
การทดสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์และตรวจสอบสารกลุ่มไดออกซินและพีซีบีในน้ำดื่มบรรจุขวดพลาสติกในสถานะจำเพาะ

ศิริชัย สัญญา และสุพัฒน์ แสงสวຍ

สำนักคุณภาพและความปลอดภัยอาหาร กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ ถนนติวานนท์ นนทบุรี 11000

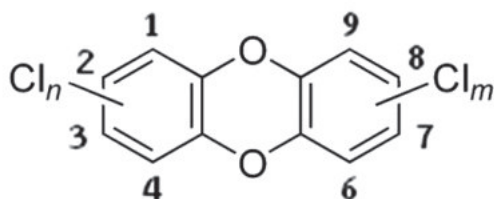
บทคัดย่อ ได้ทำการศึกษาเพื่อทดสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ที่ปรับจากวิธีอ้างอิง U.S. EPA Method 1613B และ 1668C ด้วยเทคนิค isotope dilution และวัดปริมาณด้วยเครื่อง High Resolution Gas Chromatograph/High Resolution Mass Spectrometer พบว่า ค่าขีดจำกัดของการวัดปริมาณสารกลุ่มไดออกซินมีค่าในช่วง 1.6-16 พิโกกรัมต่อลิตร สารกลุ่มพีซีบีคล้ายไดออกซินเท่ากับ 27 พิโกกรัมต่อลิตร และกลุ่มพีซีบีไม่คล้ายไดออกซินเท่ากับ 0.16 นาโนกรัมต่อลิตร ความแม่นยำและความเที่ยงอยู่ในเกณฑ์ที่สากลยอมรับ จึงได้นำวิธีวิเคราะห์นี้ใช้ในการตรวจวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำดื่มบรรจุขวดพลาสติกที่ทดลองเก็บไว้ในรถยนต์จอดตากแดดเป็นเวลา 1 วัน และ 7 วัน จำนวน 18 ตัวอย่าง ผลการศึกษาไม่พบสารกลุ่มไดออกซินและพีซีบีคล้ายไดออกซินในทุกตัวอย่าง ทำให้ผู้บริโภคมั่นใจได้ว่าไม่มีสารกลุ่มไดออกซินปนเปื้อนในน้ำดื่มบรรจุขวดพลาสติกที่อาจเป็นอันตรายต่อสุขภาพ

Accepted for publication, 28 August 2018

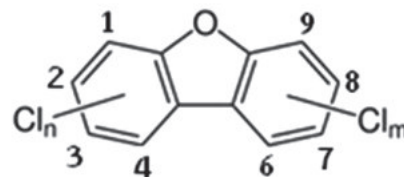
บทนำ

ไดออกซิน (dioxins) เป็นชื่อกลุ่มสารที่มีโครงสร้างและสมบัติทางเคมีใกล้เคียงกัน ประกอบด้วยสารกลุ่ม โพลีคลอรีเนตเตต ไดเบนโซ พาราไดออกซิน (polychlorinated dibenzo para dioxins, PCDDs) (ภาพที่ 1ก) สารกลุ่ม โพลีคลอรีเนตเตต ไดเบนโซ ฟูแรน (polychlorinated dibenzo furans, PCDFs) (ภาพที่ 1ข) สารกลุ่ม พีซีบีคล้ายไดออกซิน (dioxin-like polychlorinated biphenyls, DL-PCBs) และสารกลุ่มพีซีบีไม่คล้ายไดออกซิน (non-dioxin-like polychlorinated biphenyls, NDL-PCBs) หรือเรียกว่าสารกลุ่มพีซีบีตัวชี้วัด (indicator PCBs)⁽¹⁾ (ภาพที่ 1ค) มีจำนวน 75, 135, 12 และ 197 ชนิด (หรือเรียกว่าคอนจีเนอร์) ตามลำดับ โครงสร้างทางเคมีของสารแต่ละกลุ่มแสดงในภาพที่ 1 ซึ่งเห็นว่าอะตอมของคลอรีนสามารถมีได้ตั้งแต่ 1 - 8 อะตอม และสามารถจับโมเลกุลที่ตำแหน่งต่างๆ ตั้งแต่ 1 - 4 และ 6 - 9 สำหรับสารกลุ่ม PCDDs และ PCDFs และตั้งแต่ 2 - 6 และ 2' - 6' สำหรับสารกลุ่มพีซีบี จึงทำให้เกิดคอนจีเนอร์ได้มากมาย สารแต่ละชนิดมีค่าความเป็นพิษที่แตกต่างกัน โดยมีหลักฐานทางวิทยาศาสตร์ที่น่าเชื่อถือว่า สาร 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-para-dioxin (2,3,7,8-TCDD) เป็นสารที่มีความเป็นพิษสูงสุด⁽²⁾ เพื่อตรวจวิเคราะห์เชิงปริมาณในอาหารในการควบคุมคุณภาพให้เป็นไปตามกฎหมายของสหภาพยุโรป จะต้องตรวจสอบในแต่ละกลุ่มจำนวน 7, 10, 12 และ 6 ชนิด ตามลำดับ⁽¹⁾

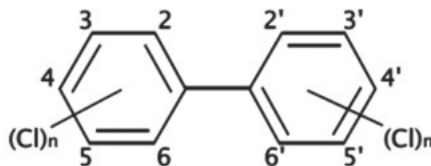
ก



ข



ค



ภาพที่ 1 สูตรโครงสร้างทางเคมี ก) สารกลุ่มโพลีคลอรีเนตเตต ไดเบนโซ พาราไดออกซิน ข) สารกลุ่มโพลีคลอรีเนตเตต ไดเบนโซ ฟูแรน และ ค) สารกลุ่มโพลีคลอรีเนตเตต ไบฟีนิล (พีซีบี)

สารกลุ่มไดออกซินเป็นผลผลิตทางเคมีจากการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ที่เกิดขึ้นโดยมิได้ตั้งใจที่อุณหภูมิสูงกว่า 450 องศาเซลเซียส⁽³⁾ และจะถูกทำลายเมื่ออุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียสขึ้นไป⁽²⁾ แหล่งกำเนิดสำคัญของสารกลุ่มนี้คือ กระบวนการผลิตเคมีภัณฑ์ที่มีสารคลอรีนเป็นองค์ประกอบ เช่น อุตสาหกรรมผลิตเยื่อกระดาษ เป็นต้น กระบวนการเผาไหม้อุณหภูมิสูง เช่น เตาเผาขยะทั่วไป เตาเผาขยะจากโรงพยาบาล เตาเผาศพ การเผาไหม้ของเชื้อเพลิง และการใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิง เป็นต้น ทำให้มีการปลดปล่อย ปนเปื้อนและสะสมของสารกลุ่มดังกล่าวในสิ่งแวดล้อม ซึ่งจัดเป็นสารมลพิษที่ตกค้างยาวนาน (Persistent Organic Pollutants, POPs) สารกลุ่มไดออกซินเป็นสารที่ละลายได้ดีในไขมัน มีความคงตัวทางเคมีสูง สลายตัวได้ยาก ค่าครึ่งชีวิต (half-life) ในร่างกายมนุษย์ประมาณ 7 - 10 ปี⁽²⁾ และสามารถปนเปื้อนเข้าสู่ห่วงโซ่อาหารของมนุษย์ได้

ตั้งแต่ช่วงต้นปี พ.ศ. 2557 มีกระแสข่าวเรื่องไดออกซินละลายออกมาจากขวดบรรจุน้ำดื่มเมื่อวางไว้ในสถานที่ที่มีอุณหภูมิสูง และได้มีการส่งต่อข้อมูลทางสื่อสังคมออนไลน์อย่างรวดเร็วและแพร่หลายในประเทศไทย โดยไม่สามารถระบุแหล่งข้อมูลอ้างอิงที่ชัดเจนและเชื่อถือได้ จึงทำให้ผู้บริโภคเกิดความตื่นตระหนกและหวาดกลัวเป็นอย่างมาก ในการบริโภคน้ำดื่มบรรจุขวดที่เก็บไว้ในรถยนต์ตากแดด โดยเชื่อว่าเป็นหนึ่งในปัจจัยสำคัญที่ก่อให้เกิดโรคมะเร็งในมนุษย์ แม้ว่าหน่วยงานที่เกี่ยวข้องได้พยายามชี้แจงและเผยแพร่ข้อมูลทางวิชาการให้กับประชาชนโดยสรุปว่า ไม่เคยมีรายงานการตรวจพบสารกลุ่มไดออกซินละลายออกมาจากขวดพลาสติกทั้งในสภาวะอุณหภูมิสูงหรือสภาวะการแช่แข็งก็ตาม^(4, 5) แต่ประชาชนส่วนใหญ่ยังคงมีความหวาดวิตกกังวลอันตรายดังกล่าว ดังนั้น สำนักคุณภาพและความปลอดภัยอาหาร กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ ในฐานะหน่วยงานที่มีภารกิจหลักในการตรวจวิเคราะห์อาหารและพัฒนาห้องปฏิบัติการเพื่อการสนับสนุนกระบวนการคุ้มครองผู้บริโภค จำเป็นต้องพิสูจน์และสื่อสารข้อเท็จจริงที่อยู่บนพื้นฐานทางวิชาการที่เชื่อถือได้ งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อทดสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์สารกลุ่มไดออกซินและพีซีบีในน้ำดื่ม และนำวิธีดังกล่าวตรวจหาสารกลุ่มไดออกซิน และสารกลุ่มพีซีบีลายไดออกซินที่อาจละลายปนเปื้อนในน้ำดื่มบรรจุขวดพลาสติกเก็บไว้ในรถยนต์ตากแดด

วัสดุและวิธีการ

สารเคมี

Methanol, Dichloromethane (Pesticide grade), Acetone (Pesticide grade), n-Hexane 95% (AR grade และ Pesticide grade), Ethanol absolute (AR grade), Potassium oxalate (ACS), Sulfuric acid (AR grade), Potassium hydroxide (AR grade), Sodium sulfate (Na_2SO_4) anhydrous (Ultra-resi analyses), Silica gel 60 (for column chromatography), 40% H_2SO_4 - SiO_2 (w/w), KOH- SiO_2 และ Alumina B Super I (for Dioxin Analysis, MP Biomedical)

สารมาตรฐาน

สารละลายมาตรฐานใช้ในการสร้างกราฟมาตรฐาน ได้แก่ สารละลายมาตรฐานกลุ่ม PCDDs/Fs (EPA-1613CVS, U.S. EPA Method 1613 Calibration and Verification Solution plus Supplemental Calibration Solution EPA-1613CSL, Wellington laboratories) สารละลายมาตรฐานกลุ่ม DL-PCBs (WP-CVS, WHO/EPA PCB Calibration Solutions for HRGC/HRMS, Wellington laboratories) และสารละลายมาตรฐานกลุ่ม NDL-PCBs (P48-M-CVS BS EN 1948-4: 2010, HRGC/HRMS Calibration Solutions for the Marker PCBs, Wellington laboratories)

สารละลายมาตรฐานไอโซโทปใช้เติมก่อนขั้นตอนการสกัด (clean-up standards) ได้แก่ สารละลายมาตรฐานไอโซโทปกลุ่ม $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDDs/Fs (EPA-1613LCS, Labeled Compound Stock Solution, Wellington laboratories) สารละลายมาตรฐานไอโซโทปกลุ่ม $^{13}\text{C}_{12}$ -DL-PCBs (WP-LCS, "Dioxin-Like" PCBs $^{13}\text{C}_{12}$ -Surrogate Spiking Solution, Wellington laboratories) และสารละลายมาตรฐานไอโซโทปกลุ่ม $^{13}\text{C}_{12}$ -NDL-PCBs (P48-M-ES, BS EN 1948-4: 2010, Mass-labeled Marker PCB Extraction Standard, Wellington laboratories)

สารละลายมาตรฐานไอโซโทปใช้เป็น internal standards ซึ่งเติมก่อนการฉีดตัวอย่างเข้าเครื่อง HRGC/HRMS ได้แก่ สารละลายมาตรฐาน $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDDs/Fs (EPA-1613ISS, Internal Standard Spiking Solution, Wellington laboratories) ซึ่งในสารละลายมาตรฐานนี้ประกอบด้วย $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD และ $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD และสารละลายมาตรฐานกลุ่ม $^{13}\text{C}_{12}$ -PCBs (WP-ISS, $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB Internal Standard Solution WHO/EPA PCBs, Stock Syringe Standard, Wellington laboratories)

สารละลายมาตรฐานกลุ่ม native PCDDs/Fs (EPA-1613PAR, US EPA Method 1613B Native PCDD/PCDF Solution/Mixture, Wellington laboratories) สารละลายมาตรฐานกลุ่ม native DL-PCBs (WP-STK, Native PCB Solution WHO/EPA PCBs, Stock Standard, Wellington laboratories) และสารละลายมาตรฐานกลุ่ม native NDL-PCBs (Cambridge Isotope Laboratories, Inc.)

เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่อง High Resolution Gas Chromatograph/High Resolution Mass Spectrometer (HRGC/HRMS, Agilent, GC7890A/Waters, AutoSpec Premier), GC capillary column (BPX-DXN 60 m x ID 0.25 mm, SGE และ HT8 60 m x ID 0.25 mm, SGE), เครื่องระเหยสุญญากาศ (Vacuum rotary evaporator, Buchi, R-215), เครื่องเขย่าแบบหมุนสาย (Shaker orbital, IKA, KS 501 digital), เครื่องระเหยแบบหลายหลอดแก้ว (Multiple tube evaporator, Zymark, Turbo Vap LV), เครื่องชั่ง 2 และ 4 ตำแหน่ง (Mettler Toledo) ไมโครปิเปต ไยแก้ว GC vials ความจุ 1.2 มิลลิลิตร glass insert with spring ความจุ 300 ไมโครลิตร

เครื่องแก้ว ได้แก่ ขวดแก้วกันกลมความจุ 500 มิลลิลิตร ขวดแก้วรูปชมพู่ความจุ 1,000 มิลลิลิตร กรวยแยกความจุ 1 ลิตร คอลัมน์แก้วเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 5 มิลลิเมตร ยาว 23 เซนติเมตร หลอดแก้วกันแคบความจุ 30 มิลลิลิตร

วิธีวิเคราะห์

วิธีวิเคราะห์สารกลุ่มไดออกซินและพีซีบีในตัวอย่างน้ำได้ปรับจากวิธีอ้างอิง U.S. EPA 1613B⁽⁶⁾ ซึ่งเป็นวิธีวิเคราะห์สารกลุ่มไดออกซิน และ U.S. EPA 1668C⁽⁷⁾ ซึ่งเป็นวิธีวิเคราะห์สารกลุ่มพีซีบีในน้ำที่มีอนุภาคของแข็งไม่เกินร้อยละ 1 โดยประกอบด้วยขั้นตอนการสกัด (extraction) การทำให้บริสุทธิ์ (clean-up) การแยกสาร (fractionation) การแยกและวัดปริมาณด้วยเครื่อง HRGC/HRMS และการคำนวณผล

การสกัด ซึ่งตัวอย่างน้ำ 0.75 กิโลกรัม ใส่ในกรวยแยกขนาด 1 ลิตร จำนวน 2 ชุด เติมสารละลายมาตรฐานไอโซโทปเจือจางของกลุ่ม $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDDs/DFs ปริมาณ 50 พิโคกรัม (ยกเว้น $^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD ปริมาณ 100 พิโคกรัม) กลุ่ม $^{13}\text{C}_{12}$ -DL-PCBs ปริมาณ 100 พิโคกรัม และกลุ่ม $^{13}\text{C}_{12}$ -NDL-PCBs ปริมาณ 1,000 พิโคกรัม เขย่านาน 2 นาที ตั้งทิ้งไว้ประมาณ 1-2 ชั่วโมง พร้อมทั้งเขย่าด้วยมือเป็นครั้งคราว เติม hexane ปริมาตร 50 มิลลิลิตร เขย่าด้วยเครื่องเขย่าด้วยความเร็วรอบ 100 rpm เป็นเวลา 5 นาที ตั้งทิ้งไว้ให้แยกชั้น เปิดเอาชั้นน้ำ (ชั้นล่าง) เก็บไว้ในบีกเกอร์และเก็บชั้น hexane (ชั้นบน) ในขวดแก้วกันกลมความจุ 500 มิลลิลิตร ต่อมานำชั้นน้ำไปสกัดซ้ำอีก 2 ครั้งด้วย hexane ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ชั้น hexane ที่รวมกันไว้ กรองผ่าน Na_2SO_4 , anhydrous เพื่อกำจัดน้ำ แล้วนำไประเหยด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศให้เหลือปริมาตร 1-2 มิลลิลิตร

การทำให้บริสุทธิ์ ด้วย multi-layer silica column โดยบรรจุ silica 0.3 กรัม KOH-SiO₂ 0.3 กรัม silica 0.1 กรัม 40% H₂SO₄-SiO₂ (w/w) 0.6 กรัม silica 0.1 กรัม และ Na_2SO_4 , anhydrous 0.3 กรัม ตามลำดับ ในคอลัมน์แก้วเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 5 มิลลิเมตร ผ่านสารละลาย hexane ปริมาตร 5 มิลลิลิตร เมื่อระดับ hexane อยู่ที่ชั้น Na_2SO_4 , anhydrous ใส่สารสกัดที่ได้จากขั้นตอนที่ผ่านมาชะด้วย hexane ปริมาตร 10 มิลลิลิตร รองรับสารสกัดด้วยขวดกันกลมขนาด 100 มิลลิลิตร ปล่อยให้ hexane ไหลจนหยดสุดท้ายแล้วนำไประเหยให้เหลือปริมาตร 0.5-1.0 มิลลิลิตร

การแยกสารกลุ่ม PCDDs/Fs, DL-PCBs และ NDL-PCBs ด้วย alumina B column โดยบรรจุ silica 0.3 กรัม, Alumina B Super I 1.8 กรัม, silica 0.2 กรัม และ Na_2SO_4 , anhydrous 0.3 กรัมตามลำดับในคอลัมน์แก้วเส้นผ่านศูนย์กลางภายในขนาด 5 มิลลิเมตร ผ่านสารละลาย hexane ปริมาตร 5 มิลลิตร ใส่สารสกัดที่ได้จากขั้นตอนการทำให้บริสุทธิ์ ด้วย hexane ปริมาตร 5 มิลลิตร รองรับสารด้วยหลอดแก้วกันแคบความจุ 50 มิลลิตร (fraction 1) สะท้อนด้วย hexane/dichloromethane (49:1) ปริมาตร 10 มิลลิตร รองรับสารด้วยหลอดแก้วกันแคบความจุ 50 มิลลิตร (fraction 2) และสุดท้ายด้วย hexane/dichloromethane (1:1) ปริมาตร 25 มิลลิตร รองรับสารด้วยหลอดแก้วกันแคบความจุ 50 มิลลิตร (fraction 3) ระเหยตัวทำละลายทั้งสามหลอดแก้วด้วยเครื่องระเหยแบบหลายหลอดแก้วให้เหลือปริมาตร 100 ไมโครลิตร และไปเปิดใส่ใน glass insert ความจุ 300 ไมโครลิตร ที่ไว้ที่อุณหภูมิห้องเพื่อให้ตัวทำละลายระเหยไปจนหมด เติม nonane, internal standards สำหรับ $^{13}\text{C}_{12}$ -DL-PCBs และ $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDDs/PCDFs ปริมาตร 20, 20 และ 20 ไมโครลิตร ลงใน glass insert ของ fraction 1, 2 และ 3 ตามลำดับ เขย่าด้วยเครื่องเขย่า 30 วินาที จากนั้นไปเปิดสารสกัดตัวอย่าง fraction ละ 5 ไมโครลิตรผสมกันใส่ glass insert (fraction 1+2+3) แล้วเขย่าด้วยเครื่องเขย่า 30 วินาที

การแยกและวัดสารกลุ่ม PCDDs/Fs, DL-PCBs และ NDL-PCBs ด้วยเครื่อง HRGC/HRMS ก่อนการฉีดตัวอย่างเข้าเครื่องต้องปรับแต่งพารามิเตอร์ต่างๆ (instrument tuning) ในส่วน HRMS และสอบเทียบเครื่อง (instrument calibration) ด้วยมวลไอออนที่เกิดจากการแตกตัวของสาร perfluorokerosene (PFK) ให้มีค่า resolution ที่ 10% ซึ่งเหมาะกับการวิเคราะห์สารในแต่ละกลุ่ม กล่าวคือค่าการแยกของการวิเคราะห์สารกลุ่ม PCDDs/Fs ต้องไม่น้อยกว่า 10,000⁽⁶⁾ และค่าการแยกของการวิเคราะห์สารกลุ่ม DL-PCBs และ NDL-PCBs ต้องไม่น้อยกว่า 8,000⁽⁷⁾ ตลอดระยะเวลาในการฉีดตัวอย่าง โดยตรวจวัดชนิดและปริมาณสารกลุ่ม PCDDs/Fs จำนวน 17 คอนจันเนอร์ใน fraction 3, กลุ่ม DL-PCBs จำนวน 12 คอนจันเนอร์ และ NDL-PCBs จำนวน 6 คอนจันเนอร์ ใน fraction 1+2+3 ตามสถานะเครื่องที่กำหนด

การคำนวณ

สร้างกราฟมาตรฐานโดยใช้เทคนิค Isotope Dilution และ Internal Standard ตามวิธีอ้างอิง U.S. EPA 1613B⁽⁶⁾ และ U.S. EPA 1668C⁽⁷⁾ และคำนวณความเข้มข้นในสารสกัด โดยใช้โปรแกรม MasslynxTM v 4.1 ต่อด้วยการคำนวณหาปริมาณและค่าสมมูลความเป็นพิษของสารแต่ละคอนจันเนอร์ในน้ำโดยใช้โปรแกรม Microsoft Excel 2007 ซึ่งใช้หลักการขององค์การอนามัยโลกในการคำนวณค่าสมมูลความเป็นพิษ (toxic equivalent quotient, TEQ) ของสารแต่ละกลุ่ม มีค่าเท่ากับผลรวมของความเข้มข้นของสารแต่ละคอนจันเนอร์คูณด้วยค่าคงที่สมมูลความเป็นพิษของสารแต่ละคอนจันเนอร์ (toxic equivalency factor, TEF)⁽⁸⁾ (เนื่องจากระดับความเป็นพิษของแต่ละคอนจันเนอร์มีค่าแตกต่างกัน)

การทดสอบความใช้ได้วิธีวิเคราะห์ (Method validation)

การทดสอบช่วงของการวิเคราะห์และความเป็นเส้นตรง (Working range and linearity)

เตรียมสารละลายมาตรฐานกลุ่ม PCDDs/Fs, DL-PCBs และ NDL-PCBs ให้มีความเข้มข้น 6 ระดับ วิเคราะห์ด้วยเครื่อง HRGC/HRMS ระดับละ 3 ซ้ำ สร้างกราฟมาตรฐานและทดสอบความเป็นเส้นตรง คำนวณค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (% RSD) ของ response factor (RF) ระหว่าง native isotope และ labeled isotope โดยใช้โปรแกรม MasslynxTM v 4.1 คำนวณค่า % RSD

การทดสอบความจำเพาะเจาะจง (Specificity/Selectivity)

ทำการศึกษา Method blank ด้วยสกัดตามวิธีวิเคราะห์ที่ปรับใช้ โดยใช้สารเคมีทั้งหมด แต่ไม่มีตัวอย่าง

ทำการศึกษา matrix blank ด้วยสกัดตัวอย่างตามวิธีที่ปรับใช้ จำนวน 6 ซ้ำโดยใช้น้ำ deionised pure water (18.2 MΩ.cm) เพื่อตรวจสอบสารบวกรวมที่อาจมาจากสารเคมี หรืออุปกรณ์ที่ใช้ หรือจากตัวอย่างที่อาจมีผลกระทบต่อการวิเคราะห์ ทั้งนี้เพื่อป้องกันความผิดพลาดในการจำแนกชนิด หรือคำนวณปริมาณสาร

การทดสอบค่าต่ำสุดที่ตรวจพบ (Limit of detection, LOD)

ทดสอบโดยการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำ deionised pure water (18.2 MΩ.cm) จำนวน 6 ซ้ำ แล้วใช้โปรแกรม Masslynx™ v 4.1 (TargetLynx, Waters) คำนวณแบบอัตโนมัติค่า LOD (มีหน่วยเป็นพิโคกรัม) จากค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของสัญญาณจากการวัด matrix blank คำนวณหา LOD ด้วยการหารด้วยปริมาตรน้ำที่ใช้ทดสอบ (มีหน่วยเป็นลิตร)

การทดสอบค่าต่ำสุดที่วิเคราะห์ปริมาณได้ (Limit of quantitation, LOQ)

ทดสอบโดยการเติมสารมาตรฐานลงในตัวอย่าง matrix blank วิเคราะห์ 6 ซ้ำ ที่ระดับ LOQ คำนวณปริมาณที่วัดได้เทียบกับสารมาตรฐาน แล้วคำนวณร้อยละการกลับคืน (% recovery) และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (% RSD)

การทดสอบความแม่นยำ (Accuracy) และความเที่ยง (Precision)

U.S. EPA ได้กำหนดค่าความเข้มข้นสูงสุดที่อนุญาตให้ปนเปื้อนได้ (maximum limit, ML) ของสาร 2,3,7,8-TCDD ในน้ำดื่มเท่ากับ 30 พิโคกรัมต่อลิตร⁽⁹⁾ ซึ่งเป็นการกำหนดสารเพียงชนิดเดียวเท่านั้น ดังนั้นการคำนวณปริมาณในการเติมสารมาตรฐาน ได้ใช้ปริมาณสาร 2,3,7,8-TCDD เป็นหลักในการคำนวณสำหรับสารกลุ่มไดออกซิน นอกจากนี้ได้ทดสอบความใช้ได้ของการวิเคราะห์สาร 2,3,7,8-TCDD และสารชนิดอื่นที่ปรากฏในข้อกำหนดของสหภาพยุโรปในอาหารด้วย โดยการเติมสารมาตรฐาน 2,3,7,8-TCDD ในตัวอย่าง matrix blank ที่ระดับ LOQ, 1 เท่าของ ML และ 1.5 เท่าของ ML และเติมสารมาตรฐานชนิดอื่นในกลุ่ม PCDDs/Fs ดังแสดงในตารางที่ 2 และเติมสารมาตรฐานในกลุ่ม DL-PCBs และ NDL-PCBs ที่ระดับ LOQ, 40 เท่าของ LOQ และ 60 เท่าของ LOQ และนำไปวิเคราะห์ระดับละ 6 ซ้ำ แล้วคำนวณ % recovery และ % RSD

ตัวอย่างน้ำและการออกแบบการทดลอง

ตัวอย่างน้ำดื่มบรรจุขวดพลาสติกหลากหลายชนิด และมีตราสินค้าที่เก็บจากตลาดสดและซูเปอร์มาร์เกต ในจังหวัดนนทบุรี ช่วงเดือนมีนาคม พ.ศ. 2557 ประกอบด้วย ขวดชนิดพอลิเอทิลีน (polyethylene, PE) ขนาดบรรจุ 0.8 ลิตรจำนวน 5 ตัวอย่าง พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (polyethylene terephthalate, PET) ขนาดบรรจุ 0.6 ลิตรจำนวน 2 ตัวอย่าง ขนาดบรรจุ 1.5 ลิตร จำนวน 1 ตัวอย่าง และขนาดบรรจุ 20 ลิตร จำนวน 2 ตัวอย่าง โพลีโพรพิลีน (polypropylene, PP) ขนาดบรรจุ 20 ลิตร จำนวน 5 ตัวอย่าง พอลิคาร์บอเนต (polycarbonate, PC) ขนาดบรรจุ 20 ลิตร จำนวน 2 ตัวอย่าง และพอลิไวนิลคลอไรด์ (polyvinyl chloride, PVC) ขนาดบรรจุ 1.5 ลิตร จำนวน 1 ตัวอย่าง (เป็นขวด PVC ที่นำมาล้างให้สะอาดและใส่น้ำที่เป็น matrix blank ปริมาณ 1.5 ลิตร) จำนวนรวมทั้งหมด 18 ตัวอย่าง โดยจำลอง 3 เหตุการณ์ ได้แก่ กลุ่มที่ 1 กลุ่มควบคุมคือตัวอย่างน้ำวางไว้อย่างสุ่มในห้องปฏิบัติการที่อุณหภูมิห้อง (25-30 องศาเซลเซียส) กลุ่มที่ 2 ใส่ไว้ในรถที่จอดตากแดด 1 วัน และกลุ่มที่ 3 ใส่ไว้ในรถที่จอดตากแดด 7 วัน และนำน้ำกลุ่มต่าง ๆ มาวิเคราะห์สารกลุ่ม PCDDs/Fs และกลุ่ม DL-PCBs และได้ทำการวิเคราะห์ตัวอย่างกลุ่มที่ 3 ทุกตัวอย่างและตรวจวิเคราะห์กลุ่มที่ 1 และ 2 จำนวน 2 ตัวอย่างของแต่ละชนิดขวดพลาสติก ถ้าพบสารกลุ่ม PCDDs/Fs และ DL-PCBs ในตัวอย่างกลุ่มที่ 3 ทำการตรวจตัวอย่างของกลุ่มที่ 1 และ 2 ทุกตัวอย่าง

การควบคุมคุณภาพ

ทุกครั้งที่ทำการทดสอบทำการวิเคราะห์ method blank วิเคราะห์ตัวอย่างซ้ำ (duplicate) โดยเกณฑ์การยอมรับของความแตกต่าง (Relative Percent Difference, RPD) ต้องไม่เกินร้อยละ 30 (ใช้กรณีที่ตรวจพบมากกว่าค่า LOQ) และวิเคราะห์ spiked sample โดยเติมสารกลุ่ม native PCDD/PCDFs และสารกลุ่ม native DL/NDL-PCBs เพื่อดูประสิทธิภาพของการวิเคราะห์ โดยเกณฑ์การยอมรับของ % Recovery อยู่ที่ 50-120%

ผล

การทดสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ (Method validation)

จากการทดสอบช่วงและความเป็นเส้นตรงของการวิเคราะห์ (working range and linearity) ของสารแต่ละตัวในกลุ่ม PCDDs/Fs จำนวน 17 คอนจีเนอร์ DL-PCBs จำนวน 12 คอนจีเนอร์ และ NDL-PCBs จำนวน 6 คอนจีเนอร์ โดยใช้เทคนิคไอโซโทปไดลูชัน (isotope dilution technique) และวัดปริมาณด้วยเครื่อง HRGC/HRMS ภายใต้สภาวะที่กำหนด พบว่าสามารถสร้างกราฟมาตรฐานของสารแต่ละตัวที่ความเข้มข้น 6 ระดับของสารกลุ่ม PCDDs/Fs อยู่ในช่วง 0.25-25.0 พิโคกรัมต่อมิลลิกรัม (ยกเว้น 2,3,7,8-TCDD และ 2,3,7,8-TCDF อยู่ในช่วง 0.05-5.0 พิโคกรัมต่อมิลลิกรัม และ OCDD/OCDF อยู่ในช่วง 0.50-50.0 พิโคกรัมต่อมิลลิกรัม) สารกลุ่ม DL-PCBs อยู่ในช่วง 0.25-20.0 พิโคกรัมต่อมิลลิกรัม และสารกลุ่ม NDL-PCBs อยู่ในช่วง 0.25-125 พิโคกรัมต่อมิลลิกรัม โดยมีค่าเฉลี่ยร้อยละค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (% RSD) ของ response factor (RF) ของจากการวัด 3 ซ้ำของสารกลุ่ม PCDDs/Fs อยู่ในช่วง 3.4-12.2% สารกลุ่ม DL-PCBs อยู่ในช่วง 5.4-11.2% และสารกลุ่ม NDL-PCBs อยู่ในช่วง 8.0-9.9% (ตารางที่ 1) การศึกษาความเจาะจงของวิธีเชิงคุณภาพ ด้วยการวิเคราะห์ method blank และ matrix blank ด้วยวิธีที่ปรับใช้ พบว่าตรวจไม่พบสารรบกวนบริเวณพีคที่อาจเกิดจากสารเคมีหรืออุปกรณ์ที่ใช้หรือตัวอย่าง เพื่อป้องกันความผิดพลาดในการจำแนกชนิดหรือคำนวณปริมาณสาร

ผลการทดสอบขีดจำกัดของการตรวจพบ (LOD) ของสารกลุ่ม PCDDs/Fs มีค่าเท่ากับ 0.6 พิโคกรัมต่อมิลลิกรัม (ยกเว้น 2,3,7,8-TCDD และ 2,3,7,8-TCDF มีค่าเท่ากับ 0.3 พิโคกรัมต่อมิลลิกรัม; OCDD และ OCDF มีค่าเท่ากับ 1 พิโคกรัมต่อมิลลิกรัม) สารกลุ่ม DL-PCBs มีค่าเท่ากับ 2.5 พิโคกรัมต่อมิลลิกรัม และสารกลุ่ม NDL-PCBs มีค่าเท่ากับ 0.006 นาโนกรัมต่อมิลลิกรัม

ผลการทดสอบขีดจำกัดของการวัดปริมาณ (LOQ) โดยวิเคราะห์น้ำ deionised pure water (18.2 MΩ.cm) ที่เติมสารมาตรฐานกลุ่ม native PCDDs/Fs, native DL-PCBs และ native NDL-PCBs มีค่าเท่ากับ 8.1 พิโคกรัมต่อมิลลิกรัม (ยกเว้น 2,3,7,8-TCDD และ 2,3,7,8-TCDF มีค่าเท่ากับ 1.6 พิโคกรัมต่อมิลลิกรัม; OCDD และ OCDF มีค่าเท่ากับ 16.1 พิโคกรัมต่อมิลลิกรัม) (ตารางที่ 2) 27.3 พิโคกรัมต่อมิลลิกรัม (ตารางที่ 3) และ 0.162 นาโนกรัมต่อมิลลิกรัม (ตารางที่ 4) ตามลำดับ และทำการวิเคราะห์จำนวน 6 ซ้ำ ความแม่นยำจาก % recovery เฉลี่ยที่ระดับ LOQ ของสารกลุ่ม PCDDs/Fs อยู่ในช่วง 91.7-118.9% สารกลุ่ม DL-PCBs อยู่ในช่วง 87.4-100.1% และสารกลุ่ม NDL-PCBs อยู่ในช่วง 99.3-109.7% และความเที่ยงจาก % RSD เฉลี่ยของสารกลุ่ม PCDDs/Fs อยู่ในช่วง 4.1-13.6% สารกลุ่ม DL-PCBs อยู่ในช่วง 3.5-8.3% และสารกลุ่ม NDL-PCBs อยู่ในช่วง 2.1-17.2% (ตารางที่ 2, 3 และ 4 ตามลำดับ)

ตารางที่ 1 ผลการทดสอบช่วงการวิเคราะห์และความเป็นเส้นตรงของสารกลุ่ม PCDDs/Fs, DL-PCBs และ NDL-PCBs

ชื่อสาร	ช่วงความเข้มข้นของสารมาตรฐานและความเป็นเส้นตรง				
	ช่วงความเข้มข้น (pg/ μ L)	RF, % RSD	ชื่อสาร	ช่วงความเข้มข้น (pg/ μ L)	RF, % RSD
สารกลุ่ม PCDDs/Fs			สารกลุ่ม DL-PCBs		
2,3,7,8-TCDD	0.05 – 5.0	6.7	PCB 77	0.25 – 20.0	6.4
1,2,3,7,8-PeCDD	0.25 – 25.0	5.5	PCB 81	0.25 – 20.0	7.8
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.25 – 25.0	5.3	PCB 126	0.25 – 20.0	5.4
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.25 – 25.0	5.3	PCB 169	0.25 – 20.0	7.5
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.25 – 25.0	4.4	PCB 105	0.25 – 20.0	6.4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.25 – 25.0	7.8	PCB 114	0.25 – 20.0	5.9
OCDD	0.50 – 50.0	8.5	PCB 118	0.25 – 20.0	7.1
2,3,7,8-TCDF	0.05 – 5.0	6.6	PCB 123	0.25 – 20.0	5.5
1,2,3,7,8-PeCDF	0.25 – 25.0	5.8	PCB 156	0.25 – 20.0	7.3
2,3,4,7,8-PeCDF	0.25 – 25.0	5.4	PCB 157	0.25 – 20.0	11.2
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.25 – 25.0	6.7	PCB 167	0.25 – 20.0	7.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.25 – 25.0	5.9	PCB 189	0.25 – 20.0	6.3
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.25 – 25.0	5.4	สารกลุ่ม NDL-PCBs		
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.25 – 25.0	3.4	PCB 28	0.25 – 125	9.7
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.25 – 25.0	8.3	PCB 52	0.25 – 125	8.5
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.25 – 25.0	7.3	PCB 101	0.25 – 125	8.0
OCDF	0.50 – 50.0	12.2	PCB 138	0.25 – 125	8.0
			PCB 153	0.25 – 125	9.9
			PCB 180	0.25 – 125	8.7

ตารางที่ 2 ผลการทดสอบความแม่นยำและความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์น้ำเมื่อเติมสารมาตรฐานกลุ่ม native PCDDs/Fs จำนวน 17 ชนิด

ชื่อสาร	Spiked level (pg/L)	n = 6		ชื่อสาร	Spiked level (pg/L)	n = 6	
		% Recovery mean $\pm$ SD	% RSD			% Recovery mean $\pm$ SD	% RSD
2,3,7,8-TCDD	1.6	91.7 $\pm$ 3.7	4.1	2,3,4,7,8-PeCDF	8.1	110.0 $\pm$ 6.8	6.2
	30.4	104.0 $\pm$ 5.7	5.4		152.1	112.9 $\pm$ 1.8	1.6
	45.4	104.5 $\pm$ 3.3	3.2		227.1	109.8 $\pm$ 3.7	3.4
1,2,3,7,8-PeCDD	8.1	92.2 $\pm$ 5.5	6.0	1,2,3,4,7,8-HxCDF	8.1	118.9 $\pm$ 8.1	6.8
	152.1	103.7 $\pm$ 4.1	4.0		152.1	105.9 $\pm$ 2.9	2.7
	227.1	107.8 $\pm$ 5.3	4.9		227.1	108.0 $\pm$ 4.6	4.3
1,2,3,4,7,8-HxCDD	8.1	101.8 $\pm$ 6.9	6.8	1,2,3,6,7,8-HxCDF	8.1	111.0 $\pm$ 6.9	6.3
	152.1	99.9 $\pm$ 4.4	4.4		152.1	103.7 $\pm$ 3.4	3.3
	227.1	108.9 $\pm$ 6.3	5.8		227.1	110.0 $\pm$ 2.4	2.2
1,2,3,6,7,8-HxCDD	8.1	101.5 $\pm$ 7.2	7.1	1,2,3,7,8,9-HxCDF	8.1	109.0 $\pm$ 6.4	5.9
	152.1	104.8 $\pm$ 4.5	4.3		152.1	103.6 $\pm$ 2.6	2.5
	227.1	107.5 $\pm$ 6.2	5.8		227.1	108.9 $\pm$ 6.8	6.3
1,2,3,7,8,9-HxCDD	8.1	116.9 $\pm$ 8.8	7.5	2,3,4,6,7,8-HxCDF	8.1	113.5 $\pm$ 7.5	6.6
	152.1	100.1 $\pm$ 4.9	4.3		152.1	105.4 $\pm$ 6.4	6.1
	227.1	106.9 $\pm$ 3.7	3.4		227.1	106.0 $\pm$ 5.9	5.6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	8.1	96.3 $\pm$ 5.1	5.3	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	8.1	117.1 $\pm$ 9.5	8.1
	152.1	98.4 $\pm$ 7.4	7.5		152.1	105.6 $\pm$ 6.0	5.6
	227.1	102.7 $\pm$ 5.7	5.5		227.1	104.8 $\pm$ 7.1	6.7
OCDD	16.1	103.6 $\pm$ 13.7	13.2	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	8.1	94.3 $\pm$ 12.8	13.6
	304.2	95.2 $\pm$ 6.3	6.6		152.1	101.8 $\pm$ 5.8	5.7
	454.2	105.0 $\pm$ 4.8	4.6		227.1	103.8 $\pm$ 6.5	6.3
2,3,7,8-TCDF	1.6	109.0 $\pm$ 10.0	9.2	OCDF	16.1	102.1 $\pm$ 7.6	7.5
	30.4	106.4 $\pm$ 4.6	4.3		304.2	99.0 $\pm$ 4.2	4.3
	45.4	105.5 $\pm$ 5.2	5.0		454.2	100.6 $\pm$ 3.9	3.9
1,2,3,7,8-PeCDF	8.1	108.5 $\pm$ 5.3	4.9				
	152.1	110.5 $\pm$ 4.5	4.1				
	227.1	108.1 $\pm$ 3.7	3.4				
ผลรวมไดออกซิน (WHO - PCDDs/Fs, pg TEQ/L) ที่ระดับ LOQ					18.5	100.6 $\pm$ 4.4	4.4

หมายเหตุ ผลรวมค่าสมมูลความเป็นพิษของสารกลุ่ม PCDDs/Fs (WHO - PCDDs/Fs, pg TEQ/L) ของ lower bound, medium bound และ upper bound มีค่าเท่ากัน

ตารางที่ 3 ผลการทดสอบความแม่นยำและความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์น้ำเมื่อเติมสารมาตรฐานกลุ่ม native DL-PCBs
จำนวน 12 ชนิด ที่ระดับ LOQ, 40 เท่าของ LOQ และ 60 เท่าของ LOQ

ชื่อสาร	Spiked level (pg/L)	n = 6		ชื่อสาร	Spiked level (pg/L)	n = 6	
		% Recovery mean ± SD	% RSD			% Recovery mean ± SD	% RSD
PCB 77	27.3	93.7 ± 6.6	7.0	PCB 118	27.3	87.4 ± 6.3	7.3
	1067.9	94.6 ± 4.3	4.5		1067.9	85.5 ± 6.0	7.0
	1619.9	87.9 ± 5.2	6.0		1619.9	85.6 ± 8.4	9.8
PCB 81	27.3	92.6 ± 3.2	3.5	PCB 123	27.3	100.1 ± 4.2	4.2
	1067.9	96.3 ± 2.8	2.9		1067.9	99.3 ± 2.2	2.2
	1619.9	91.5 ± 14.4	15.7		1619.9	97.5 ± 5.6	5.7
PCB 126	27.3	89.9 ± 7.5	8.3	PCB 156	27.3	91.2 ± 4.7	5.1
	1067.9	101.5 ± 8.6	8.5		1067.9	96.3 ± 5.1	5.3
	1619.9	89.8 ± 5.8	6.4		1619.9	92.5 ± 8.3	8.9
PCB 169	27.3	95.3 ± 5.7	5.9	PCB 157	27.3	88.5 ± 6.7	7.6
	1067.9	97.9 ± 6.7	6.9		1067.9	91.1 ± 5.2	5.7
	1619.9	91.8 ± 6.9	7.5		1619.9	90.1 ± 5.3	5.9
PCB 105	27.3	98.9 ± 6.0	6.0	PCB 167	27.3	94.3 ± 5.9	6.2
	1067.9	100.8 ± 2.8	2.8		1067.9	89.8 ± 3.5	3.9
	1619.9	99.5 ± 11.5	11.5		1619.9	93.8 ± 6.6	7.0
PCB 114	27.3	96.4 ± 5.1	5.3	PCB 189	27.3	93.8 ± 5.1	5.4
	1067.9	100.1 ± 3.6	3.6		1067.9	93.3 ± 4.3	4.6
	1619.9	92.8 ± 10.6	11.5		1619.9	87.4 ± 6.1	6.9
ผลรวมพีซีบีคล้ายไดออกซิน (WHO – DL-PCBs, pg TEQ/L) ระดับ spiked LOQ					3.6	91.1 ± 6.5	7.1
ผลรวมพีซีบีคล้ายไดออกซิน (WHO – DL-PCBs, pg TEQ/L) ระดับ spiked 40×LOQ					139.5	100.6 ± 7.1	7.1
ผลรวมพีซีบีคล้ายไดออกซิน (WHO – DL-PCBs, pg TEQ/L) ระดับ spiked 60×LOQ					211.6	90.3 ± 5.6	6.2

หมายเหตุ ผลรวมค่าสมมูลความเป็นพิษของสารกลุ่ม DL-PCBs (WHO – DL-PCBs, pg TEQ/L) ของ lower bound, medium bound และ upper bound มีค่าเท่ากัน

ตารางที่ 4 ผลการทดสอบความแม่นยำและความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์หาค่าเมื่อเติมสารมาตรฐานกลุ่ม native NDL-PCBs จำนวน 6 ชนิดที่ระดับ LOQ, 40 เท่าของ LOQ และ 60 เท่าของ LOQ

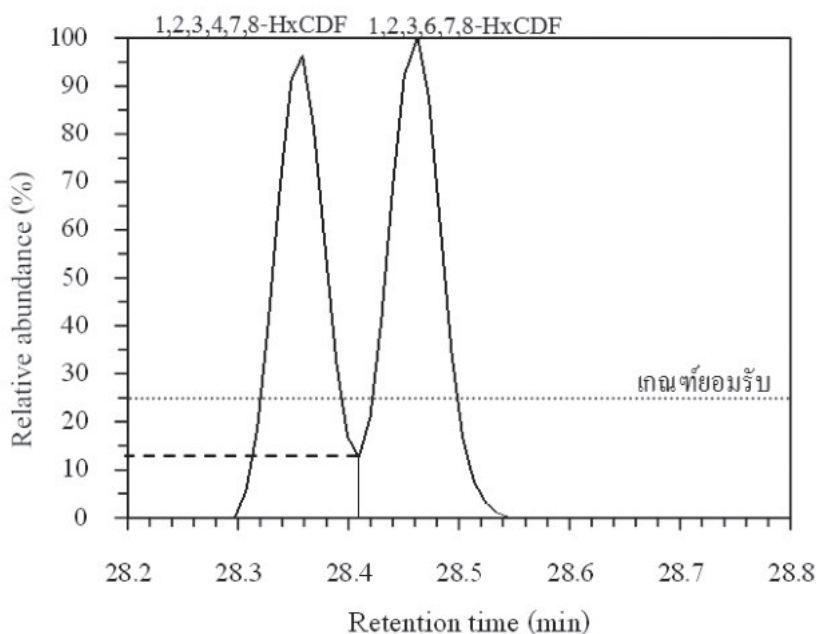
ชื่อสาร	Spiked level (pg/L)	n = 6		ชื่อสาร	Spiked level (pg/L)	n = 6	
		% Recovery mean $\pm$ SD	% RSD			% Recovery mean $\pm$ SD	% RSD
PCB 28	0.162	103.0 $\pm$ 6.6	6.4	PCB 138	0.162	103.4 $\pm$ 17.7	17.2
	6.758	107.1 $\pm$ 3.8	3.6		6.758	95.7 $\pm$ 29.1	30.5
	10.126	110.6 $\pm$ 2.7	2.4		10.126	100.5 $\pm$ 17.3	17.2
PCB 52	0.162	102.6 $\pm$ 3.2	3.2	PCB 153	0.162	109.7 $\pm$ 4.3	3.9
	6.758	103.4 $\pm$ 4.0	3.9		6.758	119.5 $\pm$ 6.3	5.3
	10.126	99.8 $\pm$ 2.7	2.7		10.126	114.4 $\pm$ 3.5	3.1
PCB 101	0.162	99.3 $\pm$ 2.0	2.1	PCB 180	0.162	101.2 $\pm$ 2.3	2.3
	6.758	101.9 $\pm$ 4.1	4.0		6.758	109.9 $\pm$ 3.8	3.5
	10.126	102.3 $\pm$ 3.2	3.1		10.126	116.4 $\pm$ 3.4	2.9
ผลรวมพีซีบีไม่คล้ำยไดออกซิน (NDL-PCBs, ng /L) ระดับ spiked LOQ					0.97	100.5 $\pm$ 6.8	6.7
ผลรวมพีซีบีไม่คล้ำยไดออกซิน (NDL-PCBs, ng /L) ระดับ spiked 40 $\times$ LOQ					40.55	97.3 $\pm$ 9.9	10.1
ผลรวมพีซีบีไม่คล้ำยไดออกซิน (NDL-PCBs, ng /L) ระดับ spiked 60 $\times$ LOQ					60.76	101.3 $\pm$ 9.6	9.5

หมายเหตุ ผลรวมพีซีบีไม่คล้ำยไดออกซิน (NDL-PCBs, ng/L) ของ lower bound, medium bound และ upper bound มีค่าเท่ากัน

ผลการทดสอบความแม่นยำและความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์สารกลุ่ม PCDDs/Fs ในตัวอย่างน้ำ deionised pure water ที่เติมสารมาตรฐาน 3 ระดับ วิเคราะห์ระดับละ 6 ซ้ำ ได้แก่ ที่ความเข้มข้นของสาร 2,3,7,8-TCDD และสาร 2,3,7,8-TCDF มีค่าเท่ากับ 1.6, 30.4 และ 45.4 พิโคกรัมต่อลิตร ระดับความเข้มข้นของสาร OCDD และ OCDF มีค่าเท่ากับ 16.1, 304.2 และ 454.2 พิโคกรัมต่อลิตร ระดับความเข้มข้นของสารกลุ่ม PCDDs/Fs ที่เหลือมีค่าเท่ากับ 8.1, 152.1 และ 227.1 พิโคกรัมต่อลิตร ตามลำดับ พบว่าความแม่นยำที่ประเมินจาก % recovery เฉลี่ยทั้ง 3 ระดับของสาร 2,3,7,8-TCDD และสาร 2,3,7,8-TCDF อยู่ในช่วง 91.7-109.0% สาร OCDD และ OCDF อยู่ในช่วง 95.2-105.0% และสารกลุ่ม PCDDs/Fs ที่เหลืออยู่ในช่วง 92.2-118.9% ความเที่ยงที่ประเมินด้วย % RSD เฉลี่ยของสาร 2,3,7,8-TCDD และสาร 2,3,7,8-TCDF อยู่ในช่วง 3.2-9.2% สาร OCDD และ OCDF อยู่ในช่วง 3.9-13.2% และสารกลุ่ม PCDDs/Fs ที่เหลืออยู่ในช่วง 1.6-13.6% (ตารางที่ 2)

ผลการทดสอบความแม่นยำและความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์สารกลุ่ม DL-PCBs และ NDL-PCBs ในตัวอย่างน้ำที่เติมสารมาตรฐาน (spiked samples) ที่ระดับ LOQ, $40 \times \text{LOQ}$, $60 \times \text{LOQ}$ (แต่ละระดับวิเคราะห์ 6 ซ้ำ) ได้แก่ ที่ระดับความเข้มข้นของสารกลุ่ม DL-PCBs มีค่าเท่ากับ 27.3, 1067.9 และ 1619.9 พิโคกรัมต่อลิตร ตามลำดับ และสารกลุ่ม NDL-PCBs มีค่าเท่ากับ 0.162, 6.758 และ 10.126 นาโนกรัมต่อลิตรตามลำดับ พบว่าความแม่นยำที่ประเมินจาก % recovery เฉลี่ยทั้ง 3 ระดับของสารกลุ่ม DL-PCBs อยู่ในช่วง 85.5–101.5% (ตารางที่ 3) และสารกลุ่ม NDL-PCBs อยู่ในช่วง 95.7–119.5% (ตารางที่ 4) และความเที่ยงที่ประเมินด้วย % RSD เฉลี่ยของสารกลุ่ม DL-PCBs อยู่ในช่วง 2.2–15.7% (ตารางที่ 3) และสารกลุ่ม NDL-PCBs อยู่ในช่วง 2.1–30.5% (ตารางที่ 4)

เกณฑ์วิกฤตของการแยกสารกลุ่ม PCDDs/Fs ทำโดยพิจารณาจาก % relative abundance ของ valley ระหว่างพีคของ 1,2,3,4,7,8-HxCDF และ 1,2,3,6,7,8-HxCDF โดยนำความเข้มข้นที่ต่ำที่สุดของสารมาตรฐานในการสร้างกราฟมาตรฐานมาประเมิน พบว่า % relative abundance ของ valley ของระหว่างพีคของ 1,2,3,4,7,8-HxCDF และ 1,2,3,6,7,8-HxCDF มีค่าเท่ากับ 13% ซึ่งอยู่ในเกณฑ์ยอมรับได้⁽¹⁰⁾ (ภาพที่ 2)



ภาพที่ 2 % Relative abundance ของ valley ระหว่างพีคของ 1,2,3,4,7,8-HxCDF และ 1,2,3,6,7,8-HxCDF

ผลการวิเคราะห์น้ำดื่มบรรจุขวดในสภาวะจำเพาะ

การวิเคราะห์ปริมาณสารกลุ่ม PCDDs/Fs และ DL-PCBs ในตัวอย่างน้ำดื่มเก็บจากตลาดสดและซูเปอร์มาร์เกตที่บรรจุในขวดพลาสติกกลุ่มที่ 1 กลุ่มควบคุม กลุ่มที่ 2 ใส่ไว้ในรถที่จอดตากแดด 1 วัน และกลุ่มที่ 3 ใส่ไว้ในรถที่จอดตากแดด 7 วัน ผลตรวจไม่พบปริมาณสารกลุ่ม PCDDs/Fs และ DL-PCBs ในทุกตัวอย่างของทุกชุดการศึกษา (ตารางที่ 5)

ตารางที่ 5 ผลการวิเคราะห์ปริมาณสารกลุ่ม PCDDs/Fs และ DL-PCBs น้ำดื่มบรรจุขวดพลาสติกในสภาวะจำเพาะ

ชื่อตัวอย่าง	กลุ่มที่ 1		กลุ่มที่ 2		กลุ่มที่ 3	
	ปริมาณรวม PCDDs/Fs	ปริมาณรวม DL-PCBs	ปริมาณรวม PCDDs/Fs	ปริมาณรวม DL-PCBs	ปริมาณรวม PCDDs/Fs	ปริมาณรวม DL-PCBs
	(pg/L)	(pg/L)	(pg/L)	(pg/L)	(pg/L)	(pg/L)
น้ำดื่มตรา 1 PE (0.8L)	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ
น้ำดื่มตรา 2 PE (0.8L)	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ
น้ำดื่มตรา 3 PE (0.8L)	-	-	-	-	ไม่พบ	ไม่พบ
น้ำดื่มตรา 4 PE (0.8L)	-	-	-	-	ไม่พบ	ไม่พบ
น้ำดื่มตรา 5 PE (0.8L)	-	-	-	-	ไม่พบ	ไม่พบ
น้ำดื่มตรา 6 PET (20L)	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ
น้ำดื่มตรา 7 PET (20L)	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ
น้ำดื่มตรา 8 PET (0.6L)	-	-	-	-	ไม่พบ	ไม่พบ
น้ำดื่มตรา 9 PET (0.6L)	-	-	-	-	ไม่พบ	ไม่พบ
น้ำดื่มตรา 10 PET (1.5L)	-	-	-	-	ไม่พบ	ไม่พบ
น้ำดื่มตรา 11 PP (20L)	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ
น้ำดื่มตรา 12 PP (20L)	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ
น้ำดื่มตรา 13 PP (20L)	-	-	-	-	ไม่พบ	ไม่พบ
น้ำดื่มตรา 14 PP (20L)	-	-	-	-	ไม่พบ	ไม่พบ
น้ำดื่มตรา 15 PP (20L)	-	-	-	-	ไม่พบ	ไม่พบ
น้ำดื่มตรา 16 PC (20L)	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ
น้ำดื่มตรา 17 PC (20L)	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ
น้ำดื่มตรา 18 PVC (1.5L)	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ

วิจารณ์

วิธีวิเคราะห์ที่ปรับใช้ (modified method) โดยอ้างอิงตามวิธีของ U.S. EPA Method 1613B⁽⁶⁾ และ U.S. EPA Method 1668C⁽⁷⁾ ด้วยเทคนิคไอโซโทปไดลูชัน (isotope dilution technique) วัดปริมาณด้วยเครื่อง HRGC/HRMS ภายใต้สภาวะที่กำหนด ซึ่งเป็นวิธีแบบ multiresidue method ในการวิเคราะห์สารกลุ่ม PCDDs/Fs จำนวน 17 คอนจีเนอร์ DL-PCBs จำนวน 12 คอนจีเนอร์ และ NDL-PCBs จำนวน 6 คอนจีเนอร์ ขั้นตอนการปรับจากวิธีของ U.S. EPA ได้แก่ ปริมาณตัวอย่างที่ใช้ ขั้นตอนการสกัด การทำให้บริสุทธิ์และการแยกสารแต่ละกลุ่ม (ตารางที่ 6) ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้ 1) ปริมาณตัวอย่างที่ใช้เพิ่มจาก 1.0 ลิตร เป็น 1.5 ลิตร เพื่อเพิ่ม detection limit และให้เป็นตัวแทนของตัวอย่างที่ยิ่งขึ้น 2) ขั้นตอนการสกัด วิธีอ้างอิงใช้ dichloromethane เป็นตัวทำละลายอินทรีย์ ซึ่งได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ระหว่าง dichloromethane และ hexane พบว่าร้อยละการคืนกลับของสารกลุ่มไดออกซินและพีซีบีที่สกัดด้วย dichloromethane ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ จึงได้เลือกใช้ hexane เป็นตัวทำละลายอินทรีย์ เมื่อพิจารณาถึงความเป็นพิษของสารดังกล่าว องค์การ International Agency for Research on Cancer (IARC) ได้ประเมินและจัดสาร dichloromethane

ให้อยู่ในกลุ่มที่อาจจะเป็นสารก่อมะเร็งในมนุษย์ (group 2B: possibly carcinogenic to humans)⁽¹¹⁾ ในขณะที่ hexane ไม่จัดเป็นสารก่อมะเร็ง นอกจากนี้ หน่วยงาน Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) ได้รายงานค่าความปลอดภัย (minimal risk levels, MRLs) คือ ค่า MRL ของ dichloromethane โดยการสูดดมที่จะทำให้เกิดความเป็นพิษแบบเรื้อรังมีค่าเท่ากับ 0.3 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ในขณะที่ค่า MRL ของ hexane มีค่าเท่ากับ 0.6 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม⁽¹²⁾ กล่าวคือความเป็นพิษของ dichloromethane มีความเสี่ยงที่จะก่อให้เกิดผลเสียต่อสุขภาพในระยะยาวมากกว่า hexane ถึง 2 เท่า อย่างไรก็ตามตัวทำละลายเหล่านี้ควรทำในตู้ดูดควัน (fume hood) เพื่อความปลอดภัยของผู้วิเคราะห์และลดความเสี่ยงการได้รับสัมผัสสาร 3) ขั้นตอนการทำให้บริสุทธิ์ (ด้วยคอลัมน์โครมาโตกราฟีบรรจุ silica, KOH-SiO₂, silica, 40% H₂SO₄-SiO₂ (w/w), silica และ Na₂SO₄) โดยการลดขนาดคอลัมน์แก้วจากเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 15 มิลลิเมตร⁽⁶⁾ เป็น 5 มิลลิเมตร จึงสามารถลดปริมาณการใช้สารเคมีและสารละลายอินทรีย์ได้มากกว่าร้อยละ 50 และ 4) ขั้นตอนการแยกสารทั้ง 3 กลุ่ม ได้เลือกใช้ aluminium oxide (Alumina B Super I) ซึ่งสามารถดูดซับสารรบกวนต่างๆ ได้ดี ทั้งยังมีราคาถูกกว่า florisil ทำให้ประหยัดค่าใช้จ่าย นอกจากนี้ ตามวิธี U.S. EPA Method 1613B มีขั้นตอนการทำให้บริสุทธิ์อีกครั้งหลังจากขั้นตอนการแยกสาร แต่ได้ตัดขั้นตอนนี้ออก จากการศึกษาวิธีวิเคราะห์ที่ปรับใช้สามารถลดปริมาณสารเคมีและสารละลาย ลดระยะเวลาในการวิเคราะห์มากกว่าร้อยละ 30 และเลือกใช้ตัวทำละลายที่มีความเป็นพิษน้อยกว่าเพื่อความปลอดภัยของผู้ทำการวิเคราะห์

ตารางที่ 6 การเปรียบเทียบวิธีมาตรฐานกับวิธีวิเคราะห์ที่ปรับใช้

ขั้นตอน	U.S. EPA methods 1613B/1668C ^(6,7)	Modified U.S. EPA methods 1613B/1668C
ปริมาณตัวอย่าง	1 ลิตร	1.5 ลิตร
การสกัด	สกัดด้วย dichloromethane	สกัดด้วย n-hexane
การทำให้บริสุทธิ์	Multi-layer silica gel column (เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 15 มิลลิเมตร)	Multi-layer silica gel column (เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 5 มิลลิเมตร)
การแยกกลุ่มสาร	ใช้ florisil, carbopak/celite หรือ alumina column	ใช้ alumina column
การทำให้บริสุทธิ์อีกครั้ง	Multi-layer silica gel column	ไม่ใช่
การวัดปริมาณ	HRGC/HRMS	HRGC/HRMS

เมื่อการเปรียบเทียบผลการทดสอบความถูกต้องของวิธีกับเกณฑ์ยอมรับในการประกันคุณภาพผลการวิเคราะห์ ตามวิธีอ้างอิงของ U.S. EPA 1613B⁽⁶⁾ และ U.S. EPA 1668C⁽⁷⁾ พบว่าผลทดสอบความเป็นเส้นตรงของการสร้างกราฟมาตรฐานของสารแต่ละชนิดที่ความเข้มข้น 6 ระดับ มีค่าเฉลี่ยของร้อยละค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (% RSD) ของ response factor (RF) จากการวัด 3 ซ้ำ อยู่ในช่วง 3.4-12.2% ซึ่งอยู่ในช่วงเกณฑ์การยอมรับคือน้อยกว่า 20%^(6,7) โดยมีขีดจำกัดของการวัดปริมาณของสาร 2,3,7,8-TCDD มีค่าเท่ากับ 1.6 พิโคกรัมต่อลิตร คิดเป็นประมาณหนึ่งส่วนสิบแปดเท่าของค่าความปลอดภัย ซึ่งถือว่าอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้เมื่อเปรียบเทียบกับเกณฑ์ของ U.S. EPA 1613B⁽⁶⁾ ที่กำหนด น้อยกว่าหนึ่งในสามเท่าของค่า ML หรือ Codex Committee on Methods and Sampling (CCMAS) ที่กำหนด น้อยกว่าหรือเท่ากับหนึ่งในห้าเท่าของค่า ML (เมื่อค่า ML < 0.1 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าวิธีนี้มีค่า LOQ ที่ต่ำกว่าเกณฑ์ยอมรับมาก จึงเหมาะสำหรับการตรวจหาสารดังกล่าวในน้ำดื่ม

ผลการทดสอบความแม่นยำและความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์ของสารกลุ่ม PCDDs/Fs พบว่า ความแม่นยำที่ประเมินจาก % recovery เฉลี่ยอยู่ในช่วง 92.2–118.9% ซึ่งอยู่ในช่วงเกณฑ์การยอมรับคือ ระหว่าง 70–140%⁽⁶⁾ และความเที่ยงที่ประเมินด้วย % RSD เฉลี่ยอยู่ในช่วง 1.6–13.6% ซึ่ง U.S. EPA 1613B ไม่ได้กำหนดเกณฑ์การยอมรับของแต่ละคอนจีเนอร์ไว้ อย่างไรก็ตามสหภาพยุโรปได้กำหนดเกณฑ์การยอมรับของผลรวมค่าสมมูลความเป็นพิษ (toxic equivalents, TEQ) ของสารกลุ่ม PCDDs/Fs ไว้ที่ % RSD < 15⁽¹⁰⁾ และค่า % RSD ของการเติมสารมาตรฐานทั้ง 3 ระดับอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ กล่าวคืออยู่ในช่วง 1.7–4.4% (ตารางที่ 2)

ผลการทดสอบความแม่นยำและความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์ของสารกลุ่ม DL-PCBs และ NDL-PCBs พบว่า ความแม่นยำที่ประเมินจาก % recovery เฉลี่ยของสารกลุ่ม DL-PCBs อยู่ในช่วง 85.5–101.5% ซึ่งอยู่ในช่วงเกณฑ์การยอมรับคือ 60–135%⁽⁷⁾ และสารกลุ่ม NDL-PCBs อยู่ในช่วง 95.7–119.5% ซึ่งอยู่ในช่วงเกณฑ์การยอมรับคือ 70–120%⁽¹⁰⁾ และความเที่ยงที่ประเมินด้วย % RSD เฉลี่ยของสารกลุ่ม DL-PCBs อยู่ในช่วง 2.2–15.7% ซึ่งอยู่ในช่วงเกณฑ์การยอมรับคือ น้อยกว่า 25%⁽¹⁰⁾ (ตารางที่ 3) และ % RSD ของผลรวมของ NDL-PCBs อยู่ในช่วง 6.7–10.1% ซึ่งอยู่ในช่วงเกณฑ์การยอมรับคือ น้อยกว่า 20%⁽¹⁰⁾ (ตารางที่ 4) จากการทดสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ในแต่ละขั้นตอน สรุปได้ว่า วิธีนี้สามารถวัดปริมาณสารกลุ่ม PCDDs/Fs จำนวน 17 คอนจีเนอร์ DL-PCBs จำนวน 12 คอนจีเนอร์ และ NDL-PCBs จำนวน 6 คอนจีเนอร์ ได้ดีและเหมาะสมสำหรับการตรวจสอบสารทั้งสามกลุ่มในน้ำดื่ม

ผลการตรวจวิเคราะห์น้ำดื่มบรรจุขวดพลาสติกที่จำหน่ายในตลาดสดและซูเปอร์มาร์เกตในเดือนมีนาคม พ.ศ. 2557 จำนวนรวม 18 ตัวอย่าง ไม่พบสารกลุ่มไดออกซินและพีซีบีคล้ายไดออกซินในทุกตัวอย่าง แสดงให้เห็นว่าไม่มีการละลายของสารกลุ่มไดออกซินออกมาจากขวดบรรจุน้ำดื่มเมื่อเก็บไว้ในรถยนต์ตากแดด ทั้งนี้โดยปกติสารกลุ่มไดออกซินเกิดจากการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ของสารเคมีจำพวกอะโรมาติกที่มีคลอรีนเป็นองค์ประกอบ ซึ่งเป็นการเผาไหม้ที่อุณหภูมิสูงกว่า 450 องศาเซลเซียส และลดลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 850 องศาเซลเซียส^(2,3) ดังนั้นอุณหภูมิภายในรถยนต์ไม่สูงพอที่จะทำให้เกิดการก่อตัวของสารกลุ่มไดออกซิน อนึ่งถ้าพิจารณาถึงคุณภาพน้ำดื่มสำนักงานคณะกรรมการอาหารและยา กระทรวงสาธารณสุขกำหนดให้น้ำบริโภคในภาชนะบรรจุที่ปิดสนิท เป็นอาหารควบคุมเฉพาะ ตามประกาศกระทรวงสาธารณสุข ฉบับที่ 61 (พ.ศ. 2524) และแก้ไขเพิ่มเติมฉบับที่ 284 (พ.ศ. 2547) ซึ่งผู้ผลิตต้องขออนุญาตผลิต ขออนุญาตเป็นตำรับอาหารและขออนุญาตใช้ฉลากให้ถูกต้อง โดยระบุกรรมวิธีการผลิต น้ำดื่มให้มีคุณภาพตามมาตรฐาน ในกรณีที่มีการปนเปื้อนของสารกลุ่มนี้ในแหล่งตามธรรมชาติที่นำมาใช้ในการผลิตน้ำดื่มหนึ่งในขั้นตอนที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดสารกลุ่มนี้ คือผ่านการกรองที่มีแกร็ดคาร์บอน (granular activated carbon)⁽¹³⁾ ซึ่งเป็นขั้นตอนหลักของกระบวนการการผลิตน้ำดื่ม

นอกจากนี้คุณภาพของขวดบรรจุน้ำดื่มมีการควบคุม ตั้งแต่สารเคมีที่ใช้ในการผลิตพลาสติก โดยประเทศต่างๆ มีการควบคุมทางกฎหมายซึ่งมีข้อกำหนดที่แตกต่างกันไป แต่มีจุดมุ่งหมายที่ใกล้เคียงกัน คือควบคุมการใช้สารเคมีในกระบวนการผลิต และทดสอบการละลายออกมาของสารเคมีจากภาชนะที่ขึ้นรูปเสร็จแล้ว ให้อยู่ในระดับที่ปลอดภัยต่อการนำไปใช้งาน ประเทศไทยมีประกาศกระทรวงสาธารณสุข ฉบับที่ 295 (พ.ศ. 2548) เรื่อง กำหนดคุณภาพหรือมาตรฐานของภาชนะบรรจุที่ทำจากพลาสติก (ประกาศกระทรวงสาธารณสุข ฉบับที่ 295 พ.ศ. 2548) ที่ใช้บรรจุอาหาร นอกจากนี้ยังมีมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม (มอก.) 998–2553 ภาชนะพลาสติกสำหรับน้ำบริโภค ซึ่งทำให้มั่นใจได้ว่า เมื่อผู้บริโภคใช้ขวดพลาสติกอย่างถูกต้องเป็นไปตามคำแนะนำของผู้ผลิต จะมีความปลอดภัยต่อสุขภาพ

สรุป

วิธีวิเคราะห์สารกลุ่มไดออกซินและพีซีบีในน้ำดื่มได้มีการทดสอบขีดจำกัดของการวัดปริมาณ ความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐาน ความแม่นยำและความเที่ยง พบว่าเหมาะสมสำหรับนำไปใช้วิเคราะห์หาปริมาณสารกลุ่ม PCDDs/Fs DL-PCBs และ NDL-PCBs ในน้ำดื่มได้อย่างถูกต้องแม่นยำ และเชื่อถือได้ และผลการศึกษานี้แสดงให้เห็นว่า น้ำบรรจุขวดพลาสติกที่เก็บไว้ในรถยนต์ตากแดดไม่มีสารกลุ่มไดออกซินและพีซีบีในน้ำดื่มปนเปื้อนในน้ำดื่ม

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณนางสาวจรรวณ ลัมสัจจะสกุล รองอธิบดีกรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ นางลัดดาวัลย์ โรจนพรหมทิพย์ อดีตผู้อำนวยการสำนักคุณภาพและความปลอดภัยอาหาร และนางอุมา บริบูรณ์ รองผู้อำนวยการสำนักคุณภาพและความปลอดภัยอาหาร ที่ให้การสนับสนุนการดำเนินโครงการ ให้คำแนะนำและข้อเสนอแนะ นางพลอยแก้ว เอี่ยมศิริ และนายจตุรงค์ สินแก้ว ให้ความช่วยเหลือในการจัดหาตัวอย่าง ซึ่งทำให้โครงการนี้สำเร็จ ลุล่วงด้วยดี

เอกสารอ้างอิง

1. Commission regulation (EU) No 1259/2011 of 2 December 2011 amending regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for dioxins, dioxin-like PCBs and non dioxin-like PCBs in foodstuffs. Off J Eur Union. [Online]. 2011 [cited 2018 May 31]; [6 screens]. Available from: URL: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32011R1259&from=EN>
2. WHO. Dioxins and their effects on human health (Fact sheet N°225). [Online]. 2016 [cited 2018 May 31]; [6 screens]. Available from: URL: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs225/en/>.
3. Shibamoto T, Yasuhara A, Katami T. Dioxin formation from waste incineration. Rev Environ Contam Toxicol 2007; 190: 1-41.
4. Johns Hopkins Bloomberg School of Public Health. Researcher dispels myth of dioxins and plastic water bottles. [Online]. 2004 [cited 2018 May 31]; [4 screens]. Available from: URL: <http://www.jhsph.edu/news/stories/2004/halden-dioxins-two.html>.
5. Cancer Research UK. Do plastic bottles or food containers cause cancer? [Online]. 2015 [cited 2018 May 31]; [5 screens]. Available from: URL: <http://www.cancerresearchuk.org/about-cancer/causes-of-cancer/cancer-controversies/plastic-bottles-and-cling-film#RwtYmmoeDMfxiVrl.99>
6. U.S. Environmental Protection Agency. Method 1613, revision B tetra-through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS. [Online]. 1994 [cited 2018 May 31]; [89 screens]. Available from: URL: https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-08/documents/method_1613b_1994.pdf.
7. U.S. Environmental Protection Agency. Method 1668C chlorinated biphenyl congeners in water, soil, sediment, biosolids, and tissue by HRGC/HRMS. [Online]. 2010 [cited 2018 May 31]; [118 screens]. Available from: URL: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/P100IJHQ.PDF?Dockey=P100IJHQ.PDF>.

8. Van den Berg M, Birnbaum LS, Denison M, De Vito M, Farland W, Feeley M, et al. The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicol Sci* 2006; 93(2): 223–41.
9. U.S. Environmental Protection Agency. National primary drinking water regulations dioxin (2,3,7,8-TCDD). [Online]. 1995 [cited 2018 May 31]; [2 screens]. Available from: URL: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/9100PO3I.PDF?Dockey=9100PO3I.PDF>.
10. Commission regulation (EU) No 589/2014 of 2 June 2014 laying down methods of sampling and analysis for the control of levels of dioxins, dioxin-like PCBs and non-dioxin-like PCBs in certain foodstuffs and repealing Regulation (EU) No 252/2012. *Off J Eur Union*. [Online]. 2014 [cited 2018 May 31]; [23 screens]. Available from: URL: https://www.fsai.ie/uploadedFiles/Reg589_2014.pdf.
11. Caldwell J, Lunn R. Dichloromethane, methylene chloride (DCM). [Online]. 1999 [cited 2018 May 31]; [14 screens]. Available from: URL: <https://monographs.iarc.fr/ENG/Publications/techrep42/TR42-13.pdf>.
12. ATSDR. Minimal risk levels (MRLs) for hazardous substances. [Online]. 2016 [cited 2018 May 31]; [12 screens]. Available from: URL: <https://www.atsdr.cdc.gov/mrls/index.asp>.
13. U.S. Environmental Protection Agency. Fact sheet dioxin (2,3,7,8-TCDD). [Online]. [cited 2018 May 31]; [3 screens]. Available from: URL: <https://safewater.zendesk.com/hc/en-us/sections/202346377>.

Method Validation and Determination of Dioxins and PCBs in Plastic Bottled Water at A Specific Condition

Sirichai Sunya and Supat Sangsuay

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

Abstract The objective of this study was to validate a modified method, based on the U.S. EPA Methods 1613B and 1668C, using isotope dilution technique and High Resolution Gas Chromatograph/High Resolution Mass Spectrometer. As a result of the method validation, limits of quantitation were 1.6-16 picogram/Litre (pg/L) for polychlorinated dibenzo para dioxins/furans (PCDDs/Fs), 27 pg/L for dioxin-like polychlorinated biphenyls (DL-PCBs) and 0.16 nanogram/Litre (ng/L) for non-dioxin-like polychlorinated biphenyls (NDL-PCBs). Its accuracy and precision has been shown within acceptable ranges. Consequently, the validated method was used for analyzing 18 samples of plastic bottled water, which had been left in cars exposed to sunlight for 1 day and 7 days. The obtained results revealed that PCDDs/Fs and DL-PCBs were not found in all samples. Therefore, consumers could be ensured that there is no dioxin contamination in plastic-bottled water that might affect human health.

Keywords: dioxins and PCBs, method validation, plastic bottles, drinking water