

## การประเมินความสามารถห้องปฏิบัติการตรวจวิเคราะห์ สารเคมีกำจัดศัตรูพืชกลุ่มออร์กาโนคลอรีนในไขมัน

วิชาดา จงมีวาสนา รัตติยากร ศรีโคตร และกนกพร อธิสุข

สำนักคุณภาพและความปลอดภัยอาหาร, กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ ถนนติวานนท์ อำเภอเมือง นครบุรี 11000

**บทคัดย่อ** แผนทดสอบความชำนาญการวิเคราะห์สารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชออร์กาโนคลอรีนในไขมันเป็นแผนทดสอบความชำนาญด้านอาหารแผนแรกในประเทศไทยที่ใช้ค่าอ้างอิง (reference value) เป็นค่ากำหนด (assigned value) ดำเนินการในปี พ.ศ. 2552 โดยสำนักคุณภาพและความปลอดภัยอาหาร กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ เพื่อสนับสนุนการพัฒนาความสามารถและถ่ายทอดการสอบกลับได้ของผลการวัดให้กับห้องปฏิบัติการตรวจวิเคราะห์ภายในประเทศ ตัวอย่างทดสอบเตรียมจากไขมันไก่ที่หลอมจากเนื้อเยื่อไขมันที่ตรวจไม่พบสารตกค้าง นำมาเติมสารมาตรฐาน dieldrin, *p,p'*-DDE และ  $\gamma$ -HCH และทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneity test) โดยใช้วิธี modified AOAC official method 970.52 ค่ากำหนดของ dieldrin ใช้ค่าเฉลี่ยจากปริมาณสารที่พบจากการทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกัน ส่วนค่ากำหนดของ *p,p'*-DDE และ  $\gamma$ -HCH ใช้ค่าอ้างอิงรับรอง จากการวิเคราะห์โดยวิธี Isotope Dilution Mass Spectrometry (IDMS) ซึ่งเป็นวิธีวิเคราะห์ขั้นสูงทางมาตริวิทยา โดยค่ากำหนดและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเป้าหมายของสารทั้งสามชนิด คือ  $100.1 \pm 22.0$ ,  $95.2 \pm 20.9$  และ  $26.2 \pm 5.8$  ไมโครกรัมต่อกรัม ตามลำดับ การประเมินความสามารถของห้องปฏิบัติการที่เข้าร่วมแผนฯ จำนวน 15 แห่ง (ผลวิเคราะห์ 16 ค่า) พบว่าสมาชิกส่วนใหญ่รายงานผลวิเคราะห์ dieldrin, *p,p'*-DDE และ  $\gamma$ -HCH อยู่ในเกณฑ์น่าพอใจ โดยมีค่า  $z$ -score  $\leq 2$  ร้อยละ 93.8, 81.2 และ 87.5 ตามลำดับ แต่เมื่อนำค่าความไม่แน่นอนที่สมาชิกรายงานมาร่วมพิจารณาเปรียบเทียบกับค่ากำหนด พบว่าสามารถรายงานผลอยู่ในเกณฑ์น่าพอใจลดลงเป็น ร้อยละ 31.2, 31.2 และ 56.2 ตามลำดับ เมื่อประเมินผลโดยค่า  $E_n$ -score  $\leq 1$  ดังนั้นห้องปฏิบัติการสมาชิกควรมีการทบทวนวิธีการวิเคราะห์และการประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัดให้มีความสมเหตุสมผล เพื่อให้ผลการวิเคราะห์มีความถูกต้องและสอบกลับได้ นอกจากนั้นตัวอย่างทดสอบความชำนาญที่เตรียมในชุดเดียวกันจะมีการศึกษาความคงตัว (stability) และให้ค่าอ้างอิงรับรองเพื่อเตรียมเป็นวัสดุอ้างอิงรับรอง (certified reference material) ต่อไป

### บทนำ

ในปัจจุบันห้องปฏิบัติการทั้งภายในประเทศและต่างประเทศที่ให้บริการตรวจวิเคราะห์หรือสอบเทียบต่างให้ความสำคัญในการนำระบบมาตรฐานสากลมาใช้ดำเนินงานและขอรับรองความสามารถของห้องปฏิบัติการในขอบข่ายที่ให้บริการ ระบบมาตรฐานเหล่านั้นจะทำให้องค์กรมีระบบการจัดการที่ดี ให้บริการผลการวิเคราะห์ที่มีคุณภาพน่าเชื่อถือเป็นที่ยอมรับ โดยห้องปฏิบัติการ

ตรวจวิเคราะห์หรือสอบเทียบทั่วไปใช้ ISO/IEC 17025 : 2005 ส่วนห้องปฏิบัติการทดสอบด้านชั้นอุตสาหกรรมสุขใช้ ISO 15189 : 2007 ซึ่งการเข้าร่วมทดสอบความชำนาญหรือเปรียบเทียบผลระหว่างห้องปฏิบัติการเป็นเครื่องมือสำคัญอย่างหนึ่งที่ใช้ตรวจสอบหรือเฝ้าระวังการบริการให้มีคุณภาพเป็นไปตามมาตรฐานและข้อกำหนดของหน่วยงานที่ให้การรับรองความสามารถห้องปฏิบัติการ

นอกเหนือจากการเลือกใช้อิทธิวิธีวิเคราะห์ที่มีการยืนยันความเหมาะสม (validated method) การเลือกใช้เครื่องมือวัดที่ผ่านการสอบเทียบ (calibrated equipment) และการควบคุมคุณภาพภายใน (internal quality control) เป็นต้น<sup>(1)</sup> การเข้าร่วมทดสอบความชำนาญนั้นสามารถบ่งชี้ความสามารถของห้องปฏิบัติการว่าอยู่ในเกณฑ์ยอมรับเมื่อเปรียบเทียบกับห้องปฏิบัติการอื่นที่เข้าร่วมการทดสอบในรอบเดียวกัน โดยแผนทดสอบความชำนาญอาจใช้ค่ากำหนด (assigned value) ที่มาจากค่าพ้องของสมาชิก (participant's consensus value) หรือค่าอ้างอิง (reference value) ในการประเมินผลซึ่งในกรณีที่เข้าร่วมแผนทดสอบความชำนาญที่ใช้ค่าอ้างอิงในการประเมินผลนั้นจะทำให้เกิดประโยชน์ต่อสมาชิกมากยิ่งขึ้นเนื่องจากสามารถแสดงให้เห็นว่าห้องปฏิบัติการสมาชิกนั้นมีผลการวิเคราะห์ที่มีคุณภาพอยู่ในเกณฑ์ยอมรับและเปรียบเทียบกับค่าอ้างอิงโดยเฉพาะค่าอ้างอิงที่ได้จากวิธีวิเคราะห์ชั้นสูงทางมาตรวิทยา (higher order method) ซึ่งสามารถถ่ายทอดความถูกต้องในการวัดและสอบกลับได้ทางมาตรวิทยาหรือแสดงความเท่าเทียมในการวัดทางมาตรวิทยา (the equivalence of measurement) ผ่านการเข้าร่วมการเปรียบเทียบระหว่างประเทศ “key comparisons” ซึ่งนอกจากจะทำให้เกิดความมั่นใจในความสามารถของห้องปฏิบัติการและลูกค้าที่รับบริการ สร้างความน่าเชื่อถือต่อห้องปฏิบัติการจากหน่วยงานรับรอง (accreditation bodies) และหน่วยงานที่กำกับดูแล (regulators)<sup>(2)</sup> ทั้งนี้ยังส่งผลให้เกิดความเชื่อมั่นในผลการวิเคราะห์ที่จะนำไปใช้เพื่อการค้าระหว่างประเทศอีกด้วย จากความสำคัญดังกล่าวของแผนทดสอบความชำนาญ สำนักคุณภาพและความปลอดภัยอาหาร (สคอ.) กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์เป็นหน่วยงานหนึ่งซึ่งมีพันธกิจในการ

เป็นห้องปฏิบัติการอ้างอิงในการตรวจสอบรับรองคุณภาพและความปลอดภัยอาหาร และส่งเสริมสนับสนุนการพัฒนาความสามารถของห้องปฏิบัติการภายในประเทศ จึงได้จัดทำแผนทดสอบความชำนาญ (Proficiency testing) ในการวิเคราะห์ที่เกี่ยวข้องกับการควบคุมคุณภาพอาหารตามมาตรฐานเพื่อการจำหน่ายในประเทศหรือการส่งออก<sup>(3)</sup> ทั้งนี้เนื้อสัตว์โดยเฉพาะอย่างยิ่งสัตว์ปีกและผลิตภัณฑ์นับว่าเป็นสินค้าส่งออกที่สำคัญชนิดหนึ่งของประเทศไทย ซึ่งการควบคุมคุณภาพของอาหารและผลิตภัณฑ์เหล่านี้ให้ได้ตามมาตรฐานเป็นสิ่งสำคัญอย่างยิ่งที่จะทำให้สินค้าของประเทศเป็นที่ยอมรับในระดับสากล และในด้านผู้ผลิตได้มีการพัฒนาห้องปฏิบัติการเพื่อตรวจสอบคุณภาพสินค้าของตนเอง รวมทั้งการตรวจวิเคราะห์สารเคมีกำจัดศัตรูพืชออร์กาโนคลอรีนตกค้างในไขมันเป็นรายการวิเคราะห์หนึ่งที่ต้องตรวจสอบตามมาตรฐานที่กำหนดโดยลูกค้าหรือมาตรฐานสารตกค้างสำหรับสินค้าปศุสัตว์ตามประกาศกรมปศุสัตว์ นอกจากนั้นห้องปฏิบัติการของ สคอ. ได้มีประสบการณ์การเข้าร่วมโครงการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ทางมาตรวิทยาเคมีระดับภูมิภาคเอเชียและแปซิฟิก (APMP, The Asia Pacific Metrology Programme) ที่เป็นโครงการนำร่องชื่อ APMP.QM-pilot study P4-Determination of *p,p'*-DDE in fish oil และมีผลการประเมินเป็นที่ยอมรับเมื่อเทียบกับค่าอ้างอิง<sup>(4)</sup> ดังนั้น สคอ. จึงเห็นว่าการจัดทำแผนการทดสอบความชำนาญการวิเคราะห์สารเคมีกำจัดศัตรูพืชออร์กาโนคลอรีนในไขมันจะเป็นประโยชน์ในการสนับสนุนการพัฒนาความสามารถของห้องปฏิบัติการภายในประเทศสนองตอบต่อความต้องการของห้องปฏิบัติการ และสามารถช่วยลดค่าใช้จ่ายในการเข้าร่วมทดสอบความชำนาญกับต่างประเทศได้ ในปี พ.ศ. 2551

จึงเริ่มโครงการนำร่องแผนทดสอบความชำนาญการวิเคราะห์สารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชออร์กาโนคลอรีนในไขมัน เพื่อศึกษาความพร้อมของขั้นตอนต่าง ๆ ได้แก่ การเตรียมตัวอย่าง การวิเคราะห์ การจัดส่งและประเมินผล ตลอดกระบวนการเพื่อทราบปัญหาและแก้ไข หลังจากนั้นจึงดำเนินการอย่างเต็มรูปแบบในปี พ.ศ. 2552 ระหว่างเดือนกันยายน ถึงตุลาคม 2552 เพื่อสนับสนุนการพัฒนาคุณภาพห้องปฏิบัติการและถ่ายทอดมาตรฐานการวัดจากค่าอ้างอิงของตัวอย่างทดสอบที่ได้จากวิธีวิเคราะห์ชั้นสูงทางมาตรวิทยาให้แก่ห้องปฏิบัติการสมาชิก

## วัสดุและวิธีการ

### สารเคมีและสารมาตรฐาน

สารเคมี: n-hexane PG grade, acetonitrile PG grade, aluminium oxide 90 active (AR), alumina column ที่บรรจุ deactivated aluminium oxide 20% เตรียมโดยการเติมน้ำกลั่น 2 มิลลิลิตร เขย่ารวมกับ aluminium oxide 10 กรัม แล้วเทใน glass column ที่อุดปลายด้วยสำลี แล้วเททับผิวหน้าด้วย sodium sulfate anhydrous สูงประมาณ 1 เซนติเมตร, sodium chloride และ sodium sulfate anhydrous (AR), granular ขนาด 12 - 60 mesh (เผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส นาน 4 ชั่วโมง)

สารมาตรฐาน : dieldrin (purity 99.0% ผลิตภัณฑ์ของ Chemservice) *p,p'*-DDE (purity 99.8% ผลิตภัณฑ์ของ IPO),  $\gamma$ -HCH (purity 99.9% ผลิตภัณฑ์ของ NIST) และสาร isotope:  $^{13}\text{C}_{12}$  - *p,p'*-DDE (purity 99.0% ผลิตภัณฑ์ของ CIL) และ  $\gamma$ -HCH -  $^{13}\text{C}_{12}$  (purity 96.5% ผลิตภัณฑ์ของ Dr. Ehrenstorfer) และวัสดุอ้างอิงรับรอง (certified reference material,

CRM); BCR 430 organochlorine pesticides in pork fat และ BCR 598 organochlorine pesticides in cod liver oil

### เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องชั่ง (Sartorius) 3 ตำแหน่ง และ 5 ตำแหน่ง, micropipette ชนิด positive displacement, เครื่องระเหยสุญญากาศ (BÜCHI), shaker, certified volumetric flask, certified measuring pipette, separatory funnel, flask, glass column (10 mm id  $\times$  500 mm), GC- $\mu$ ECD; Agilent Technology 6890 N โดยใช้ analytical column: DB-5, 30 m  $\times$  0.32 mm i.d., 0.25  $\mu\text{m}$  และ RTX<sup>®</sup>-CL pesticides, 30 m  $\times$  0.32 mm i.d., 0.50  $\mu\text{m}$  ตามลำดับ และ GC-MSD; Agilent Technology 6890 N-5973 inert โดยใช้ analytical column: DB-35 ms, 30 m  $\times$  0.32 mm i.d., 0.25  $\mu\text{m}$

### การเตรียมตัวอย่าง

ไขมันที่หาลอมจากเนื้อเยื่อไขมันไก่ที่ตรวจไม่พบสารเคมีกำจัดศัตรูพืชตกค้างน้ำหนักประมาณ 2 กิโลกรัม ผสมให้เป็นเนื้อเดียวกันด้วย magnetic stirrer นำมาแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ส่วนละ 1 กิโลกรัม ส่วนที่หนึ่งใช้เป็นตัวอย่าง blank และส่วนที่สองใช้เป็นตัวอย่าง spiked โดยนำมาเติมสารมาตรฐาน  $\gamma$ -HCH ที่ระดับความเข้มข้น 25 ไมโครกรัมต่อกิโลกรัม เติม dieldrin และ *p,p'*-DDE ที่ระดับความเข้มข้น 100 ไมโครกรัมต่อกิโลกรัม แล้วผสมให้เป็นเนื้อเดียวกันด้วย magnetic stirrer นาน 2 ชั่วโมง ในอ่างน้ำร้อนควบคุมอุณหภูมิที่ 40 องศาเซลเซียส แบ่งบรรจุใส่ขวดแก้วสีชาปิดด้วยฝาพลาสติก (teflon-lined cap) ขวดละประมาณ 6 กรัม ติดฉลากรหัสตัวอย่าง BF-xxx สำหรับ

ตัวอย่าง blank และ AF-xxx สำหรับตัวอย่าง spiked และเก็บรักษาขวดตัวอย่างทั้งหมดที่อุณหภูมิ 2 - 8 องศาเซลเซียส ตลอดเวลา ก่อนส่ง

## วิธีวิเคราะห์

### 1. วิธี modified AOAC official method 970.52

#### การสกัดและการทำให้บริสุทธิ์

ชั่งตัวอย่างน้ำมัน 2 กรัม ลงใน separatory funnel ละลายด้วย n-hexane 13 มิลลิลิตร และสกัดด้วย acetronitrile ที่อิ่มตัวด้วย hexane 30 มิลลิลิตร ตั้งไว้ให้แยกชั้น จากนั้นแยกส่วนที่ละลายในชั้น acetronitrile (สกัดซ้ำ 3 ครั้ง) มาทำ liquid-liquid partition ด้วยการเติม n-hexane 100 มิลลิลิตร ตามด้วยน้ำกลั่น 500 มิลลิลิตร และเติมสารละลายเกลืออิ่มตัว 40 มิลลิลิตร เพื่อลดการเกิด emulsion หลังจากเขย่าอย่างแรง 2 นาที ตั้งทิ้งไว้ให้แยกชั้น นำชั้นน้ำไป partition ซ้ำอีกครั้ง โดยการเติม n-hexane 50 มิลลิลิตร เก็บชั้น n-hexane รวมกัน ล้างด้วยน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร จำนวน 2 ครั้ง แล้วกรองผ่าน sodium sulfate anhydrous นำไประเหยเพื่อลดปริมาตรและปรับปริมาตรเป็น 10 มิลลิลิตร ด้วย n-hexane แล้วนำไปทำให้บริสุทธิ์ โดยเริ่มจากการเติม n-hexane 1 มิลลิลิตร ลงใน alumina column ตามด้วยการเติมสารสกัด 5 มิลลิลิตร แล้วชะด้วย n-hexane 100 มิลลิลิตร เก็บใน round bottom flask ระเหยลดปริมาตรและปรับปริมาตรสุดท้ายเป็น 5 มิลลิลิตร ด้วย n-hexane จะได้สารสกัดตัวอย่างความเข้มข้น 0.4 กรัมต่อมิลลิลิตร เพื่อนำไปวิเคราะห์ชนิดและปริมาณด้วยเครื่องมือต่อไป

### การตรวจวัดชนิดและปริมาณสารด้วยเครื่อง GC- $\mu$ ECD

การตรวจชนิดและปริมาณสารป้องกันกำจัดศัตรูพืชกลุ่มออร์กาโนคลอรีน 18 ชนิด ด้วยเครื่องมือที่กำหนดสภาวะ ดังนี้

Inlet : spitless mode for 0.8 min at 250°C, oven : initial temperature 70°C hold 1 min, ramp 30°C/min to 210°C, ramp 2°C/min to final 250°C and post-run 2 min at 260°C, analytical column : DB-5, 30 m  $\times$  0.32 mm i.d., 0.25  $\mu$ m และ RTX<sup>®</sup>-CL pesticides, 30 m  $\times$  0.32 mm i.d., 0.5  $\mu$ m with constant flow at 1.5 mL/min, detector :  $\mu$ ECD with nitrogen make up 60 mL/min

### 2. วิธี Isotope Dilution Mass Spectrometry (IDMS)

เมื่อทราบความเข้มข้นเบื้องต้นของ *p,p'*-DDE และ  $\gamma$ -HCH ในตัวอย่างทดสอบจากการวิเคราะห์ด้วยวิธี modified AOAC official method 970.52 แล้ว เตรียมตัวอย่าง sample blend และ calibration blend โดยชั่ง spiked sample 1.0 กรัม โดยใช้เครื่องชั่งละเอียด 5 ตำแหน่ง แล้วนำมาเติมสาร isotope ได้แก่  $^{13}\text{C}_{12}$ -*p,p'*-DDE และ  $^{13}\text{C}_{12}$ - $\gamma$ -HCH ในปริมาณที่เท่ากันกับปริมาณ *p,p'*-DDE และ  $\gamma$ -HCH ที่ตรวจพบซึ่งจะเรียกว่าสารผสมนี้ว่า sample blend จากนั้นเตรียม calibration blend โดยผสมสารมาตรฐาน *p,p'*-DDE,  $\gamma$ -HCH,  $^{13}\text{C}_{12}$ -*p,p'*-DDE และ  $^{13}\text{C}_{12}$ - $\gamma$ -HCH ลงใน blank sample 1.0 กรัม ในปริมาณที่เท่ากันกับปริมาณ *p,p'*-DDE และ  $\gamma$ -HCH ที่ตรวจพบ ทั้งนี้ในการเตรียมสารมาตรฐาน, sample blend และ calibration blend เตรียมแบบ gravimetric preparation และวิเคราะห์โดยวิธี IDMS<sup>(4)</sup>



### การทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกัน (Homo geneity test)

ทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกัน โดยสุ่มตัวอย่างชนิดละ 10 ขวด แบบ random sampling แล้ววิเคราะห์ ขวดละ 2 ซ้ำ วิเคราะห์สารเคมีกำจัดศัตรูพืชกลุ่มออร์กาโนคลอรีนด้วยวิธี modified AOAC official method 970.52 ตรวจวิเคราะห์ ชนิดและปริมาณด้วยเครื่องมือ GC- $\mu$ ECD นำค่าที่ได้มาคำนวณค่าทางสถิติโดยใช้ one way ANOVA

### การกำหนดค่า assigned value และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเป้าหมาย

ค่า assigned value ของปริมาณ dieldrin คือ ค่าอ้างอิงที่ได้จากค่าเฉลี่ยของปริมาณที่ตรวจพบ จำนวน 20 ซ้ำในการทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกัน ด้วยวิธี modified AOAC official method 970.52 ตรวจวิเคราะห์ชนิดและปริมาณด้วย GC- $\mu$ ECD และคำนวณผลด้วยเทคนิค external standard-one point calibration ส่วนค่า assigned value ของปริมาณ *p,p'*-DDE และ  $\gamma$ -HCH คือ ค่าอ้างอิงรับรอง (certified reference value) ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยวิธี IDMS และคำนวณผลด้วยเทคนิค exact signal matching<sup>(5)</sup> ในการวิเคราะห์เพื่อแสดงการสอบกลับได้ของค่า assigned value ได้วิเคราะห์วัสดุอ้างอิงรับรอง BCR 430 และ BCR 598 ควบคู่ไปด้วย และใช้วิธีการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์กับค่าอ้างอิงรับรองของ European Reference Material ในการประเมิน<sup>(6)</sup> โดยถ้าผลต่างของผลการวิเคราะห์กับค่าอ้างอิงรับรอง น้อยกว่าหรือเท่ากับค่า combined uncertainty ของผลการวิเคราะห์กับค่าอ้างอิงรับรอง แสดงว่าผลการวิเคราะห์ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญกับค่าอ้างอิงรับรอง

ค่าความไม่แน่นอนของการวัด ของผลการวิเคราะห์ค่าอ้างอิงของตัวอย่างและผลการวิเคราะห์ วัสดุอ้างอิงรับรอง จากทั้ง 2 วิธี ใช้วิธีการประมาณค่าความไม่แน่นอนโดยอ้างอิงจาก EURACHEM/CITAC Guide CG4<sup>(7)</sup>

ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเป้าหมาย (target standard deviation,  $\sigma$ ) จะนำไปใช้ในการประเมินผลการวิเคราะห์ที่ห้องปฏิบัติการสมาชิกรายงานเมื่อใช้ค่า z-score

สำหรับแผนทดสอบความชำนาญฯ นี้ได้เลือกใช้ค่า  $\sigma$  ที่คำนวณจาก Horwitz's equation ดังนี้ สำหรับความเข้มข้นน้อยกว่า 120 ไมโครกรัมต่อกิโลกรัม (<120  $\mu\text{g/kg}$ )

$$\sigma = \frac{0.22 c}{mr}$$

โดย  $c$  คือ ค่า assigned value แสดงในรูป dimensionless mass ratio เช่น ความเข้มข้น 1 ไมโครกรัมต่อกิโลกรัม เท่ากับ  $1 \times 10^{-9}$  เป็นต้น

$mr$  คือ dimensionless mass ratio เช่น ไมโครกรัมต่อกิโลกรัมเท่ากับ  $10^{-9}$  เป็นต้น

### การส่งตัวอย่างทดสอบให้ห้องปฏิบัติการ (Sample distribution)

ได้ส่งหนังสือเชิญและรายละเอียดของแผนการทดสอบความชำนาญให้ห้องปฏิบัติการทั้งภาครัฐและเอกชน ให้ทราบกำหนดการและแจ้งความจำนงค์สมัครเข้าร่วมทดสอบความชำนาญ จากนั้นจัดส่งตัวอย่างและเอกสารที่เกี่ยวข้อง ทางไปรษณีย์ด่วนพิเศษ (EMS) ตามระยะเวลาที่กำหนด

## ผลการวิเคราะห์จากห้องปฏิบัติการสมาชิก (Results of participants)

ห้องปฏิบัติการที่ตอบผลกลับภายในเวลาที่กำหนดเท่านั้นจึงจะได้รับการประเมินผล โดยสมาชิกจะต้องรายงานผลการวิเคราะห์ในหน่วยไมโครกรัมต่อกิโลกรัม ด้วยทศนิยม 1 ตำแหน่ง และรายงานค่าความไม่แน่นอนของผลการวิเคราะห์ นอกจากนี้สมาชิกจะได้แบบสอบถามเกี่ยวกับวิธีวิเคราะห์ที่ใช้ การได้รับการรับรองตามมาตรฐาน ISO/IEC 17025 : 2005 เทคนิคการคำนวณผลเครื่องมือที่ใช้และขั้นตอนการตรวจวัดโดยสังเขป รวมทั้งข้อเสนอแนะจากสมาชิก

### การประเมินความสามารถของห้องปฏิบัติการ

วิเคราะห์เปรียบเทียบผลระหว่างห้องปฏิบัติการด้วยวิธีทางสถิติ (Statistical evaluation of results) ซึ่งอ้างอิงจาก ISO 13528: 2005<sup>(8)</sup>

#### 1. ค่า z-score

พิจารณาจากค่าความแตกต่างของค่าที่รายงานและค่า assigned value ที่เป็นสัดส่วนกับค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเป้าหมาย ( $\sigma$ ) โดยมีรายละเอียดดังนี้

ค่า z -score ของห้องปฏิบัติการสมาชิก คำนวณจาก

$$z = \frac{x - \chi}{\sigma} \quad \begin{array}{l} x = \text{ค่าที่ห้องปฏิบัติการรายงาน} \\ \chi = \text{ค่า assigned value} \end{array}$$

#### เกณฑ์ การตัดสิน

- $|z| \leq 2$  คือ ผลการวิเคราะห์อยู่ในเกณฑ์น่าพอใจ (satisfactory)
- $2 < |z| \leq 3$  คือ ผลการวิเคราะห์อยู่ในเกณฑ์น่าสงสัย (questionable)
- $|z| > 3$  คือ ผลการวิเคราะห์อยู่ในเกณฑ์ไม่น่าพอใจ (unsatisfactory)

#### 2. ค่า $E_n$ -score

พิจารณาจากค่าความแตกต่างของค่าที่รายงานและค่า assigned value ที่เป็นสัดส่วนกับผลรวมของค่าความไม่แน่นอนขยายของค่าที่รายงานและค่าอ้างอิง มีรายละเอียดดังนี้

ค่า  $E_n$ -score ของห้องปฏิบัติการสมาชิก คำนวณจาก

$$E_n = \frac{x - \chi}{\sqrt{U_x^2 + U_\chi^2}} \quad \begin{array}{l} x = \text{ค่าที่ห้องปฏิบัติการ} \\ \text{รายงาน} \\ \chi = \text{ค่าอ้างอิง} \\ U = \text{ค่าความไม่แน่นอน} \\ \text{ขยาย} \end{array}$$

#### เกณฑ์การตัดสิน

- $|E_n| \leq 1$  คือ ผลการวิเคราะห์อยู่ในเกณฑ์น่าพอใจ (satisfactory)
- $|E_n| > 1$  คือ ผลการวิเคราะห์อยู่ในเกณฑ์ไม่น่าพอใจ (unsatisfactory)

#### ผล

การประเมินความสามารถห้องปฏิบัติการวิเคราะห์สารเคมีกำจัดศัตรูพืชกลุ่มออร์กาโนคลอรีนในไขมันสัตว์ ในปี พ.ศ. 2552 มีรายละเอียดดังนี้

#### ตัวอย่างทดสอบ (PT sample)

ตัวอย่างไขมันที่เติมสารมาตรฐาน dieldrin, *p,p'*-DDE และ  $\gamma$ -HCH ความเข้มข้น 100, 100 และ 25 ไมโครกรัมต่อกิโลกรัม ตามลำดับ มีผลการทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneity test) โดยวิธี modified AOAC official method 970.52 และคำนวณผลด้วยเทคนิค external standard-one point calibration พบปริมาณ (ค่าเฉลี่ย  $\pm$  SD) dieldrin, *p,p'*-DDE และ  $\gamma$ -HCH เท่ากับ  $100.1 \pm 1.69$ ,  $81.6 \pm 4.28$  และ

28.2 ± 0.99 ไมโครกรัมต่อกิโลกรัม ตามลำดับ และเมื่อนำค่าที่ได้มาคำนวณค่าทางสถิติโดยใช้ one way ANOVA พบว่าตัวอย่างมีความเป็นเนื้อเดียวกัน

โดยค่า p value ของปริมาณสารทุกชนิด มากกว่า 0.05 ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% (ตารางที่ 1)

ตารางที่ 1 ปริมาณสาร dieldrin, *p,p'*-DDE และ  $\gamma$ -HCH ที่เติม ปริมาณที่พบ และผลการทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกันของตัวอย่างทดสอบ (PT sample)

| Analyte          | Fortified value<br>( $\mu\text{g/kg}$ ) | Analytical value <sup>a</sup> ± SD<br>( $\mu\text{g/kg}$ ) | P value <sup>b</sup> |
|------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------|
| dieldrin         | 100                                     | 100.1 ± 1.69                                               | 0.74                 |
| <i>p,p'</i> -DDE | 100                                     | 81.6 ± 4.28                                                | 0.40                 |
| $\gamma$ -HCH    | 25                                      | 28.2 ± 0.99                                                | 0.18                 |

<sup>a</sup> ค่าจากการวิเคราะห์ตัวอย่าง โดยวิธี modified AOAC official method 970.52

<sup>b</sup> ค่าจากการวิเคราะห์ทางสถิติ โดย one way ANOVA เพื่อทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกัน

การกำหนดค่า **assigned value** และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเป้าหมาย

ค่า assigned value ของ dieldrin ใช้ค่าอ้างอิงจากการทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกันเท่ากับ 100.1 ไมโครกรัมต่อกิโลกรัม และมีค่า  $\sigma$  เท่ากับ 22.0 ไมโครกรัมต่อกิโลกรัม ส่วน *p,p'*-DDE และ  $\gamma$ -HCH ใช้ค่าอ้างอิงรับรองที่ได้จากการวิเคราะห์ ด้วยวิธี IDMS และคำนวณผลด้วยเทคนิค exact signal matching เท่ากับ 95.2 และ 26.2 ไมโครกรัมต่อกิโลกรัม และมีค่า  $\sigma$  เท่ากับ 20.9

และ 5.8 ไมโครกรัมต่อกิโลกรัม ตามลำดับ (ตารางที่ 2) เพื่อเป็นการประกันคุณภาพในการวิเคราะห์เพื่อกำหนดค่า assigned value ดังกล่าวได้ทำการวิเคราะห์วัสดุอ้างอิงรับรอง (BCR 430 และ BCR 598) ควบคู่ไปด้วย เมื่อประเมินโดยใช้ผลต่างของผลการวิเคราะห์กับค่าอ้างอิงรับรอง เปรียบเทียบกับค่า combined uncertainty ของผลการวิเคราะห์กับค่าอ้างอิงรับรอง พบว่า ผลการวิเคราะห์ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญกับค่าอ้างอิงรับรอง (ตารางที่ 3)

ตารางที่ 2 ค่า assigned value และค่า target standard deviation ( $\sigma$ )

| PT sample   | Dieldrin<br>( $\mu\text{g/kg}$ ) |          | <i>p,p'</i> -DDE<br>( $\mu\text{g/kg}$ ) |          | $\gamma$ -HCH<br>( $\mu\text{g/kg}$ ) |          |
|-------------|----------------------------------|----------|------------------------------------------|----------|---------------------------------------|----------|
|             | Assigned value                   | $\sigma$ | Assigned value                           | $\sigma$ | Assigned value                        | $\sigma$ |
| Chicken fat | 100.1 <sup>a</sup>               | 22.0     | 95.2 <sup>b</sup>                        | 20.9     | 26.2 <sup>b</sup>                     | 5.8      |

<sup>a</sup> จากค่าอ้างอิง โดยวิธี modified AOAC official method 970.52 <sup>b</sup> จากค่าอ้างอิง โดยวิธี IDMS

ตารางที่ 3 ผลการวิเคราะห์หีสตูดอ้างอิงรับรอง BCR 430 และ BCR 598

| Analyte                       | Reference value $\pm U$<br>( $\mu\text{g/kg}$ ) | Analytical value $\pm U$<br>( $\mu\text{g/kg}$ ) |
|-------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Dieldrin <sup>a</sup>         | 124 $\pm$ 11                                    | 121.2 $\pm$ 14.2                                 |
| <i>p,p'</i> -DDE <sup>b</sup> | 610 $\pm$ 40                                    | 634.5 $\pm$ 58.3                                 |
| $\gamma$ -HCH <sup>b</sup>    | 23 $\pm$ 4                                      | 22.6 $\pm$ 3.0                                   |

<sup>a</sup> วิเคราะห์หีสตูดอ้างอิง BCR 430 โดยวิธี modified AOAC official method 970.52<sup>b</sup> วิเคราะห์หีสตูดอ้างอิง BCR 598 โดยวิธี IDMS**การประเมินความสามารถของห้องปฏิบัติการ**

เมื่อใช้ค่า  $z$ -score ในการประเมินความสามารถในการวิเคราะห์ปริมาณสาร dieldrin, *p,p'*-DDE และ  $\gamma$ -HCH ของห้องปฏิบัติการสมาชิกโดยพิจารณาจากค่าที่รายงาน พบว่า ผลการวิเคราะห์ dieldrin และ  $\gamma$ -HCH ของห้องปฏิบัติการสมาชิกอยู่ในเกณฑ์น่าพอใจ ร้อยละ 93.8 และ 87.5 โดยมีห้องปฏิบัติการบางแห่งอยู่ในเกณฑ์ไม่น่าพอใจเนื่องจากรายงานว่าตรวจไม่พบสารทั้ง 2 ชนิด ส่วนผลการวิเคราะห์ *p,p'*-DDE ของห้องปฏิบัติการสมาชิกอยู่ในเกณฑ์น่าพอใจ ร้อยละ 81.2 และอยู่ในเกณฑ์น่าสงสัย ร้อยละ 18.8 ของจำนวนค่าที่รายงาน (ตารางที่ 4) การกระจายตัวของค่า  $z$ -score (ภาพที่ 1-3)

เมื่อใช้ค่า  $E_n$ -score ในการประเมินความสามารถในการวิเคราะห์ปริมาณสาร dieldrin, *p,p'*-DDE และ  $\gamma$ -HCH โดยพิจารณาจากปริมาณและค่าความไม่แน่นอนที่สมาชิกรายงาน มาเปรียบเทียบกับค่ากำหนดและค่าความไม่แน่นอนของค่าอ้างอิง พบว่า ผลการวิเคราะห์ dieldrin, *p,p'*-DDE และ  $\gamma$ -HCH ของห้องปฏิบัติการสมาชิกอยู่ในเกณฑ์น่าพอใจของจำนวนค่าที่รายงาน ร้อยละ 31.2, 31.2 และ 56.2 ตามลำดับ (ตารางที่ 5) และการกระจายตัวของค่า  $E_n$ -score (ภาพที่ 1-3)

**การถ่ายทอดมาตรฐานการวัดให้ห้องปฏิบัติการสมาชิกผ่านค่าอ้างอิง (Reference value)**

เนื่องจากตัวอย่างทดสอบมีค่าอ้างอิงของปริมาณสาร dieldrin, *p,p'*-DDE และ  $\gamma$ -HCH

ตารางที่ 4 ร้อยละของผลการวิเคราะห์จำแนกตาม ค่า  $z$ -score ที่คำนวณได้

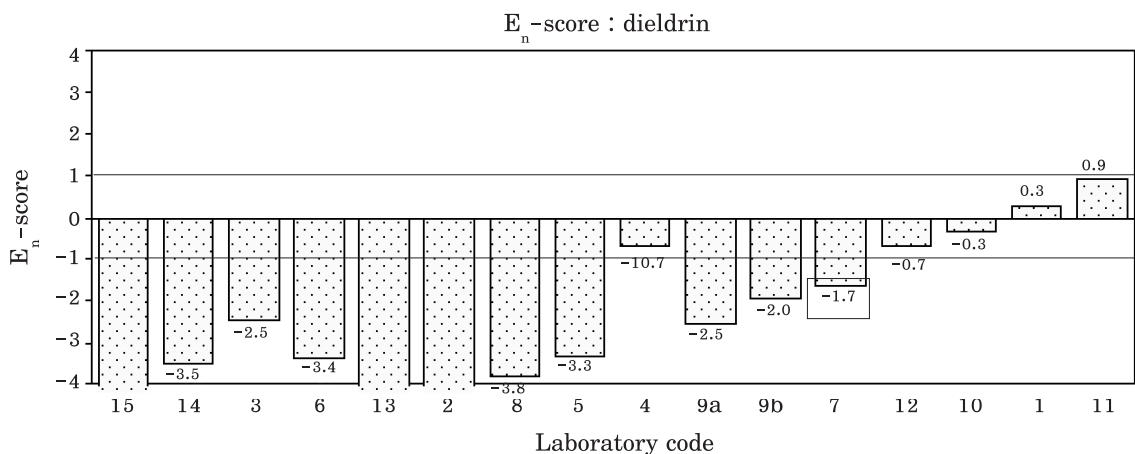
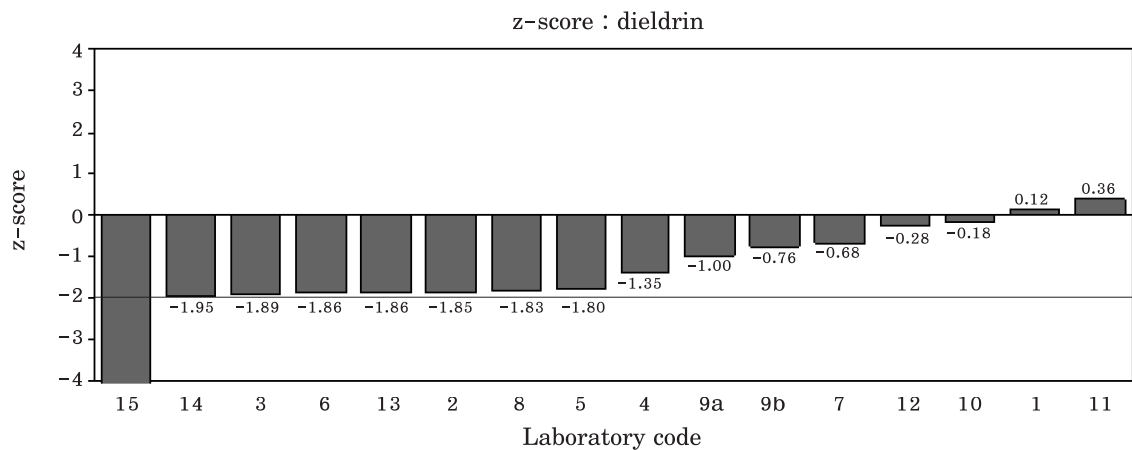
| Analyte          | จำนวนห้องปฏิบัติการสมาชิก<br>(จำนวนค่าที่รายงาน) | ผลการประเมินความสามารถของสมาชิก |                             |                           |
|------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|---------------------------|
|                  |                                                  | เกณฑ์น่าพอใจ<br>(ร้อยละ)        | เกณฑ์ไม่น่าพอใจ<br>(ร้อยละ) | เกณฑ์น่าสงสัย<br>(ร้อยละ) |
| Dieldrin         | 15(16)                                           | 93.8                            | -                           | 6.2 <sup>a</sup>          |
| <i>p,p'</i> -DDE | 15(16)                                           | 81.2                            | 18.8                        | -                         |
| $\gamma$ -HCH    | 15(16)                                           | 87.5                            | -                           | 12.5 <sup>b</sup>         |

<sup>a</sup> มีห้องปฏิบัติการ 1 แห่ง รายงานตรวจไม่พบ (not detected) <sup>b</sup> มีห้องปฏิบัติการ 2 แห่ง รายงานตรวจไม่พบ (not detected)

ตารางที่ 5 ร้อยละของผลการวิเคราะห์จำแนกตาม ค่า  $E_n$ -score ที่คำนวณได้

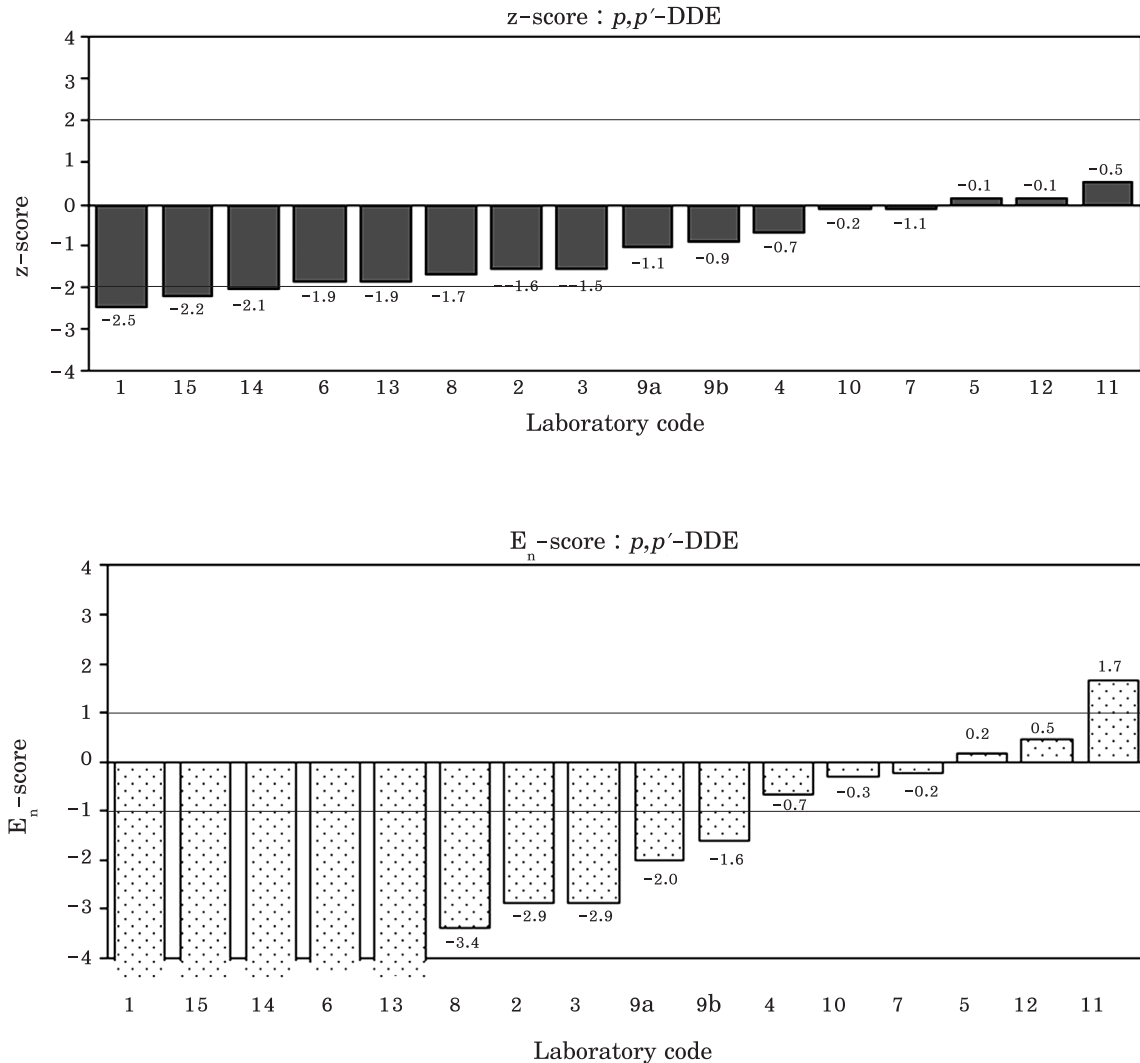
| Analyte          | จำนวนห้องปฏิบัติการสมาชิก<br>(จำนวนค่าที่รายงาน) | ผลการประเมินความสามารถของสมาชิก |                             |
|------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
|                  |                                                  | เกณฑ์น่าพอใจ<br>(ร้อยละ)        | เกณฑ์ไม่น่าพอใจ<br>(ร้อยละ) |
| Dieldrin         | 15(16)                                           | 31.2                            | 68.8 <sup>a</sup>           |
| <i>p,p'</i> -DDE | 15(16)                                           | 31.2                            | 68.8                        |
| $\gamma$ -HCH    | 15(16)                                           | 56.2                            | 43.8 <sup>b</sup>           |

<sup>a</sup> มีห้องปฏิบัติการ 1 แห่ง รายงานตรวจไม่พบ (not detected) <sup>b</sup> มีห้องปฏิบัติการ 2 แห่ง รายงานตรวจไม่พบ (not detected)



ภาพที่ 1 การประเมินความสามารถห้องปฏิบัติการสมาชิกในการวิเคราะห์สาร dieldrin ในไขมันไก่ โดยวิธีทางสถิติ A) z-score เกณฑ์ยอมรับ  $|z| \leq 2$  และ B)  $E_n$ -score เกณฑ์ยอมรับ  $|E_n| \leq 1$



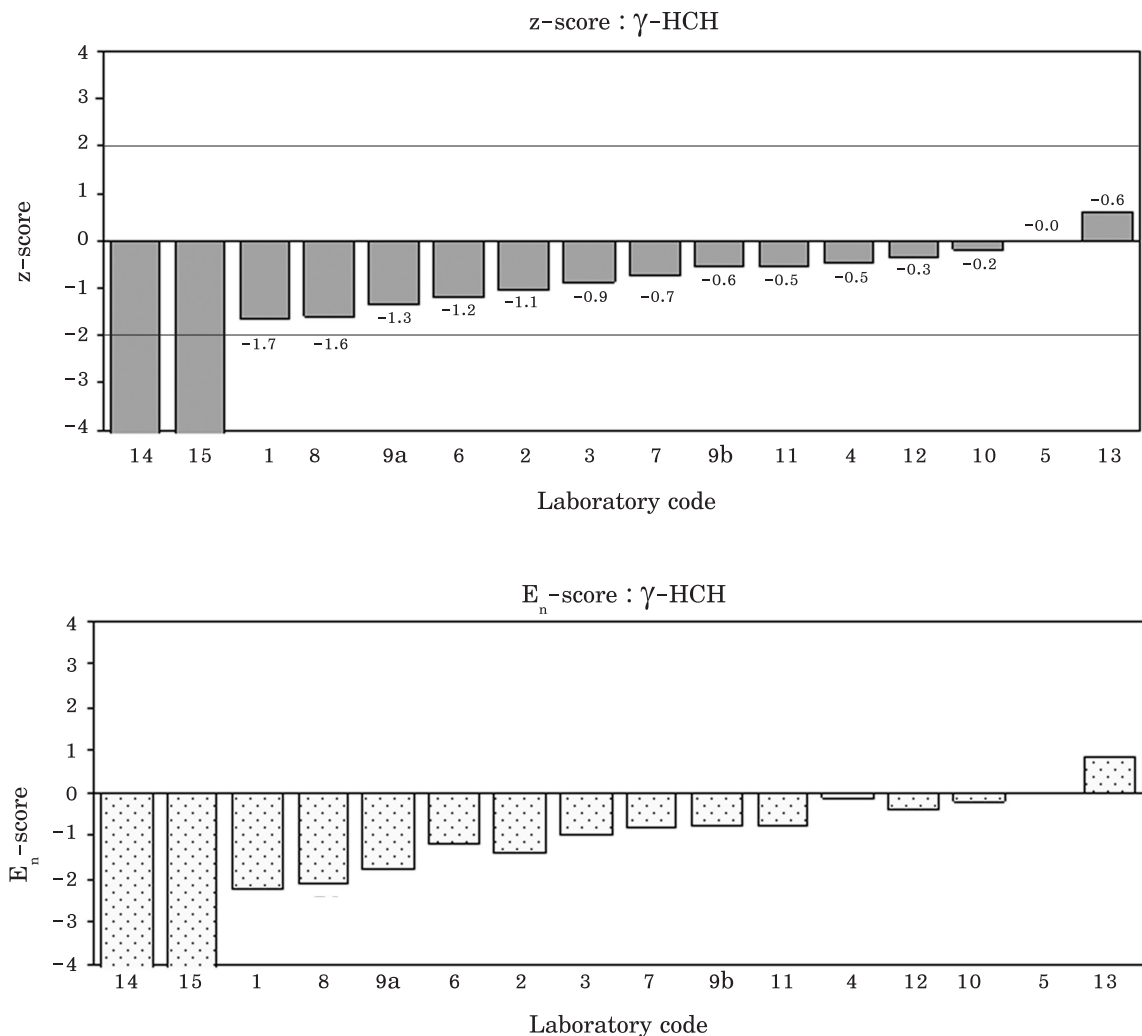


ภาพที่ 2 การประเมินความสามารถห้องปฏิบัติการสมาชิกในการวิเคราะห์สาร  $p,p'$ -DDE ในไขมันไก่ โดยวิธีทางสถิติ A) z-score เกณฑ์ยอมรับ  $|z| \leq 2$  และ B)  $E_n$ -score เกณฑ์ยอมรับ  $|E_n| \leq 1$

และค่าความไม่แน่นอนที่สามารถแสดงการสอบกลับได้ของการวัด (metrological traceability) โดยเฉพาะอย่างยิ่งค่าอ้างอิงของ  $p,p'$ -DDE และ  $\gamma$ -HCH ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยวิธีชั้นสูงทางมาตรวิทยา (higher order method) โดยวิธี Isotope Dilution Mass spectrometry (IDMS) ซึ่งให้ผลการวิเคราะห์ที่มีความแม่นยำและความเที่ยงสูง มีค่าความไม่แน่นอนของการวัดที่น้อย

กว่าวิธีวิเคราะห์ทั่วไป ดังนั้นการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ที่รายงานจากห้องปฏิบัติการสมาชิกกับค่าอ้างอิงที่กำหนดเป็น ค่า assigned value นอกจากจะแสดงให้เห็นถึงคุณภาพของผลการวิเคราะห์ที่มีความถูกต้องแล้วยังแสดงให้เห็นถึงการสอบกลับได้ของค่าที่ห้องปฏิบัติการสมาชิกรายงานผ่านค่าอ้างอิงไปยังวัสดุอ้างอิงรับรองที่ใช้ในการวิเคราะห์เพื่อการให้ค่าอ้างอิงดังกล่าว และเป็นประโยชน์ใน

การตรวจสอบ trueness และความเที่ยงของวิธี โดยในภาพที่ 4-6 จะแสดงให้เห็นการกระจายตัว  
ที่นำไปใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่างทดสอบอีกด้วย ของค่าที่สมาชิกรายงานเปรียบเทียบกับค่าอ้างอิง

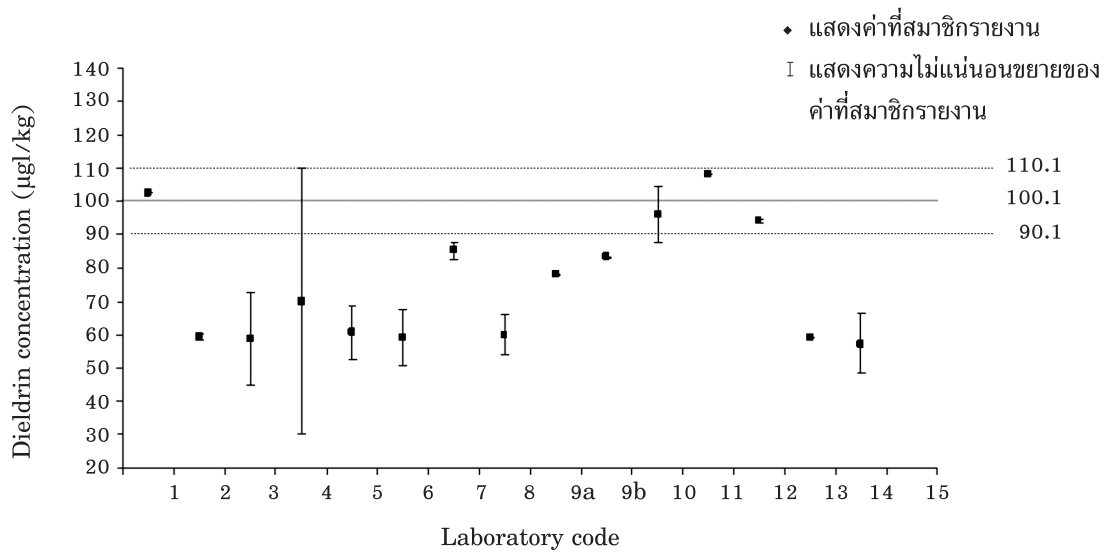


ภาพที่ 3 การประเมินความสามารถห้องปฏิบัติการสมาชิกในการวิเคราะห์สาร  $\gamma$ -HCH ในไขมันไก่ โดยวิธีทางสถิติ A) z-score เกณฑ์ยอมรับ  $|z| \leq 2$  และ B)  $E_n$ -score เกณฑ์ยอมรับ  $|E_n| \leq 1$

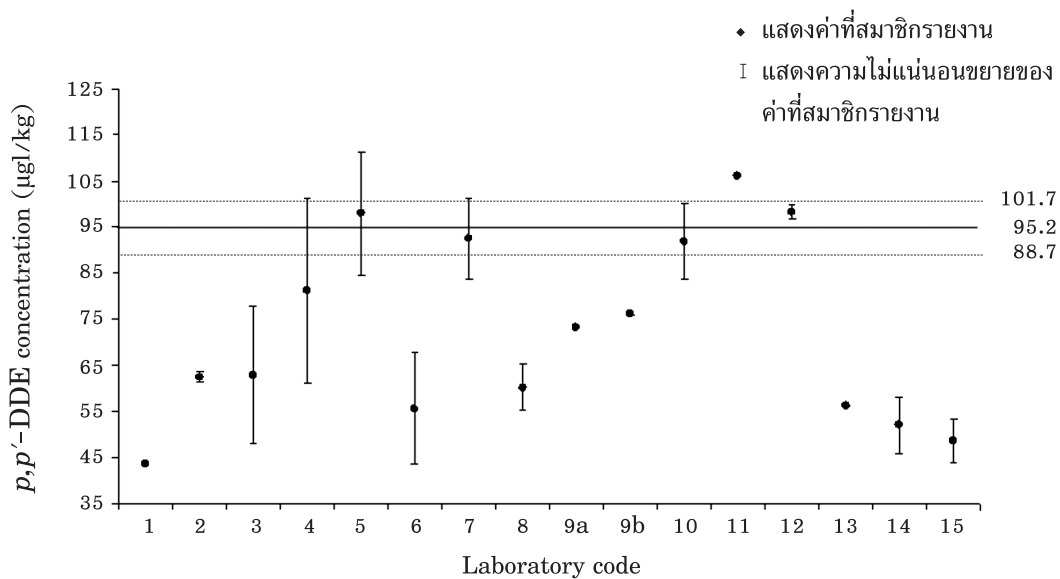
#### การประเมินความสามารถในการวิเคราะห์ของ ห้องปฏิบัติการสมาชิก

ห้องปฏิบัติการที่สมัครเข้าร่วมทดสอบ  
ความชำนาญในปี 2552 มีจำนวน 15 แห่ง เป็น  
ห้องปฏิบัติการภาครัฐ 1 แห่งและภาคเอกชน  
14 แห่ง และได้ส่งตัวอย่างและเอกสารที่เกี่ยวข้อง

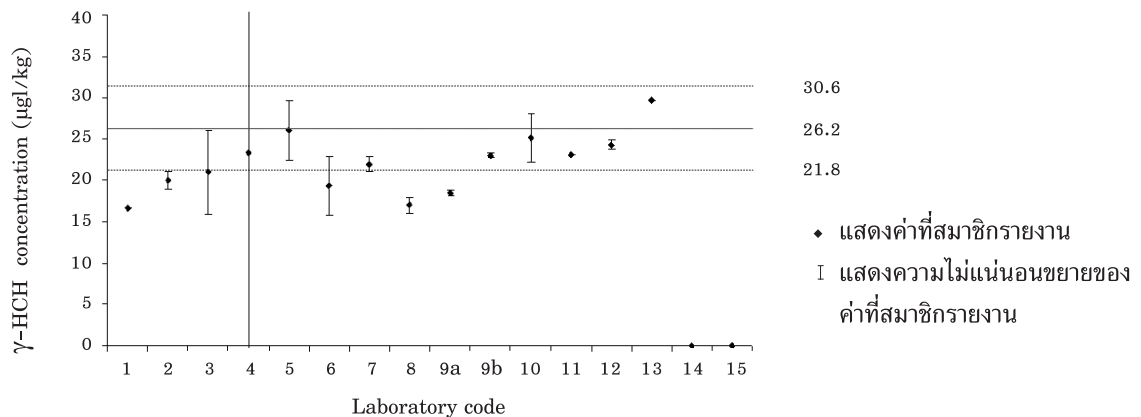
เมื่อวันที่ 8 กันยายน 2552 กำหนดส่งผลกลับภายใน  
วันที่ 6 ตุลาคม 2552 (เป็นเวลารวม 4 สัปดาห์) ซึ่ง  
ห้องปฏิบัติการทุกแห่งตอบผลภายในเวลาที่กำหนด  
และมีห้องปฏิบัติการ 1 แห่ง รายงานผล 2 ค่า  
จึงทำให้จำนวนผลที่รายงาน มีทั้งหมด 16 ค่า



ภาพที่ 4 การเปรียบเทียบค่าที่สมาชิกรายงานกับค่าอ้างอิง ของสาร dieldrin ( $100.1 \pm 10.0$  µg/kg) ในไขมันไก่



ภาพที่ 5 การเปรียบเทียบค่าที่สมาชิกรายงานกับค่าอ้างอิง ของสาร *p,p'*-DDE ( $95.2 \pm 6.5$  µg/kg) ในไขมันไก่



ภาพที่ 6 การเปรียบเทียบค่าที่สมาชิกรายงานกับค่าอ้างอิง ของสาร  $\gamma$ -HCH ( $26.2 \pm 4.4 \mu\text{g/kg}$ ) ในไขมันไก่

## วิจารณ์

การเข้าร่วมทดสอบความชำนาญเป็นเครื่องมือในประเมินความสามารถห้องปฏิบัติการตรวจวิเคราะห์ ปัจจุบันผู้ให้บริการแผนทดสอบความชำนาญด้านอาหารทั้งในและต่างประเทศส่วนใหญ่มักใช้ค่า assigned value จากค่าพ้องของสมาชิก (consensus value from participants) ซึ่งเป็นที่ยอมรับ กรณีมีสมาชิกเข้าร่วมมากกว่า 30 แห่ง โดย Belli M. et al.<sup>(9)</sup> และ Kuselman I.<sup>(10)</sup> รายงานว่าสำหรับแผนฯ ที่มีสมาชิกละแวก 30 แห่ง การกำหนดค่า assigned value โดยใช้ค่าอ้างอิง (reference value) จากผลการวิเคราะห์ของห้องปฏิบัติการที่มีความชำนาญและมีการควบคุมคุณภาพโดยการตรวจวิเคราะห์วัสดุอ้างอิงร่วมด้วย หรือใช้ค่าอ้างอิงจากผลการวิเคราะห์ด้วยวิธีที่มีคุณภาพสูงทางมาตรวิทยา จะทำให้มีความน่าเชื่อถือมากกว่า และมีค่าความไม่แน่นอนน้อยกว่า ซึ่งหมายความว่ามีความเสี่ยงของการสอบกลับได้สั้นกว่า สมาชิกที่เข้าร่วมทดสอบความชำนาญสารเคมีกลุ่มออร์กาโนคลอรีนในไขมันซึ่งใช้ค่าอ้างอิงเป็นค่า assigned value ในการถ่ายทอดมาตรฐานการ

วัดให้กับห้องปฏิบัติการสมาชิกละแวกนั้น นับว่าเป็นประโยชน์ในการตอบสนองต่อความต้องการของห้องปฏิบัติการภายในประเทศที่จะพัฒนาหรือรักษาคุณภาพการวิเคราะห์ตามข้อกำหนดของ ISO/IEC 17025 : 2005 และเสริมสร้างความน่าเชื่อถือของผลการวิเคราะห์ที่รายงานจากห้องปฏิบัติการ ตามมาตรฐานสารตกค้างสำหรับสินค้าปศุสัตว์ของกรมปศุสัตว์<sup>(11)</sup> หรือข้อกำหนดระหว่างประเทศในการส่งออก<sup>(12)</sup> การเลือกชนิดสาร dieldrin, *p,p'*-DDE และ  $\gamma$ -HCH เป็นตัวแทนของสารเคมีกำจัดศัตรูพืชออร์กาโนคลอรีนที่เดิมในตัวอย่างทดสอบนั้น เนื่องจากสารทั้ง 3 ชนิด เป็นสารที่มีความคงตัวสูงสามารถตกค้างในสิ่งแวดล้อมเป็นเวลายาวนาน และสะสมอยู่ในห่วงโซ่อาหารได้ สารดังกล่าวจึงจัดอยู่ในกลุ่มสารที่เป็นสารพิษตกค้างยาวนาน (Persistent Organic Pollutants : POPs) และมีการระบุปริมาณการตกค้างที่ไม่อาจหลีกเลี่ยงได้ (Extraneous Maximum Residue Limits) ในอาหารบางชนิดได้แก่ นม ไข่ เนื้อสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนม สัตว์ปีก ในประกาศกระทรวงสาธารณสุข<sup>(13)</sup> และประกาศกรมปศุสัตว์ ดังนั้นในแผนการทดสอบความ

ชำนาญฯ นี้จึงเติมสาร  $\gamma$ -HCH ลงในตัวอย่างไขมันไก่ที่ระดับประมาณ 25 ไมโครกรัมต่อกิโลกรัม และที่ระดับประมาณ 100 ไมโครกรัมต่อกิโลกรัมของสาร dieldrin และ  $p,p'$ -DDE ซึ่งปริมาณที่เติมลงไปมีค่าประมาณร้อยละ 3.5, 50 และ 10 ของค่ากำหนดในประกาศกรมปศุสัตว์<sup>(11)</sup>

ในการประเมินผลความสามารถในการวิเคราะห์ของห้องปฏิบัติการสมาชิก ได้นำค่าสถิติ  $z$ -score และ  $E_n$ -score ที่ระบุตาม ISO/IEC 13528: 2005 มาใช้ประเมินผลวิเคราะห์ของห้องปฏิบัติการสมาชิก โดยห้องปฏิบัติการที่มีผล  $z$ -score ไม่เกิน 2 หมายถึงผลการวิเคราะห์ที่สมาชิกรายงานไม่แตกต่างจากค่า assigned value เกินกว่า 2 เท่าของ target standard deviation ( $\sigma$ ) แสดงว่าผลการวิเคราะห์ของห้องปฏิบัติการนั้นอยู่ในเกณฑ์น่าพอใจ แต่ในขณะเดียวกันเมื่อประเมินด้วย  $E_n$ -score ที่นำค่าความไม่แน่นอนของผลการวิเคราะห์มาพิจารณาร่วมด้วย โดยที่ห้องปฏิบัติการที่มีผล  $E_n$ -score ไม่เกิน 1 หมายความว่าผลการวิเคราะห์ที่สมาชิกรายงานจะต้องไม่แตกต่างจากค่าอ้างอิง (reference value) มากกว่าผลรวมของค่าความไม่แน่นอนขยายของผลที่สมาชิกรายงานกับค่าอ้างอิงรวมกัน ซึ่งนอกจากจะแสดงว่าผลการวิเคราะห์ของห้องปฏิบัติการอยู่ในเกณฑ์น่าพอใจแล้วนั้น ยังแสดงว่าผลการวิเคราะห์ดังกล่าวมีความถูกต้องสูงและสามารถสอบกลับได้ทางมาตรวิทยาผ่านค่าอ้างอิงของตัวอย่างและเชื่อมโยงไปยังค่าอ้างอิงรับรองของวัสดุอ้างอิงรับรอง BCR 430 และ BCR 598 ที่ทำการวิเคราะห์ควบคู่กัน ดังแสดงในภาพที่ 4 โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ค่าอ้างอิงของ  $p,p'$ -DDE และ  $\gamma$ -HCH จากการวิเคราะห์ด้วยวิธีที่มีคุณภาพสูงทางมาตรวิทยาดังแสดงในภาพที่ 5 และ 6 ซึ่งถ้า

ห้องปฏิบัติการรายงานผลการวิเคราะห์และค่าความไม่แน่นอนอยู่ในช่วงเดียวกันหรือมีบางส่วนคาบเกี่ยวกับค่าอ้างอิงและช่วงค่าความไม่แน่นอนที่ระดับความเชื่อมั่น 95% จะแสดงว่าผลการวิเคราะห์ที่รายงานสามารถเปรียบเทียบและเชื่อมโยงกับค่าอ้างอิงได้ และสะท้อนให้เห็นว่าห้องปฏิบัติการนั้นมีความสามารถสูงในการวิเคราะห์สารดังกล่าวและมีความน่าเชื่อถือตามมาตรฐานสากล ตามกรอบแนวคิด “tested once, accepted every where”<sup>(10)</sup> จากการประเมินความสามารถของห้องปฏิบัติการที่เข้าร่วมแผนทดสอบความชำนาญการตรวจสอบการตกค้างของสารเคมีกำจัดศัตรูพืชออร์กาโนคลอรีนโดยใช้ค่าสถิติ  $z$ -score จะพบว่าห้องปฏิบัติการส่วนใหญ่มีความสามารถในการวิเคราะห์ในเกณฑ์น่าพอใจเรียงลำดับตามชนิดสาร dieldrin,  $p,p'$ -DDE และ  $\gamma$ -HCH โดยเทียบกับจำนวนค่าที่รายงานเป็นร้อยละ 93.8, 81.2 และ 87.5 ตามลำดับ แต่เมื่อใช้สถิติ  $E_n$ -score ซึ่งนำค่าความไม่แน่นอนของผลการวิเคราะห์มาพิจารณาร่วมด้วย พบว่าในการวิเคราะห์ dieldrin,  $p,p'$ -DDE และ  $\gamma$ -HCH มีจำนวนห้องปฏิบัติการที่อยู่ในเกณฑ์น่าพอใจค่อนข้างน้อย เมื่อเทียบกับจำนวนค่าที่รายงานเป็นร้อยละมีเพียงร้อยละ 31.2, 31.2 และ 56.2 ตามลำดับ โดยเมื่อเปรียบเทียบค่าที่รายงานกับค่าอ้างอิงจะพบว่าค่าที่สมาชิกรายงานจากวิธีวิเคราะห์ประจำจะมีค่าค่อนข้างต่ำกว่าค่าอ้างอิง ทั้งนี้เนื่องจากวิธีที่ใช้ในการวิเคราะห์ในงานประจำทั่วไปไม่ได้ควบคุมการเกิด bias จากการสูญเสียสารที่วิเคราะห์ (analyte) ทั้งในขั้นตอนการสกัดที่ใช้เครื่อง UNITREX หรือการทำ liquid-liquid partition รวมทั้งในขั้นตอนการตรวจวัดปริมาณ เช่น  $p,p'$ -DDE สามารถสลายตัวเป็นสารอื่นได้ใน liner ที่มีความสกปรกหรือเกิดจากผลการคำนวณเทียบกับสารมาตรฐาน

โดยใช้ external standard calibration ในช่วงความเข้มข้นที่ไม่เหมาะสมทำให้การคำนวณปริมาณสารที่ตรวจพบคลาดเคลื่อนจากความเป็นจริง หรืออาจเป็นผลมาจากสาเหตุอื่น ซึ่งห้องปฏิบัติการแต่ละแห่งควรสอบสวนหาสาเหตุเมื่อผลการประเมินอยู่ในเกณฑ์ไม่น่าพอใจ นอกจากนั้นการประมาณค่าความไม่แน่นอนของผลการวิเคราะห์ที่ห้องปฏิบัติการสมาชิกบางแห่งรายงานมีค่าสูงมากหรือน้อยมาก ทั้งนี้อาจเกิดจากการคำนวณผิดพลาดทำให้มีการรายงานค่าความไม่แน่นอนสูงมากกว่าค่าที่รายงานเป็นผลการวิเคราะห์ หรือการคำนวณจากแหล่งความไม่แน่นอนที่ไม่ครบถ้วน ทำให้ได้ค่าน้อยกว่าที่ควรจะเป็น ซึ่งตามข้อกำหนด ISO/IEC 17025: 2005 ในข้อ 5.4.6.2 ระบุว่าห้องปฏิบัติการทดสอบจะต้องมีวิธีการประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัด ให้ครอบคลุมทุกแหล่งความไม่แน่นอนและมีการประมาณอย่างสมเหตุสมผล และในการรายงานผลต้องแน่ใจว่าจะไม่ทำให้เกิดความเข้าใจที่คลาดเคลื่อน นอกจากนี้ยังมีห้องปฏิบัติการบางแห่งไม่ได้รายงานค่าความไม่แน่นอนของผลการวิเคราะห์ทั้งที่มีการร้องขอให้รายงานนั้น ซึ่งจากสาเหตุดังกล่าวมีส่วนทำให้มีผลการประเมินด้วย  $E_n$ -score อยู่ในเกณฑ์ไม่น่าพอใจ ดังนั้นห้องปฏิบัติการสมาชิกควรให้ความสำคัญของการรายงานค่าความไม่แน่นอนโดยทบทวนวิธีการประมาณค่าความไม่แน่นอนและฝึกการคำนวณและรายงานผลค่าความไม่แน่นอนได้อย่างสมเหตุสมผลเมื่อมีลูกค้าร้องขอ นอกจากนั้นรายงานผลการวิเคราะห์ของห้องปฏิบัติการสมาชิกในแผนทดสอบความชำนาญในครั้งนี้ สามารถชี้บ่งถึงปัจจัยหรือแนวโน้มของปัญหาการวิเคราะห์ออร์กาโนคลอรีนในไขมัน โดยพบว่าการตรวจวินิจฉัยชนิดสารผิดพลาด

(miss identification) เนื่องจากรายงานไม่พบสาร  $\gamma$ -HCH และ dieldrin ในตัวอย่างทดสอบความชำนาญของห้องปฏิบัติการสมาชิก 1 แห่ง ทั้งที่มีการรายงานผล recovery ที่ได้เป็นไปตามเกณฑ์การควบคุมคุณภาพภายใน และห้องปฏิบัติการสมาชิก 1 แห่ง รายงานผลผิดพลาดจากการถ่ายโอนข้อมูล โดยห้องปฏิบัติการสมาชิกแจ้งว่าผลการวิเคราะห์พบสาร  $\gamma$ -HCH แต่รายงานผิดพลาดว่าตรวจพบ  $\alpha$ -HCH ซึ่งห้องปฏิบัติการดังกล่าวควรทบทวนและปรับปรุงระบบการตรวจวิเคราะห์และถ่ายโอนข้อมูลผลการวิเคราะห์ก่อนที่จะส่งให้ลูกค้าอย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้นต่อไป รวมทั้งหาสาเหตุและวางแนวทางการป้องกันการเกิดซ้ำ สำหรับตัวอย่างทดสอบความชำนาญในครั้งนี้ห้องปฏิบัติการสามารถนำตัวอย่างที่เหลือไปใช้เพื่อการควบคุมคุณภาพภายใน (internal quality control) ของห้องปฏิบัติการได้ เพราะทราบค่าอ้างอิงที่ระบุในรายงาน และตัวอย่างที่เตรียมขึ้นในชุดเดียวกันนี้ทางสำนักคุณภาพและความปลอดภัยอาหาร กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์จะทำการศึกษาคงตัวและให้ค่าอ้างอิงรับรอง เพื่อเตรียมเป็นวัสดุอ้างอิงรับรองของสาร  $\gamma$ -HCH และ  $p,p'$ -DDE ในไขมันไก่และใช้ประโยชน์ในการพัฒนาคุณภาพระบบประกันคุณภาพห้องปฏิบัติการภายในประเทศได้ต่อไป

## สรุป

การดำเนินงานแผนทดสอบความชำนาญการตรวจวิเคราะห์สารเคมีกำจัดศัตรูพืชออร์กาโนคลอรีนในไขมัน เป็นแผนทดสอบความชำนาญด้านอาหารแผนแรกในประเทศไทยที่ใช้ค่าอ้างอิง (reference value) เป็นค่ากำหนด (assigned value) ในการประเมินความสามารถของห้องปฏิบัติการ



โดยเฉพาะอย่างยิ่งค่าอ้างอิงที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยวิธีขั้นสูงทางมาตรวิทยาควบคู่ไปกับการวิเคราะห์วัสดุอ้างอิงรับรอง (certified reference material) สามารถทำให้เกิดการเชื่อมโยงหรือการสอบกลับได้ของการวัด (measurement traceability) ของค่าที่สมาชิกรายงานกับค่าอ้างอิงของตัวอย่างทดสอบและค่าอ้างอิงรับรอง (certified reference value) ของวัสดุอ้างอิงรับรองที่ใช้ ดังนั้นการจัดตั้งแผนการทดสอบความชำนาญนั้นนอกจากจะสนองตอบต่อความต้องการของห้องปฏิบัติการสมาชิกที่จะลดค่าใช้จ่ายในการเข้าร่วมการทดสอบความชำนาญกับหน่วยงานในต่างประเทศหรือการนำเข้าวัสดุอ้างอิงรับรองที่มีค่าใช้จ่ายสูงนั้น ยังเป็นประโยชน์ในการสนับสนุนการพัฒนาศักยภาพของเครือข่ายห้องปฏิบัติการภายในประเทศให้สามารถรายงานผลการวิเคราะห์เป็นที่น่าเชื่อถือยอมรับในระดับสากล เนื่องจากผลการวิเคราะห์มีคุณภาพและสอบกลับได้ทางมาตรวิทยา (metrological traceability) นับว่ากิจกรรมดังกล่าวเป็นการส่งเสริมบทบาทของห้องปฏิบัติการสำนักคุณภาพและความปลอดภัยอาหาร กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ในการเป็นห้องปฏิบัติการอ้างอิงของประเทศได้เป็นอย่างดี

### กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ บริษัท จีเอฟพีที (มหาชน) จำกัด และบริษัท อาหารเบทเทอร์ จำกัด ที่อนุเคราะห์เนื้อเยื่อไขมันไก่

### เอกสารอ้างอิง

1. ISO/IEC 17025:2005. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. 2<sup>nd</sup> ed. Geneva: ISO; 2005.
2. ISO/IEC 17043: 2010. Conformity assessment—General requirements for proficiency testing. Geneva: ISO; 2010.
3. สำนักคุณภาพและความปลอดภัยอาหาร กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์. รายงานประจำปี 2552. นนทบุรี: กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์; 2553. หน้า 25-28.
4. กนกพร อธิสุข, วิชาดา จงมีวาสนา. การพัฒนาวิธีวิเคราะห์ปริมาณ p,p'-DDE ในน้ำมันปลา โดยวิธี Isotope Dilution Mass Spectrometry—Exact Signal Matching. ว กรมวิทย์ พ 2551; 50(4): 227-40.
5. Mackay LG, Taylor CP, Myers RB, Hearn R, King B. High accuracy analysis by isotope dilution mass spectrometry using an iterative exact matching technique. Accred Qual Assur 2003; 8: 191-4.
6. Linsinger T. Application Note 1: Comparison of a measurement result with the certified value. European Reference Material; 2010. [cited 2010 Jun 11]; [2 screens]. Available from: URL: [http://irmm.jrc.ec.europa.eu/reference\\_materials\\_catalogue/user\\_support/erm\\_application\\_notes/application\\_note\\_1/Documents/erm\\_application\\_note\\_1\\_english\\_rev3.pdf](http://irmm.jrc.ec.europa.eu/reference_materials_catalogue/user_support/erm_application_notes/application_note_1/Documents/erm_application_note_1_english_rev3.pdf)
7. EURACHEM/CITAC Guide CG4. Quantifying uncertainty in analytical measurement. 2<sup>nd</sup> ed. BAM, Berlin: EURACHEM; 2000.
8. ISO 13528: 2005. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons. Geneva: ISO; 2005.

9. Belli M, Ellison SLR, Fajgelj A, Kuselman I, Sansone U, Wegscheider W. Implementation of proficiency testing schemes for a limited number of participants. *Accred Qual Assur* 2007; 12: 391–8.
10. Kuselman I, Belli M, Ellison SLR, Fajgelj A, Sansone U, Wegscheider W. Comparability and compatibility of proficiency testing results in schemes with a limited number of participants. *Accred Qual Assur* 2007; 12: 563–7.
11. ประกาศกรมปศุสัตว์ เรื่อง กำหนดมาตรฐานสารตกค้างสำหรับสินค้าปศุสัตว์ (ลงวันที่ 12 กรกฎาคม พ.ศ. 2549)
12. Joint FAO/WHO Food Standards Programme. Codex Committee on Pesticide Residues (CCPR). 42<sup>nd</sup> Session. Xian, China, April 19–24, 2010.
13. พระราชบัญญัติอาหาร พ.ศ. 2522 ประกาศกระทรวงสาธารณสุข ฉบับที่ 288 (พ.ศ. 2548) เรื่อง อาหารที่มีสารพิษตกค้าง ราชกิจจานุเบกษา เล่มที่ 122 ตอนพิเศษ 021 ง (ลงวันที่ 11 มีนาคม พ.ศ. 2548)

## Laboratory Performance Assessment of Organochlorine Pesticides Analysis in Fat

**Wischada Jongmevasna Rattiyakorn Srikote and Kanokporn Atisook**

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

**ABSTRACT** In 2009, the proficiency testing scheme on organochlorine pesticides analysis in fat was the first food analysis PT scheme in Thailand which used reference values as assigned values. It was operated by Bureau of Quality and Safety of Food, Department of Medical Sciences in order to support testing laboratories in the country for their competency improvement and to provide them the chain of measurement traceability. PT sample was prepared by the fortification of fat obtained from chicken fat tissue which found to be free from organochlorine pesticide residues. It was fortified with dieldrin, *p,p'*-DDE and  $\gamma$ -HCH at a certain concentration and tested for homogeneity. The assigned value of dieldrin was a mean concentration of homogeneity testing by modified AOAC official method 970.52, whereas those of *p,p'*-DDE and  $\gamma$ -HCH were mean concentrations obtained by Isotope Dilution Mass Spectrometry (IDMS) method which is known to be a reference method of higher metrological order. Assigned values for dieldrin, *p,p'*-DDE and  $\gamma$ -HCH were specified as a range of reference values and target standard deviation,  $100.1 \pm 22.0$ ,  $95.2 \pm 20.9$  and  $26.2 \pm 5.8$   $\mu\text{g/kg}$ , respectively. Percentages of satisfactory results of dieldrin, *p,p'*-DDE and  $\gamma$ -HCH reported from 15 laboratories (16 results) were found to be satisfactory ( $z$ -score  $\leq 2$ ) at 93.8%, 81.2% and 87.5%, respectively. However, they became less satisfactory when participants' results were evaluated by  $E_n$  score  $\leq 1$ ; 31.2%, 31.2% and 56.2%, respectively. The  $E_n$ -score takes account of measurement uncertainty. Therefore, the achievement of both accuracy and traceability of their results, the participants should revise their procedures for determination and estimation of reasonable measurement uncertainties. In addition, PT samples prepared in the same batch will be further studied for their stabilities and evaluated for certified reference values to be used as certified reference materials.

**Key words :** proficiency testing, Laboratory performance, Laboratory assessment, organochlorine pesticides, fat