection; LOD)

ทดสอบค่า LOD ของสารตัวแทนกลุ่มสารอินทรีย์ โดยประเมินจากการคำนวณค่า SD ที่ได้จากการเติมสารมาตรฐานลงใน matrix blank ที่ระดับความเข้มข้น 5 และ 10 µg/L สำหรับสารกลุ่มที่ 1–3 และกลุ่มที่ 4 ตามลำดับ ซึ่งเป็นความเข้มข้นระดับต่ำสุดของกราฟมาตรฐาน ทำการทดสอบ 10 ซ้ำ ประเมินค่า LOD = 3SD

ขีดจำกัดของการวัดเชิงปริมาณ (limit of quantitation; LOQ)

กำหนดค่า LOQ ของสารกลุ่มที่ 1–3 และกลุ่มที่ 4 ที่ความเข้มข้น 0.020 และ 0.040 mg/kg ยืนยันค่า LOQ โดยเติมสารมาตรฐานที่ระดับความเข้มข้น 0.005 และ 0.010 mg/L ตามลำดับ ลงใน matrix blank วิเคราะห์ 10 ซ้ำ คำนวณ %recovery อยู่ในช่วง 60–115 กำหนดเกณฑ์การยอมรับ $\%RSD_r$ เทียบกับค่า predicted RSD_R จาก Horwitz formula และคำนวณค่า HORRAT(r) กำหนดเกณฑ์ยอมรับตาม AOAC[17] มีค่า 0.3–1.3 ดังสมการที่ 1

การทดสอบความแม่น (accuracy) และความเที่ยง (precision)

ทดสอบโดยเติมสารมาตรฐานทั้ง 4 กลุ่ม ลงใน matrix blank ที่ระดับความเข้มข้น 3 ระดับ วิเคราะห์ระดับละ 7 ซ้ำ คำนวณปริมาณเทียบกับกราฟมาตรฐาน แล้วคำนวณค่า %recovery, $\%RSD_r$ โดยเกณฑ์ยอมรับความแม่น: recovery 80–110% และเกณฑ์ยอมรับความเที่ยง: HORRAT(r) = 0.3–1.3[17] ดังสมการที่ 1

$$\text{HORRAT(r)} = \frac{RSD_r}{\text{predicted } RSD_R} \qquad \text{สมการที่ 1}$$

ความเที่ยงระหว่างกลาง (intermediate precision) ทดสอบโดยเติมสารมาตรฐานทั้ง 4 กลุ่มลงใน matrix blank ที่ระดับความเข้มข้น 3 ระดับ วิเคราะห์แยกกัน 3 วัน วันละ 8 ซ้ำ[18] แล้วคำนวณค่า %relative intermediate standard deviation (%RSD_i) โดยใช้สถิติ one-way ANOVA เทียบกับค่า predicted RSD_R[17] (interlaboratory reproducibility standard deviation) โดย %RSD_i จะต้องน้อยกว่า predicted RSD_R ดังสมการที่ 2

$$\text{HORRAT(R)} = \frac{RSD_R}{\text{predicted } RSD_R} \quad \text{สมการที่ 2}$$

การประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวิเคราะห์ (uncertainty)

คำนึงถึงแหล่งของความไม่แน่นอนทุกแหล่ง โดยรวมค่าความไม่แน่นอนทั้งหมดและคำนวณค่าความไม่แน่นอนขยายที่ระดับความเชื่อมั่น 95%[19]

การวิเคราะห์พลาสติก PET ที่ปนเปื้อนสารตัวแทน

นำวิธีวิเคราะห์ที่ผ่านการทดสอบความใช้ได้มาวิเคราะห์พลาสติก PET ที่จำลองสถานการณ์การปนเปื้อนสารตัวแทน เพื่อประเมินประสิทธิภาพของวิธี

การจำลองสถานการณ์การปนเปื้อน และวิเคราะห์ปริมาณสารตัวแทนที่ปนเปื้อนใน PET

ตัดพลาสติก vPET ที่มีความหนา 0.3 และ 0.6 mm ให้เป็นเกล็ดขนาดเล็ก ชั่ง 30 กรัม ในขวดแก้วที่มีฝาปิด เติมสารละลายสารปนเปื้อนตัวแทน กลุ่มที่ 1 และ 2 (chlorobenzene และ toluene) ความเข้มข้น 10% v/v กลุ่มที่ 3 (benzophenone และ methyl salicylate) ความเข้มข้น 1% v/v และกลุ่มที่ 4 (lindane) ความเข้มข้น 1 %w/w ละลายและปรับปริมาตรเป็น 150 mL ด้วยตัวทำละลาย isopropanol และ hexane แช่เกล็ดพลาสติกให้ดูดซับสารที่สภาวะที่แตกต่างกัน 2 สภาวะ คือ 1) อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 14 วัน[11] 2) อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 7 วัน[15] เตรียมตัวอย่างละ 3 batches วิเคราะห์ batch ละ 3 ซ้ำ จากนั้นแยกตัวอย่างเกล็ดพลาสติกออกจากสารปนเปื้อน ล้างพื้นผิวด้วย 10% v/v ethanol[15] วิเคราะห์ปริมาณเริ่มต้นของสารปนเปื้อนตัวแทนในเกล็ดพลาสติก (C_0) และทำการกำจัดสิ่งปนเปื้อนในเกล็ดพลาสติกด้วยวิธีที่แตกต่างกัน ดังนี้ 1) ล้างด้วย 1% v/v Triton-X100 ที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 15 นาที และอบแห้งที่อุณหภูมิ 160°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง[20] 2) ล้างด้วย 2% w/v NaOH ที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 30 นาที และอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 130°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อไล่ความชื้น จากนั้นให้ความร้อน 220°C เป็นเวลา 30 นาที [21] และ 3) บดเกล็ดพลาสติกให้เล็กลงและล้างด้วย 2% w/v NaOH ผสมกับ 2% v/v Triton-X100 ที่สภาวะเดียวกับวิธีที่ 2 กรณีกำจัดสิ่งปนเปื้อนตามวิธีที่ 2 และ 3 เลือกเฉพาะความหนา 0.6 mm ที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 7 วัน เป็นตัวแทนในการวิเคราะห์

จากนั้นบดพลาสติกและสกัดสารปนเปื้อน นำไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC-MS วัดปริมาณสารปนเปื้อนที่คงเหลือหลังทำการล้าง (C_1; ปริมาณที่ได้จากสภาวะที่ 1–3 กำหนดเป็น C_{1-1}–C_{1-3}) คำนวณหาประสิทธิภาพการกำจัดสารปนเปื้อน (% decontamination efficiency) ดังสมการที่ 3

$$\text{ค่าประสิทธิภาพการกำจัดสารปนเปื้อน} = \frac{(C_0 - C_{1-x})}{C_0} \times 100 \quad \text{สมการที่ 3}$$

หลักเกณฑ์ เงื่อนไข และแนวทางในการประเมินประสิทธิภาพของกระบวนการผลิตแปรใช้ใหม่[14] กำหนดว่า หากปริมาณ C_0 ต่ำกว่าค่าการดูดซับ (sorption value) ของสารปนเปื้อนตัวแทน ดังแสดงในตารางที่ 1 ต้องทำการแก้ไขปริมาณที่หายไปโดยคูณแฟคเตอร์ (simple factor) ของสารตัวแทนแต่ละชนิด ดังสมการที่ 4

$$\text{Simple factor} = \frac{(\text{Sorption Value})}{C_0} \quad \text{สมการที่ 4}$$

ตารางที่ 1 ค่าการดูดซับ (sorption value) ของสารปนเปื้อนตัวแทนในพลาสติก PET ที่ระยะเวลา 365 วัน อุณหภูมิ 25°C[11]

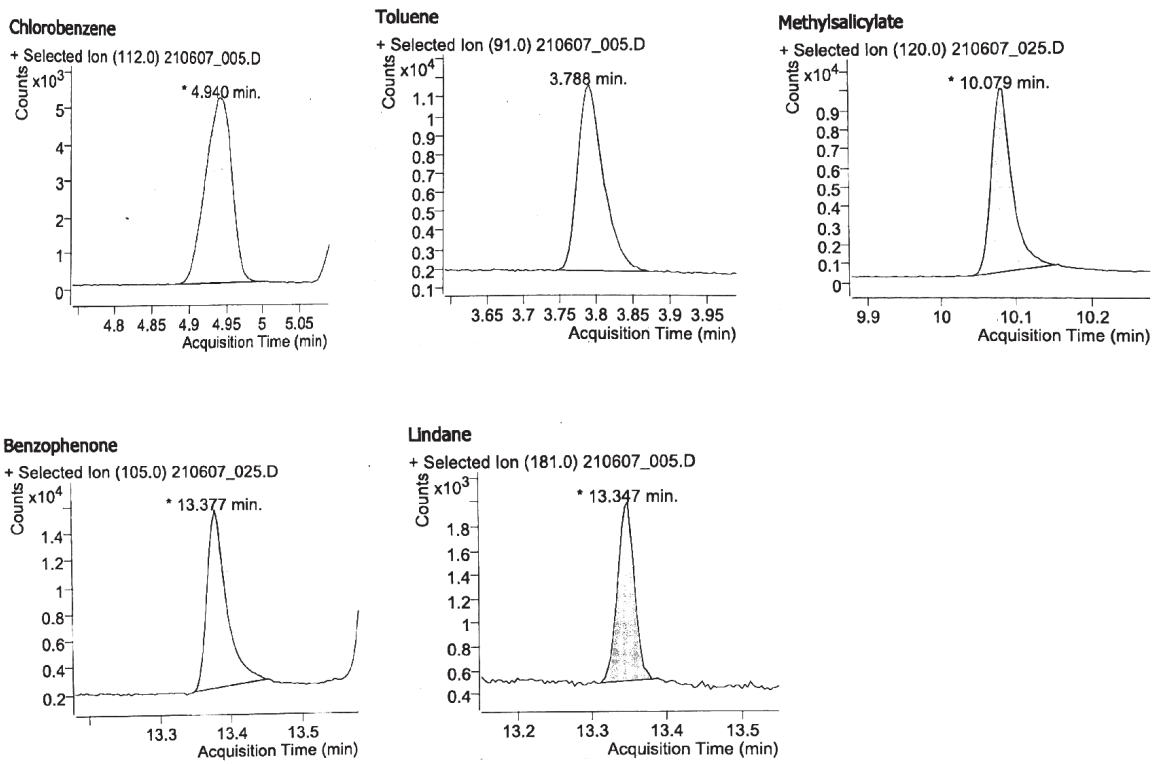
กลุ่มสารปนเปื้อนตัวแทน	ชนิดสารปนเปื้อนตัวแทน	Sorption Value (mg/kg)
สารระเหยง่ายแบบมีขั้ว	Chlorobenzene	1,080
สารระเหยง่ายแบบไม่มีขั้ว	Toluene	780
สารไม่ระเหยแบบมีขั้ว	Methyl salicylate	200
	Benzophenone	49
สารไม่ระเหยแบบไม่มีขั้ว	Lindane	750

ผล

การทดสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์

ความจำเพาะเจาะจง

ผลการทดสอบความจำเพาะของสารปนเปื้อนตัวแทน chlorobenzene, toluene, methyl salicylate, benzophenone และ lindane ด้วยเทคนิค GC-MS พบว่าค่า m/z หลักของสารตัวแทน คือ 112, 91, 120, 105 และ 181 ตามลำดับ และ retention time ของสารตัวแทนดังกล่าว คือ 4.94, 3.78, 10.08, 13.38 และ 13.35 นาที ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 1 พบว่าวิธีวิเคราะห์โดย GC-MS มีความจำเพาะต่อสารปนเปื้อนตัวแทนแต่ละชนิด



ภาพที่ 1 โครมาโทรแกรมของสารมาตรฐานสารปนเปื้อนตัวแทน 5 ชนิด: chlorobenzene; m/z =112/77, toluene; m/z =91/92, methyl salicylate; m/z = 120/152, benzophenone; m/z = 105/182 และ lindane; m/z = 181/219

ความเป็นเส้นตรง ช่วงการวิเคราะห์ และ matrix effect

ผลการทดสอบความเป็นเส้นตรงและช่วงของการวิเคราะห์สารมาตรฐานสารปนเปื้อนตัวแทน พบว่ากราฟมาตรฐานมีความเป็นเส้นตรงตลอดช่วงการวิเคราะห์ ดังแสดงในตารางที่ 2 โดยมีค่า R^2 อยู่ในช่วง 0.9986–0.9997 (เกณฑ์ยอมรับ ≥ 0.995) และจาก residual plot พบว่าข้อมูลมีการกระจายตัวรอบเส้น 0 ดังแสดงในภาพที่ 2

การทดสอบ matrix effect พบว่าความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารมาตรฐานสารปนเปื้อนตัวแทนที่เติมใน matrix blank (แกน x) กับความเข้มข้นที่พบ ซึ่งอ่านได้จากกราฟ (แกน y) เป็นเส้นตรงตลอดช่วงที่ทดสอบ โดยมีค่า R^2 อยู่ในช่วง 0.9950–0.9981 ดังแสดงในภาพที่ 3

ผลการทดสอบช่วงความเชื่อมั่น (confidential interval; CI) ของ slope ที่ความเชื่อมั่น 95% ของแต่ละสารปนเปื้อนตัวแทน ดังแสดงในตารางที่ 3 พบว่าค่า CI ของ slope ครอบคลุม 1 และค่า CI ของ intercept ครอบคลุม 0 แสดงว่าไม่มีผลกระทบจากเมทริกซ์ (matrix effect)

ขีดจำกัดของการตรวจพบ (LOD) และขีดจำกัดของการวัดเชิงปริมาณ (LOQ)

ผลการทดสอบค่า LOD ของสารปนเปื้อนตัวแทนกลุ่มสารอินทรีย์ ได้จากการคำนวณโดย LOD=3SD สำหรับสารกลุ่มที่ 1–3 และกลุ่มที่ 4 มีค่าเท่ากับ 0.010 และ 0.020 mg/kg ตามลำดับ และค่า LOQ เท่ากับ 0.020 และ 0.040 mg/kg ตามลำดับ พบค่า %recovery เฉลี่ย ในช่วง 76.9–100.4, %RSD ในช่วง 8.2–12.3 และ HORRAT(r) ในช่วง 0.3–0.4 ซึ่งอยู่เกณฑ์การยอมรับ[17] ดังแสดงในตารางที่ 4

ความแม่นและความเที่ยง

การทดสอบค่าความแม่นและความเที่ยงภายใต้เงื่อนไขการทวนซ้ำได้ (repeatability condition) พบว่าความแม่นที่ประเมินจากค่า %recovery เฉลี่ยของสารปนเปื้อนตัวแทนทั้ง 3 ระดับความเข้มข้น อยู่ในช่วง 85.8–101.5 ความเที่ยงที่ประเมินจากค่า %RSD ของสารปนเปื้อนตัวแทนอยู่ในช่วง 5.3–7.9 และ HORRAT(r) อยู่ในช่วง 0.3–0.4 ซึ่งเป็นไปตามเกณฑ์ยอมรับ[17] ดังแสดงในตารางที่ 5

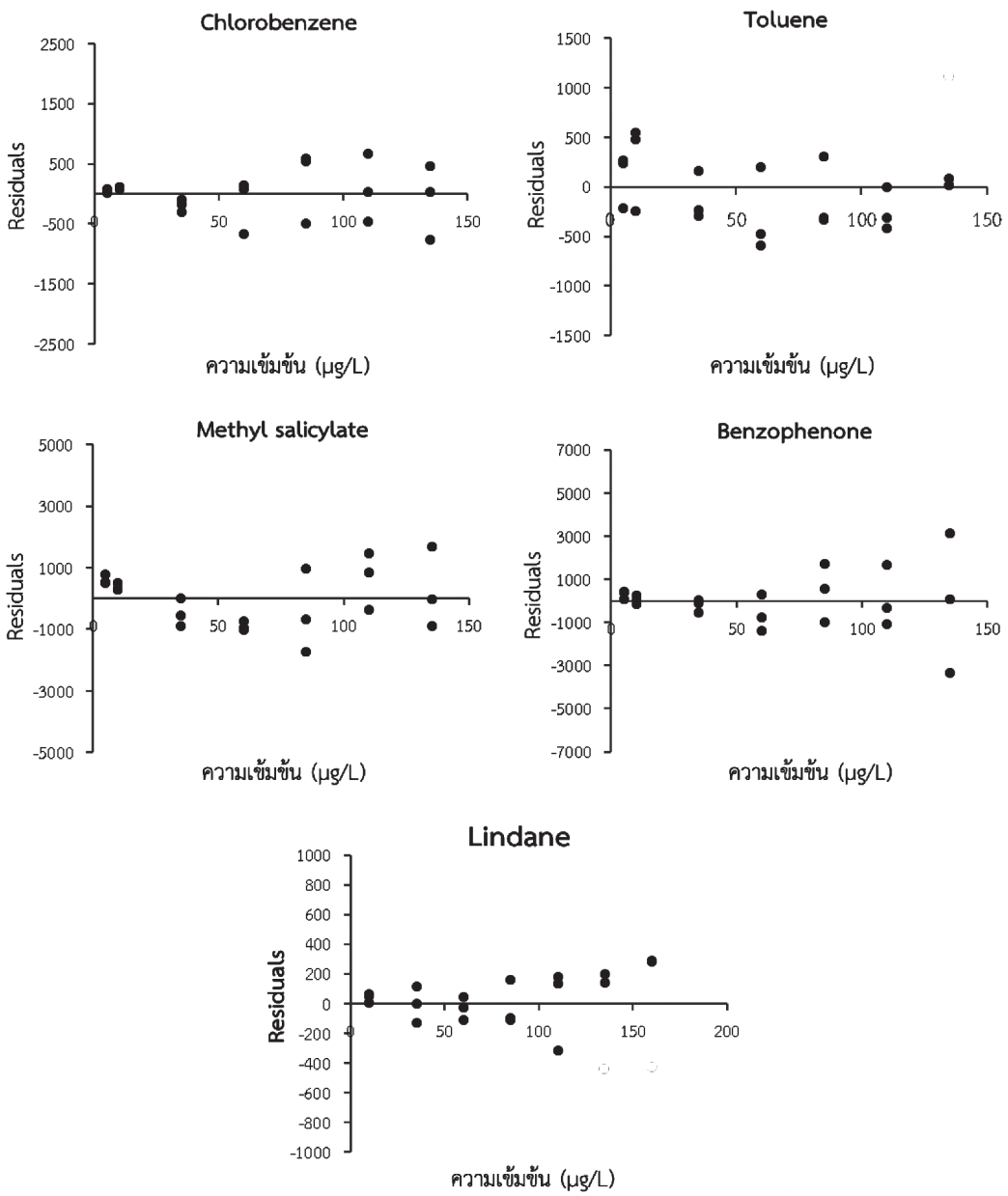
ผลการทดสอบภายใต้ intermediate condition จากการวิเคราะห์สารปนเปื้อนตัวแทน พบว่าความแม่นที่ประเมินจากค่า %recovery เฉลี่ยของสารปนเปื้อนตัวแทนอยู่ในช่วง 82.6–96.1 ความเที่ยงที่ประเมินจากค่า %RSD อยู่ในช่วง 9.8–17.1 ดังแสดงในตารางที่ 6

ความไม่แน่นอนของการวิเคราะห์

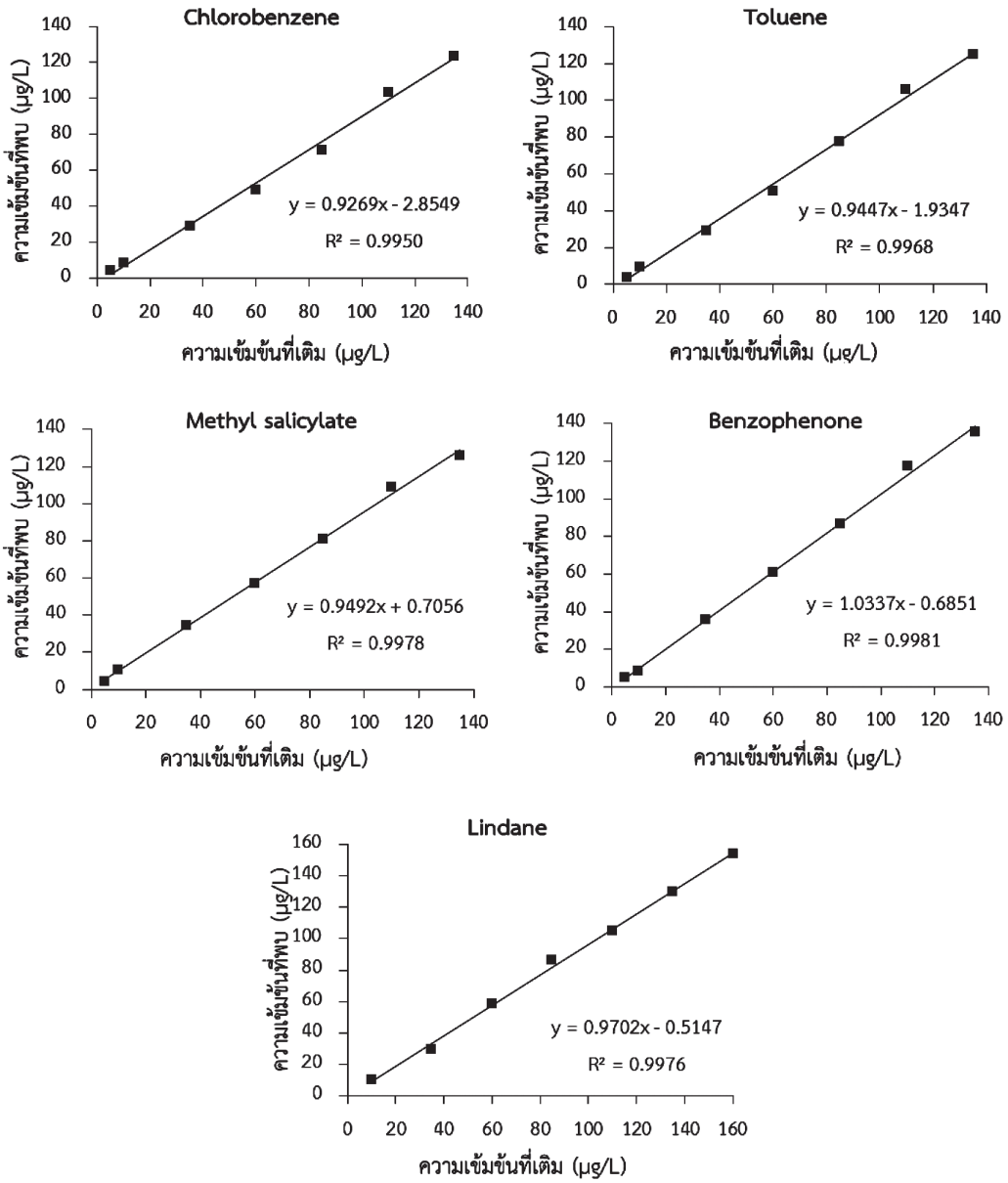
จากการประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวิเคราะห์สารปนเปื้อนตัวแทนกลุ่มสารอินทรีย์ พบแหล่งที่มาของความไม่แน่นอน ได้แก่ ปริมาตรของสารละลายมาตรฐาน การชั่งน้ำหนักตัวอย่าง (sample weight) เครื่องแก้วที่ใช้วัดปริมาตร (sample volume) การเตรียมกราฟมาตรฐาน (calibration curve) ความเข้มข้นของตัวอย่างที่อ่านได้จาก calibration curve (concentration of sample) ความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์ (precision) และความเบี่ยงเบนจากค่าจริง recovery (bias) โดยเลือกใช้ระดับความเข้มข้นต่ำที่สุดในการทดสอบเป็นเวลา 3 วัน วันละ 8 ซ้ำ พบว่าจากการคำนวณความไม่แน่นอนขยายที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ของสารตัวแทน chlorobenzene, toluene, methyl salicylate, benzophenone และ lindane เท่ากับ 17.92%, 20.60%, 12.31%, 20.13% และ 11.13% ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 7 สัดส่วนค่าความไม่แน่นอนจากแหล่งความไม่แน่นอนที่ส่งผลต่อการวิเคราะห์สารปนเปื้อนตัวแทนมากที่สุด คือความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์เท่ากับ 68.05, 59.79, 55.18, 70.42 และ 61.47% ตามลำดับ ซึ่งความไม่แน่นอนจากแหล่งอื่น ๆ มีค่าไม่เกิน 45% ดังแสดงในภาพที่ 4

ตารางที่ 2 ความเป็นเส้นตรง ช่วงของการวิเคราะห์สารมาตรฐานสารปนเปื้อนตัวแทน และค่า R^2

ชนิดสารปนเปื้อนตัวแทน	Linearity (mg/L)	Working range (mg/kg)	R^2
Chlorobenzene	0.005–0.135	0.020–0.540	0.9997
Toluene	0.005–0.135	0.020–0.540	0.9990
Methyl salicylate	0.005–0.135	0.020–0.540	0.9986
Benzophenone	0.005–0.135	0.020–0.540	0.9996
Lindane	0.010–0.160	0.040–0.640	0.9995



ภาพที่ 2 การกระจายตัวของ y-residuals ที่ความเข้มข้นระดับต่าง ๆ ของสารมาตรฐานปนเปื้อนตัวแทน



ภาพที่ 3 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารปนเปื้อนตัวแทนที่พบ กับความเข้มข้นของสารที่เติมในตัวอย่างพลาสติก PET

ตารางที่ 3 ค่าความเป็นเส้นตรง (R^2) ของการทดสอบ matrix effect ช่วงความเชื่อมั่น (CI) ของ slope ที่ 95% และช่วง slope และ intercept ของสารปนเปื้อนตัวแทน

ชนิดสารปนเปื้อนตัวแทน	R^2	CI ของ Slope	ช่วง Slope	CI ของ Intercept	ช่วง Intercept
Chlorobenzene	0.9950	0.927±0.075	0.852–1.002	-2.855±5.859	-8.714–3.004
Toluene	0.9968	0.945±0.061	0.884–1.006	-1.935±4.766	-6.701–2.831
Methyl salicylate	0.9978	0.949±0.052	0.897–1.001	0.706±4.016	-3.310–4.722
Benzophenone	0.9981	1.034±0.052	0.982–1.085	-0.685±4.010	-4.695–3.325
Lindane	0.9976	0.970±0.055	0.915–1.025	-0.515±5.439	-5.954–4.924

ตารางที่ 4 ผลการทดสอบ %Recovery, %RSD และ HORRAT(r) เพื่อยืนยันค่า LOQ

ชนิดสารปนเปื้อนตัวแทน (กลุ่ม)	LOQ (mg/kg)	%Recovery (mean)	%RSD	HORRAT(r)
Chlorobenzene (1)	0.020	76.9	12.3	0.4
Toluene (2)	0.020	82.7	12.2	0.4
Methyl salicylate (3)	0.020	86.7	8.2	0.3
Benzophenone (3)	0.020	100.4	12.1	0.4
Lindane (4)	0.040	90.9	8.3	0.3

ตารางที่ 5 ผลการทดสอบความแม่น (accuracy) และความเที่ยง (precision) ของการวิเคราะห์สารปนเปื้อนตัวแทนในพลาสติก PET ที่ระดับความเข้มข้น 3 ระดับ ระดับละ 7 ซ้ำ

ชนิดสารปนเปื้อนตัวแทน	Spiked Level (mg/kg)	%Recovery (mean)	%RSD	Predicted RSD_R	HORRAT(r)
Chlorobenzene	0.220	86.0	5.3	20.6	0.3
	0.240	84.1	5.3	20.4	0.3
	0.540	96.4	5.4	17.6	0.3
Toluene	0.220	88.0	6.8	20.5	0.3
	0.240	86.2	6.5	20.3	0.3
	0.540	85.8	5.6	18.0	0.3
Methyl salicylate	0.220	93.8	6.1	20.3	0.3
	0.240	90.2	6.0	20.1	0.3
	0.540	97.3	7.9	17.6	0.4
Benzophenone	0.220	101.5	6.8	20.0	0.3
	0.240	98.1	6.2	19.9	0.3
	0.540	100.8	6.3	17.5	0.4
Lindane	0.220	88.8	6.5	20.5	0.3
	0.340	100.5	6.1	18.8	0.3
	0.640	85.8	6.5	17.5	0.4

การวิเคราะห์พลาสติก PET ที่มีการตกค้างสารปนเปื้อนสารตัวแทนกลุ่มสารอินทรีย์

ผลการวิเคราะห์พลาสติก PET ที่ผ่านการแช่ในสารปนเปื้อนตัวแทนกลุ่มสารอินทรีย์ทั้ง 4 กลุ่ม ในพลาสติก 2 ความหนา ที่สภาวะต่างกัน ทำการล้างพื้นผิวด้วย 10% v/v ethanol วิเคราะห์ปริมาณที่ตกค้างในเกล็ดพลาสติก (C_0) และทำการกำจัดสิ่งปนเปื้อนในเกล็ดพลาสติกด้วยสภาวะที่ต่างกัน วิเคราะห์ปริมาณที่เหลือในเกล็ดพลาสติก (C_1) ผลการวิเคราะห์ พบว่าการจำลองสภาวะการปนเปื้อนของพลาสติกที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 14 วัน พลาสติกทั้ง 2 ความหนา ดูดซับสารปนเปื้อนตัวแทนในปริมาณที่สูงมาก (816–20,920 mg/kg) โดยเฉพาะกลุ่มสารระเหยง่าย (chlorobenzene และ toluene) วิเคราะห์ได้ปริมาณมากกว่า 12,000 mg/kg_{PET} (> 1.2%) แต่มีการปนเปื้อนที่พื้นผิวพลาสติกในปริมาณมาก ซึ่งสามารถชะออกโดยใช้ 10% v/v ethanol ได้ 27–78% (ค่า C_0 เท่ากับ 301–8,478 mg/kg_{PET}) ยกเว้นกลุ่มไม่ระเหยแบบมีขั้ว ที่ความหนา 0.3 mm มีปริมาณสารปนเปื้อนก่อนล้างพื้นผิวไม่แตกต่างจาก C_0 โดยค่า C_0 ของสารตัวแทนทุกกลุ่ม

ตารางที่ 6 ผลการทดสอบ intermediate precision ของการวิเคราะห์สารปนเปื้อนตัวแทนในพลาสติก PET ที่ 3 ระดับความเข้มข้น เป็นเวลา 3 วัน วันละ 8 ซ้ำ

ชนิดสารปนเปื้อนตัวแทน (กลุ่ม)	Spiked Level (mg/kg)	%Recovery (mean)	$\%RSD_i$	Predicted RSD_R
Chlorobenzene (1)	0.020	82.6	17.0	29.7
	0.240	90.4	11.9	20.1
	0.540	88.6	10.2	17.9
Toluene (2)	0.020	89.7	17.1	29.3
	0.240	93.1	11.4	20.0
	0.540	91.2	10.5	17.8
Methyl salicylate (3)	0.020	89.5	16.9	29.3
	0.240	95.3	11.4	20.0
	0.540	92.0	10.2	17.8
Benzophenone (3)	0.020	96.1	16.5	29.0
	0.240	92.5	11.6	20.1
	0.540	95.9	10.3	17.7
Lindane (4)	0.040	84.8	15.8	26.6
	0.340	94.3	11.4	19.0
	0.640	89.5	9.8	17.4

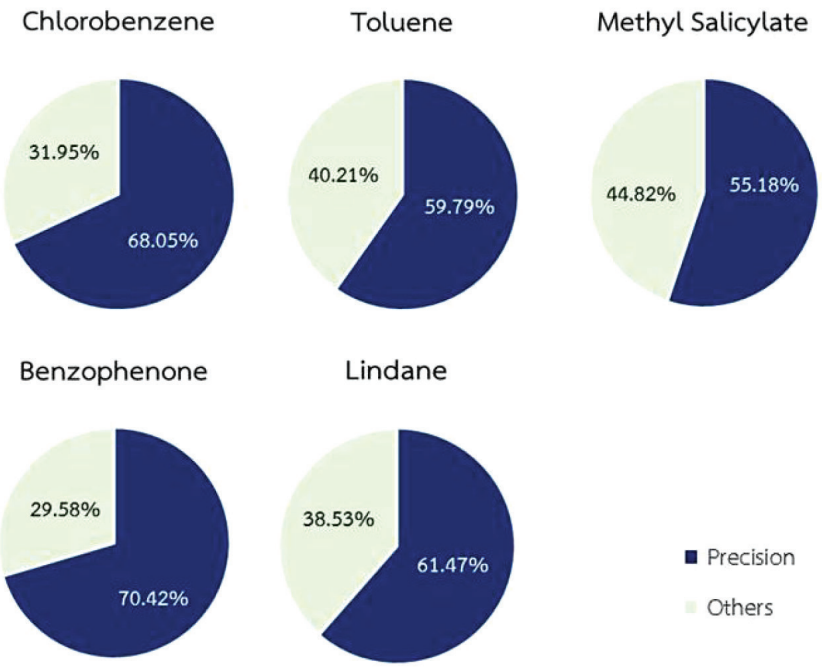
ตารางที่ 7 ผลการคำนวณค่าความไม่แน่นอนรวมที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ของการวิเคราะห์สารปนเปื้อนตัวแทนกลุ่มสารอินทรีย์

ชนิดสารปนเปื้อนตัวแทน (กลุ่ม)	Spiked Level (mg/kg)	Expanded Uncertainty (mg/kg)	Uncertainty (%)
Chlorobenzene (1)	0.020	0.003584	17.92
Toluene (2)	0.020	0.004120	20.60
Methyl salicylate (3)	0.020	0.002462	12.31
Benzophenone (3)	0.020	0.004026	20.13
Lindane (4)	0.040	0.004453	11.13

หมายเหตุ: การคำนวณหาค่าความไม่แน่นอนขยาย (calculation of combined standard uncertainty) ค่า expanded uncertainty คำนวณโดยคูณค่า combined standard uncertainty ด้วย coverage factor (k) = 2

สูงกว่าค่า sorption value ของ PET (ตารางที่ 1) ยกเว้น lindane (simple factor ที่ความหนา 0.3 และ 0.6 mm เท่ากับ 1.2 และ 1.4 ตามลำดับ) เมื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนด้วย 1% Triton-X100 ที่อุณหภูมิ 160 °C (วิธีล้างที่ 1) พบว่า C_{1-1} อยู่ในช่วง 10-337 mg/kg_{PET} โดยสารกลุ่มระเหยง่ายในพลาสติกความหนา 0.3 mm มีค่า C_{1-1} น้อยที่สุด (10-20 mg/kg_{PET}) ดังแสดงในตารางที่ 8

สำหรับสภาวะแช่ที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 7 วัน พลาสติกทั้ง 2 ความหนา ปนเปื้อนสารตัวแทนน้อยกว่าที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 14 วัน ยกเว้น lindane หลังชะพื้นผิวด้วย 10% v/v ethanol พบว่า มีค่า C_0 อยู่ในช่วง 416-2,095 mg/kg_{PET} ซึ่งทุกกลุ่มมีค่า C_0 สูงกว่าค่า sorption value ของ PET (ตารางที่ 1) ยกเว้น lindane (simple factor ทั้ง 2 ความหนา เท่ากับ 1.8)



ภาพที่ 4 สัดส่วนขององค์ประกอบแหล่งความไม่แน่นอนของการวิเคราะห์สารปนเปื้อนตัวแทนกลุ่มสารอินทรีย์ 5 ชนิด ในพลาสติก PET

ตารางที่ 8 ปริมาณสารปนเปื้อนตัวแทนในพลาสติก PET จากการจำลองกระบวนการปนเปื้อนในสภาวะแช่ที่อุณหภูมิ 40 °C เป็นเวลา 14 วัน

ชนิดสารปนเปื้อนตัวแทน	ความหนา 0.3 มิลลิเมตร (mg/kg)			ความหนา 0.6 มิลลิเมตร (mg/kg)		
	ก่อนล้าง	C_0	C_{1-1}	ก่อนล้าง	C_0	C_{1-1}
Chlorobenzene	18,431±2747	8,478±392	20±2	20,920±4786	8,334±274	47±2
Toluene	12,112±2071	2,677±142	10±1	14,655±3989	3,227±130	21±1
Methyl salicylate	1,842±395	1,712±208	36±4	1,564±332	1,341±119	46±3
Benzophenone	2,609±599	2,665±794	203±5	2,396±391	1,865±67	337±10
Lindane	866±273	631±68	24±4	816±194	518±49	85±4

หมายเหตุ: C_0 หมายถึง ผลวิเคราะห์ที่ได้จากการล้างตัวอย่างด้วย 10% v/v ethanol, C_{1-1} หมายถึง ผลวิเคราะห์ที่ได้จากการล้างตัวอย่างด้วย 1% v/v Triton-X100 ที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 15 นาที และอบแห้งที่อุณหภูมิ 160°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

หลังจากล้างด้วย 1% Triton-X100 (วิธีล้างที่ 1) พบว่า %decontamination efficiency กลุ่มสารระเหยง่ายทั้ง 2 ความหนา อยู่ในช่วง 91–97% สำหรับกลุ่มอื่นที่ความหนา 0.3 mm และ 0.6 mm อยู่ในช่วง 85–96% และ 57–85% ตามลำดับ จากนั้นเลือกพลาสติกที่ความหนา 0.6 mm ที่สภาวะแช่ที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 7 วัน ล้างด้วยสารละลาย 2% NaOH ที่อุณหภูมิ 80°C อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 130°C และให้ความร้อน 220°C (วิธีล้างที่ 2) พบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดสารปนเปื้อนอยู่ในช่วง 86–99% (C_{1-2} = 15–148 mg/kg_{PET}) ซึ่งปริมาณสารปนเปื้อนเหลือน้อยกว่าการล้างด้วยวิธีที่ 1 ยกเว้น chlorobenzene สำหรับการล้างด้วยวิธีที่ 3 คือ บดพลาสติกให้เล็กลงและล้างด้วยสารละลาย 2% NaOH ผสมกับ 2% Triton-X100 ที่อุณหภูมิ 80°C อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 130°C และให้ความร้อน 220°C พบว่าค่า C_{1-3} อยู่ในช่วงไม่พบสำหรับสารระเหยง่าย ดังแสดงในตารางที่ 9

ตารางที่ 9 ปริมาณสารปนเปื้อนตัวแทนในพลาสติก PET จากการจำลองกระบวนการปนเปื้อนในสภาวะแช่ที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 7 วัน

สารปนเปื้อนตัวแทน	ความหนา 0.3 มิลลิเมตร (mg/kg)			ความหนา 0.6 มิลลิเมตร (mg/kg)				
	ก่อนล้าง	C_0	C_{1-1}	ก่อนล้าง	C_0	C_{1-1}	C_{1-2}	C_{1-3}
Chlorobenzene	4,659±97	2,095±36	81±5	2,660±92	1,022±47	92±3	94±3	ไม่พบ*
Toluene	1,726±29	990±26	82±9	1,200±35	1,187±31	41±2	15±1	ไม่พบ*
Methyl salicylate	1,736±61	657±33	60±8	872±40	648±27	97±12	24±1	0.35±0.02
Benzophenone	2,254±60	1,892±73	76±7	1,474±79	1,457±53	251±6	148±44	102±15
Lindane	958±61	416±34	59±5	718±58	428±41	183±13	62±1	83±5

หมายเหตุ: C_0 หมายถึง ผลวิเคราะห์ที่ได้จากการล้างตัวอย่างด้วย 10% v/v ethanol, C_{1-1} หมายถึง ผลวิเคราะห์ที่ได้จากการล้างตัวอย่างด้วย 1% v/v Triton-X100 ที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 15 นาที และอบแห้งที่อุณหภูมิ 160°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง, C_{1-2} หมายถึง ผลวิเคราะห์ที่ได้จากการล้างตัวอย่างด้วย 2% w/v NaOH ที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 30 นาที และอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 130°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อไล่ความชื้น จากนั้นให้ความร้อน 220°C เป็นเวลา 30 นาที, C_{1-3} ผลวิเคราะห์ที่ได้จากการล้างตัวอย่างด้วย 2% w/v NaOH ผสมกับ 2% v/v Triton-X100 ที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 30 นาที และอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 130°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อไล่ความชื้น จากนั้นให้ความร้อน 220°C เป็นเวลา 30 นาที

*LOD ของ chlorobenzene และ toluene; LOD เท่ากับ 5 µg/L หรือ 20 µg/kg

วิจารณ์

การนำพลาสติกชนิด PET ที่ผ่านการใช้งานมาแปรใช้ใหม่ เพื่อใช้สัมผัสกับอาหารต้องมั่นใจว่าสามารถกำจัดสิ่งปนเปื้อนที่ติดมากับพลาสติกได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยสารเคมีต่าง ๆ ที่ตกค้างในเนื้อพลาสติกต้องไม่เกินเกณฑ์กำหนด สารเคมีที่อาจตกค้างอยู่มีมาก ดังนั้นการทดสอบประสิทธิภาพของกระบวนการรีไซเคิลจึงต้องจำลองสถานการณ์ โดยใช้สารปนเปื้อนตัวแทนเติมในพลาสติกบริสุทธิ์ให้ครอบคลุมกลุ่มสารเคมีที่มีการใช้ในชีวิตประจำวัน วิธีวิเคราะห์สารปนเปื้อนตัวแทนในพลาสติก PET ตลอดกระบวนการรีไซเคิลเพื่อควบคุมคุณภาพพลาสติกแปรใช้ใหม่ ต้องเป็นวิธีที่สามารถวิเคราะห์สารได้อย่างมีประสิทธิภาพ และเหมาะสมต่อการใช้วิเคราะห์สารปนเปื้อนทั้งในระดับสูงและต่ำ จากการทบทวนวรรณกรรม พบว่ามีการวิเคราะห์สารตัวแทนกลุ่มอินทรีย์ด้วยเทคนิค GC เนื่องจากมีความสามารถในการวัดสารอินทรีย์ได้หลากหลายและแยกสารที่วิเคราะห์ได้ ผู้วิจัยจึงพัฒนาวิธีวิเคราะห์สารปนเปื้อนตัวแทนโดยใช้เทคนิค GC-MS ซึ่งเป็นเทคนิคที่มีความจำเพาะเจาะจง ใช้หลักการแมสสเปกโทรเมทรี (mass spectrometry) เป็นเทคนิคที่ตรวจวัดสาร โดยแยกมวลต่อประจุ (m/z) ที่แตกต่างกัน แสดงผลในรูปสเปกตรัมของมวล ทำให้สามารถทราบโครงสร้างทางเคมีของโมเลกุล รวมทั้งข้อมูลปริมาณของสารได้จากสัญญาณที่แปรผันตรงกับความเข้มข้นของสาร วิธีที่ศึกษาสามารถทดสอบสารปนเปื้อนตัวแทนกลุ่มสารอินทรีย์ 4 กลุ่ม ซึ่งครอบคลุมตามประกาศกระทรวงสาธารณสุข (ฉบับที่ 435) พ.ศ. 2565[14] ได้แก่ 1) สารระเหยง่ายแบบมีขั้ว (chlorobenzene) 2) สารระเหยง่ายแบบไม่มีขั้ว (toluene) 3) สารไม่ระเหยแบบมีขั้ว (methyl salicylate และ benzophenone) และ 4) สารไม่ระเหยแบบไม่มีขั้ว (lindane) เทคนิคที่ใช้วิเคราะห์มีความจำเพาะต่อสารปนเปื้อนตัวแทนแต่ละกลุ่ม เนื่องจากไม่พบการรบกวนของสารอื่น โดยค่า m/z ของ chlorobenzene, toluene, methyl salicylate, benzophenone และ lindane คือ 112/77, 91/92, 120/152, 105/182 และ 181/219 ตามลำดับ ค่า m/z ที่เลือกให้สัญญาณสูงที่สุด สำหรับการปรับสภาวะเครื่อง GC-MS ได้ทดลองใช้คอลัมน์ HP-5MS และ DB-5MS ผลปรากฏคือคอลัมน์ HP-5MS ให้ sensitivity ที่ดีกว่า จากการทดลองฉีดสารแบบ splitless และ split ratio ที่ 2:1, 5:1 และ 10:1

เพื่อเลือกการฉีดสารที่ให้ค่าสัญญาณสูงและลดการเกิดหางพีค (tailing) พบว่าใช้ split ratio ที่ 10:1 เหมาะสำหรับ toluene, chlorobenzene และ lindane ที่ 2:1 สำหรับ methyl salicylate และ benzophenone การปรับ step temperature program ของ oven โดยปรับ rate, flow และ hold time เพื่อให้ได้ retention time ที่เหมาะสมไม่ออกเร็วหรือช้าเกินไป และไม่เกิดการซ้อนทับกันของแต่ละพีค สารปนเปื้อนตัวแทน โดยใช้เวลารวมในการวิเคราะห์ตัวอย่างไม่มากเกินไป ใช้เวลารวม 20 นาที และ 17 นาที สำหรับ split ratio 10:1 และ 2:1 ตามลำดับ พบว่าพีคของสารปนเปื้อนตัวแทนที่ได้มีความสมมาตรและสารแต่ละชนิดมีพีคที่แยกออกจากกันอย่างชัดเจน การสกัดสารปนเปื้อนตัวแทนจากพลาสติกชนิด PET ใช้ตัวทำละลาย HFIP ซึ่งเป็นตัวทำละลายที่รุนแรงสำหรับ PET ช่วยให้ polymer matrix เกิดการบวม และสกัดสารออกมาได้ง่าย การทดลองสกัดด้วยตัวทำละลายชนิดอื่น ได้แก่ dichloromethane ไม่สามารถสกัดสารปนเปื้อนตัวแทนออกมาได้ทั้งหมด

จากการทดสอบความใช้ได้ของวิธี พบว่ากราฟมาตรฐานของสารปนเปื้อนตัวแทนทั้ง 4 กลุ่ม มีความเป็นเส้นตรงตลอดช่วงการวิเคราะห์ โดยมีค่า R^2 อยู่ในช่วง 0.9986–0.9997 และไม่มีผลกระทบจากเมทริกซ์ โดยมีค่า R^2 และช่วงความเชื่อมั่นของ slope เป็นไปตามเกณฑ์การยอมรับ ค่า LOD ของสารตัวแทนกลุ่มที่ 1–3 และกลุ่มที่ 4 เท่ากับ 0.010 และ 0.020 mg/kg ตามลำดับ ซึ่งทุกค่าให้สัญญาณ signal/noise มากกว่า 3 ค่า LOQ เท่ากับ 0.020 และ 0.040 mg/kg ตามลำดับ ซึ่งมีผลการตรวจยืนยันจาก %recovery เฉลี่ย %RSD และ HORRAT ผ่านเกณฑ์การยอมรับของ AOAC guideline[17] ผลการวิเคราะห์ความแม่นและความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์ โดย spiked sample blank 3 ระดับความเข้มข้น ระดับละ 7 ซ้ำ มีค่า recovery และ HORRAT(r) เป็นไปตามเกณฑ์ยอมรับ นอกจากนั้นได้ทดสอบ intermediate precision ของสารตัวแทนที่ 3 ระดับความเข้มข้น เป็นเวลา 3 วัน วันละ 8 ซ้ำ พบว่ามีค่า $\%RSD_i$ น้อยกว่า predicted RSD_R และค่า *p*–value มากกว่า 0.05 แสดงว่าไม่มีความแตกต่างในการวิเคราะห์ระหว่างวัน แสดงให้เห็นว่าวิธีมีความเหมาะสมต่อการวิเคราะห์สารตัวแทนในพลาสติก PET ในการทดสอบความใช้ได้ของวิธีที่ได้พัฒนาขึ้น ไม่ได้ใช้วัสดุอ้างอิงรับรอง (certified reference materials; CRM) แต่ใช้การเติม (spiking) สารมาตรฐานลงใน matrix blank (vPET) แทน จึงมีการวางแผนในการควบคุมคุณภาพภายใน เพื่อความมั่นใจในผลการวิเคราะห์ตัวอย่างทุก batch โดยทำการทดสอบ reagent blank, matrix blank, duplicate analysis และ spiked sample blank ในตัวอย่างทุก ๆ 10 ตัวอย่าง

เมื่อพิจารณาค่าความไม่แน่นอนของการวิเคราะห์โดยการเติมสารมาตรฐานใน matrix blank ที่ระดับความเข้มข้นต่ำที่สุด ในการทดสอบเป็นเวลา 3 วัน วันละ 8 ซ้ำ เนื่องจากเป็นช่วงความเข้มข้นที่จะเกิดความไม่แน่นอนมากที่สุด ทำให้แหล่งความไม่แน่นอนที่ส่งผลต่อการวิเคราะห์มากที่สุด คือความเที่ยง จากผลการวิเคราะห์นี้ พบว่าค่าความไม่แน่นอนที่พิจารณาจากแหล่งความไม่แน่นอนที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ของสารตัวแทน chlorobenzene, toluene, methyl salicylate, benzophenone และ lindane มีค่าเท่ากับ 17.92%, 20.60%, 12.31%, 20.13% และ 11.13% ตามลำดับ ซึ่งมีค่าน้อยกว่าค่าที่ควรจะเป็น โดยคำนวณจากค่า standard deviation ค่าความไม่แน่นอนที่ควรจะเป็นเท่ากับ 2 เท่าของ predicted Horwitz's RSD_r[22] (34.3%–38.0%) ดังนั้นวิธีวิเคราะห์นี้เหมาะสมและสอดคล้องตามเกณฑ์การพิจารณาความสมเหตุสมผลของค่าความไม่แน่นอน

ในการประเมินประสิทธิภาพของวิธีวิเคราะห์ ได้นำวิธีนี้ไปใช้วิเคราะห์พลาสติก PET ที่ปนเปื้อนสารตัวแทน โดยการจำลองสถานการณ์การปนเปื้อนของพลาสติก PET ที่มีความหนาแตกต่างกัน คือ 0.3 และ 0.6 mm เนื่องจากคาดว่าความหนาของพลาสติกอาจส่งผลต่อการดูดซับ นำมาแช่สารปนเปื้อนตัวแทน 2 สภาวะ คือ ที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 14 วัน และที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 7 วัน เพื่อจำลองการปนเปื้อนที่คาดว่าจะแทนสภาวะจริงซึ่งขยะพลาสติกจะสัมผัสกับสารปนเปื้อนเป็นระยะเวลานาน จากนั้นกำจัดสารปนเปื้อนตัวแทนในพลาสติกก่อนนำไปรีไซเคิล โดย

การล้าง 3 รูปแบบ ที่ใกล้เคียงกับสภาวะที่ใช้โดยภาคอุตสาหกรรมรีไซเคิล[11,15,20,21] ตรวจวิเคราะห์ตัวอย่างพลาสติก PET ที่ปนเปื้อนสารตัวแทนในทุกขั้นตอน ผลจากการวิเคราะห์ พบว่าสามารถตรวจวิเคราะห์สารปนเปื้อนตัวแทนปริมาณสูงที่ระดับ 20,000 mg/kg ได้ ซึ่งเป็นปริมาณเริ่มต้นของสารปนเปื้อนตัวแทนในเกล็ดพลาสติกก่อนการล้างทำความสะอาด และเมื่อทำการกำจัดสิ่งปนเปื้อนในเกล็ดพลาสติกด้วยวิธีที่แตกต่างกัน ตรวจพบสารปนเปื้อนตัวแทนทั้ง 4 กลุ่ม ที่ระดับต่ำลงมาก และตรวจไม่พบ chlorobenzene และ toluene (LOD เท่ากับ 5 μg/L หรือ 20 μg/kg) นอกจากนี้พบว่าสารปนเปื้อนในกลุ่มสารไม่ระเหยถูกกำจัดออกได้ยากกว่าสารกลุ่มระเหยง่าย ตามหลักเกณฑ์ เงื่อนไข และแนวทางในการประเมินประสิทธิภาพของกระบวนการผลิตแปรใช้ใหม่ และความปลอดภัยของเม็ดพลาสติกแปรใช้ใหม่ กำหนดให้สารปนเปื้อนตัวแทนที่ตกค้างในขั้นตอนสุดท้ายของกระบวนการแปรใช้ใหม่ใน rPET ไม่เกิน 210 $\mu g/kg_{PET}$[14] หากผู้ประกอบการพลาสติกรีไซเคิลไม่สามารถกำจัดสารเหล่านี้ให้มีปริมาณตามเกณฑ์กำหนด อาจต้องมีการนำภาชนะรีไซเคิลที่ได้มาทดสอบการแพร่กระจายหรือหาแนวทางอื่นต่อไป

จากผลการพัฒนาทดสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ และวิเคราะห์สารปนเปื้อนตัวแทนจากการจำลองสถานการณ์การปนเปื้อนในพลาสติก PET พบว่าวิธีวิเคราะห์ที่ได้มีประสิทธิภาพตามเกณฑ์ที่กำหนดและเหมาะสมต่อการนำไปใช้ในการตรวจวิเคราะห์ติดตามสารปนเปื้อนตัวแทน ในขั้นตอนการผลิต rPET ได้สอดคล้องตามที่กฎหมายกำหนด เนื่องจากประเทศไทยยังไม่มีหน่วยงานหรือห้องปฏิบัติการเปิดให้บริการตรวจวิเคราะห์รายการทดสอบสารปนเปื้อนตัวแทนใน rPET สำนักคุณภาพและความปลอดภัยอาหาร เป็นห้องปฏิบัติการแรกที่พัฒนาวิธีวิเคราะห์ขึ้น ทำให้มีข้อจำกัดคือไม่มีห้องปฏิบัติการอื่นตรวจวิเคราะห์ในรายการนี้ ส่งผลให้ไม่มีแผนในการทดสอบความชำนาญ หากมีห้องปฏิบัติการอื่นสามารถตรวจวิเคราะห์ได้อาจมีการจัดการเปรียบเทียบผลระหว่างห้องปฏิบัติการ (interlaboratory comparison) เพื่อเป็นการควบคุมคุณภาพภายนอก

สรุป

วิธีวิเคราะห์ที่ได้มีการพัฒนาขึ้นสามารถใช้ตรวจวิเคราะห์สารปนเปื้อนตัวแทนกลุ่มสารอินทรีย์ทั้ง 4 กลุ่ม ได้แก่ chlorobenzene, toluene, benzophenone, methyl salicylate และ lindane ในพลาสติก PET โดยเทคนิค GC-MS เพื่อนำผลวิเคราะห์ไปใช้ในการประเมินประสิทธิภาพของการรีไซเคิลพลาสติก ผลการพัฒนาและทดสอบความใช้ได้ของวิธีดังกล่าว พบว่าวิธีวิเคราะห์ที่ได้มีประสิทธิภาพเป็นไปตามเกณฑ์ที่กำหนดและเหมาะสมต่อการนำไปใช้งาน จากการจำลองสถานการณ์การปนเปื้อนของพลาสติกชนิด PET โดยแช่ PET บริสุทธิ์กับสารตัวแทนและล้างที่สภาวะต่าง ๆ เพื่อทดสอบการติดตามวิเคราะห์สารตัวแทนที่ปนเปื้อนในเนื้อพลาสติก โดยจากการวิเคราะห์หลังการล้างที่สภาวะต่าง ๆ พบว่ามีเพียงกลุ่มสารระเหยได้ที่มีปริมาณสารปนเปื้อนไม่เกินค่ากำหนด ตามประกาศสำนักงานคณะกรรมการอาหารและยา เรื่อง หลักเกณฑ์ เงื่อนไข และแนวทางในการประเมินประสิทธิภาพของกระบวนการผลิตแปรใช้ใหม่ และความปลอดภัยของเม็ดพลาสติกแปรใช้ใหม่ วิธีทดสอบที่ได้ทำการพัฒนาสามารถวิเคราะห์สารปนเปื้อนตัวแทนในพลาสติก PET รวมทั้งสามารถวิเคราะห์ติดตามสารตัวแทนในกระบวนการรีไซเคิลได้ ดังนั้นจึงสามารถใช้ประเมินกระบวนการผลิต rPET ได้สอดคล้องตามกฎหมาย

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณกรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ สำหรับการสนับสนุนงบประมาณในการดำเนินงานวิจัย และขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการวัสดุสัมผัสอาหารทุกท่าน ที่ช่วยเตรียมตัวอย่างพลาสติกในการวิเคราะห์จนทำให้งานวิจัยครั้งนี้บรรลุผลสำเร็จได้

เอกสารอ้างอิง

1. Statista. Annual production of plastics worldwide from 1950 to 2021. [online]. 2022; [cited 2023 Apr 3]; [1 screen]. Available from: URL: https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/.

2. Nkwachukwu OI, Chima CH, Ikenna AO, Albert L. Focus on potential environmental issues on plastic world towards a sustainable plastic recycling in developing countries. Int J Ind Chem 2013; 4: 34. (13 pages).
3. Ferdous W, Manalo A, Siddique R, Mendis P, Zhuge Y, Wong HS, et al. Recycling of landfill wastes (tyres, plastics and glass) in construction–a review on global waste generation, performance, application and future opportunities. Resour Conserv Recycl 2021; 173: 105745. (13 pages).
4. Organization for Economic Co-operation and Development (OECE). Global plastics outlook: policy scenarios to 2060. [online]. 2022; [cited 2023 Mar 31]; [28 screens]. Available from: URL: https://read.oecd-ilibrary.org/view/?ref=1143_1143481-88j1bxuktr&title=Global-Plastics-Outlook-Policy-Scenarios-to-2060-Policy-Highlights.
5. Mendes AC, Pedersen GA. Perspectives on sustainable food packaging:–is bio-based plastics a solution?. Trends Food Sci Technol 2021; 112: 839-46.
6. Thiounn T, Smith RC. Advances and approaches for chemical recycling of plastic waste. J Polym Sci 2020; 58(10): 1347-64.
7. Nisticò R. Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry. Polym Test 2020; 90: 106707. (18 pages).
8. Welle F. Twenty years of PET bottle to bottle recycling—An overview. Resour Conserv Recycl 2011; 55(11): 865-75.
9. Awaja F, Pavel D. Recycling of PET. Eur Polym J 2005; 41(7): 1453-77.
10. Eriksen MK, Christiansen JD, Daugaard AE, Astrup TF. Closing the loop for PET, PE and PP waste from households: influence of material properties and product design for plastic recycling. Waste Manag 2019; 96: 75-85.
11. U.S. Department of Health and Human Services. Use of recycled pastics in food packaging (chemistry considerations): guidance for industry. College Park, MD: Food and Drug Administration; 2021.
12. EFSA Panel on Food Contact Materials, Enzymes, Flavourings and Processing Aids (CEF). Scientific opinion on the criteria to be used for safety evaluation of a mechanical recycling process to produce recycled PET intended to be used for manufacture of materials and articles in contact with food. EFSA J 2011; 9(7): 2184. (25 pages).
13. ประกาศกระทรวงสาธารณสุข ฉบับที่ 435 (พ.ศ. 2565) ออกตามความในพระราชบัญญัติอาหาร พ.ศ. 2522 เรื่อง กำหนดคุณภาพหรือมาตรฐานของภาชนะบรรจุที่ทำจากพลาสติก. ราชกิจจานุเบกษา เล่ม 139 ตอนพิเศษ 139 ง (วันที่ 17 มิถุนายน 2565) หน้า 11.
14. สำนักงานคณะกรรมการอาหารและยา. หลักเกณฑ์เงื่อนไข และแนวทางการประเมินประสิทธิภาพของกระบวนการผลิตพลาสติกแปรใช้ใหม่และความปลอดภัยของเม็ดพลาสติกแปรใช้ใหม่สำหรับวัสดุสัมผัสอาหาร. [ออนไลน์]. 2565; [สืบค้น 7 ส.ค. 2566]; [18 หน้า]. เข้าถึงได้ที่: URL: https://food.fda.moph.go.th/media.php?id=512022642669264896&name=EvaluationCriteria.pdf.
15. Welle F. Investigation into cross-contamination during cleaning efficiency testing in PET recycling. Resour Conserv Recycl 2016; 112: 65-72.
16. Félix JS, Alfaro P, Nerín C. Pros and cons of analytical methods to quantify surrogate contaminants from the challenge test in recycled polyethylene terephthalate. Anal Chim Acta 2011; 687(1): 67-74.
17. Latimer GW, editor. Official methods of analysis of AOAC International. 21st ed. Rockville, MD: AOAC International; 2019.
18. Bratinova S, Raffael B, Simoneau C. Guidelines for performance criteria and validation

procedures of analytical methods used in controls of food contact materials. Luxembourg: European Communities; 2009.

19. Ellison SLR, Williams A, editors. EURACHEM/CITAC guide: quantifying uncertainty in analytical measurement. 3rd ed. United Kingdom: EURACHEM/CITAC; 2012
20. Komolprasert V, Lawson AR, Begley TH. Migration of residual contaminants from secondary recycled poly (ethylene terephthalate) into food-simulating solvents, aqueous ethanol and heptane. Food Addit Contam 1997; 14(5): 491-8.
21. Hossain MS, Rahman MA. Post-consumer PET bottle recycling: chemical dose optimization. J Eng Adv 2020; 01(03): 70-5.
22. ทิพวรรณ นิ่งน้อย. แนวทางปฏิบัติการทดสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ทางเคมีโดยห้องปฏิบัติการเดียว. นนทบุรี: กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ กระทรวงสาธารณสุข; 2549.

Method Development and Validation of Surrogate Organic Contaminants Analysis for Evaluation of the Recycled Polyethylene Terephthalate (rPET) Plastic Production Process by GC-MS

Chalathan Saengruengrit, Sasitorn Khaikaew, Passarin Saisuwan, Pimpisa Chaobon, Sasitorn Homdumrongvong, and Uma Boriboon

Bureau of Quality and Safety of Food, Department of Medical Sciences, Nonthaburi 11000, Thailand

ABSTRACT The recycled Polyethylene terephthalate plastic (rPET) to be used as food packaging must be previously processed under efficient decontamination. According to the Notification of the Ministry of Public Health (No. 435) B.E. 2022, the decontamination steps in the recycling process must be displayed and the assessment of the surrogate contaminant testing is required. This study aimed to develop a method for the determination of surrogate organic contaminants in PET following contaminants removal. In this study, flakes of plastic containers were added with 4 organic substance groups of surrogate contaminants which included volatile polar (chlorobenzene), volatile non-polar (toluene), non-volatile polar (benzophenone and methyl salicylate), and non-volatile non-polar (lindane). The flakes were extracted using organic solvent then analyzed by GC-MS technique. Method validation data was indicated that the specificity was acceptable. The calibration curves of surrogate groups showed the good linear range with R^2 value > 0.995. The LODs of surrogate groups 1-3 and 4 were 0.010 and 0.020 mg/kg, respectively, and the LOQs were 0.020 and 0.040 mg/kg, respectively. Accuracy and precision at 3 concentrations were investigated; %recovery, %RSD_r, and HORRAT were in the range of 86-102, 5.3-7.9, and 0.3-0.4, respectively. The analysis of PET plastic contaminated with all 4 groups of organic substances was monitored before and after cleaning under various conditions. In conclusion, the developed method is suitable for analysis of 4 groups of surrogate organic contaminant typically used to assess the efficiency of decontamination in the rPET production in compliance with legal requirements.

Keywords: Surrogate organic contaminants, Recycled PET plastic, Method development, Method validation, GC-MS