

การวิเคราะห์สารเคมีกำจัดศัตรูพืชชนิดสารประกอบ
ฟอสเฟตในพืชตระกูล Allium
Determination of Organophosphorus Insecticides in Allium

กนกพร อธิสุข
กอบทอง ฐปหอม

Kanokporn Atisook
Gobthong Thoophom

กองวิเคราะห์อาหาร
กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์

Division of Food Analysis
Department of Medical Sciences

บทคัดย่อ

การวิเคราะห์สารเคมีกำจัดศัตรูพืชชนิดสารประกอบฟอสเฟตในตัวอย่างพืชตระกูล Allium ได้แก่ หอมหัวใหญ่ หอมแดง ต้นหอม และ กระเทียม ด้วยวิธี Luke et al มักมีปัญหาเกิด peak รบกวนกับการตรวจด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ชนิดเอฟพีดี ซึ่งทำให้ความไวของการตรวจวิเคราะห์ต่ำลง จึงได้ทำการทดสอบวิธีของ Chonan T. โดยให้นำตัวอย่างไปแช่แข็งอย่างน้อย 12 ชั่วโมง แล้วปั่นตัวอย่างที่หั่นหยาบ ๆ กับกรดฟอสฟอริกเจือจาง หลังจากนั้นจึงนำมาสกัดด้วยวิธี Luke et al โดยสารเคมีกำจัดศัตรูพืชจะถูกสกัดด้วยอะซีโตนและสารผสมเฮกเซนกับเมทิลีนคลอไรด์ ตรวจชนิดและปริมาณด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ชนิดเอฟพีดี พบว่าไม่มี peak รบกวนเกิดขึ้น กับโครมาโทแกรมของตัวอย่างหอมหัวใหญ่ หอมแดง และต้นหอม ประสิทธิภาพวิธีเมื่อเติมสารเมวินฟอส เมโทลามิโดฟอส และมาลาไธออน ที่ระดับ Limit of quantitation (LOQ) และ 5 เท่าของ LOQ พบว่าค่าเฉลี่ยอยู่ระหว่างร้อยละ 68.0 ถึง 115.0 โดยมีค่า RSD สูงสุดเท่ากับ 7.1 ส่วนโครมาโทแกรมของตัวอย่างกระเทียมยังพบว่ามี peak รบกวนอยู่บ้าง ประสิทธิภาพวิธีเมื่อเติมสารมาลาไธออน และพาราไธออน ที่ระดับ LOQ และ 5 เท่าของ LOQ พบว่าค่าเฉลี่ยอยู่ระหว่างร้อยละ 93.3 ถึง 107.1 โดยมีค่า RSD สูงสุดเท่ากับ 2.3 วิธีที่นำมาทดสอบสามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารเคมีกำจัดศัตรูพืชชนิดสารประกอบฟอสเฟตในตัวอย่างพืชตระกูล Allium ได้ผลดี

ABSTRACT

The determination of organophosphorus insecticides in Allium such as onion, shallot, spring onion and garlic by Luke et al method always got interference peaks with Gas Chromatograph-Flame Photometric Detector (GC - FPD) which lowered the sensitivity. The Chonan T.'s method was tested. Sample was freezed at least 12 hrs, cut into pieces and blended with dilute phosphoric acid. Then by Luke et al method, insecticides in the homogenized sample was extracted with acetone and partitioned with mixture of hexane and methylene chloride. Sample extract was injected to GC-FPD. No interfering peak was found on the chromatogram of onion, shallot and spring onion extracts. The recoveries of spiked mevinphos, methamidophos and malathion at the limit of quantitation (LOQ) and 5 times of LOQ are 68.0-115.0% with maximum RSD as 7.1. Although there are some interfering peaks on chromatogram of garlic extract, the recoveries of spiked malathion and parathion at LOQ and 5 times of LOQ are 93.3-107.1% with maximum RSD as 2.3 The tested method appears to be useful for determining organophosphorus insecticides in Allium.

Key words : organophosphorus insecticides, analysis, Gas Chromatograph, Allium

บทนำ

ในภาวะปัจจุบันที่ประชากรโลกเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ทำให้มีการพัฒนาเทคโนโลยีในทุกด้านโดยเฉพาะ เทคโนโลยีการเกษตรทั้งการปลูกพืชและเลี้ยงสัตว์ ซึ่งจำเป็นที่จะต้องให้ได้ผลผลิตที่มีปริมาณมากและคุณภาพสูง เพื่อสนองตอบความต้องการอาหารของประชากรโลกแต่การพัฒนานี้ต้องเผชิญกับปัญหามลภาวะที่ทำให้สภาวะแวดล้อมของโลกต้องเปลี่ยนแปลงไป การนำสารเคมีกำจัดศัตรูพืชมาใช้ในการป้องกันกำจัดศัตรูพืชจึงเป็นสิ่งที่หลีกเลี่ยงไม่ได้ การใช้สารเหล่านี้ทำให้มีการตกค้างอยู่ในผลผลิตการเกษตรอันอาจเป็นอันตรายต่อผู้บริโภคได้ ในประเทศไทยโดยกระทรวงสาธารณสุขได้อาศัยอำนาจตามความในพระราชบัญญัติอาหาร พ.ศ. 2522 ออกประกาศกระทรวงสาธารณสุขฉบับที่ 71 (พ.ศ. 2525) เรื่องอาหารที่มีสารพิษตกค้าง กำหนดปริมาณสารตกค้างจากเคมีกำจัดศัตรูพืชบางชนิด ซึ่งมีการกำหนดสารเคมีกำจัดศัตรูพืชชนิดสารประกอบฟอสเฟตเพียง 2 ชนิด ได้แก่ malathion และ parathion ในอาหารกลุ่มต่าง ๆ ได้แก่ พืชผัก ผลไม้ ธัญพืช เมล็ด ถั่วแห้ง ไขมันและน้ำมันจากพืชและสัตว์ เนื้อสัตว์ ไข่ ลัตว์น้ำ และนมสด⁽¹⁾ ต่อมาในปี พ.ศ. 2538 ได้มี

ประกาศกระทรวงสาธารณสุขฉบับที่ 163 (พ.ศ. 2538)⁽²⁾ ยกเลิกประกาศเดิมเนื่องจากใช้บังคับมาเป็นเวลานานแล้ว ทำให้ข้อกำหนดต่าง ๆ ไม่สอดคล้องกับความเป็นจริงในปัจจุบัน ได้กำหนดปริมาณสารตกค้างจากเคมีกำจัดศัตรูพืชชนิดต่าง ๆ เพิ่มขึ้น และได้กำหนดในอาหารแต่ละชนิด เพื่อให้สอดคล้องกับมาตรฐานระหว่างประเทศและเพื่อคุ้มครองความปลอดภัยของผู้บริโภค ซึ่งสำหรับสารเคมีกำจัดศัตรูพืชชนิดสารประกอบฟอสเฟต ได้ยกเลิกการกำหนดค่าของสาร parathion แต่เพิ่มค่ากำหนดของสารอีก 8 ชนิด คือ monocrotophos, methyl parathion, methamidophos, dimethoate, mevinphos, omethoate และ acephate โดยอาหารที่มีสารตกค้างตามประกาศ ต้องตรวจไม่พบสารพิษตกค้างเนื่องจากการใช้ เว้นแต่ชนิดอาหารที่ได้กำหนดปริมาณสารพิษตกค้างสูงสุดไว้ ดังนั้นเพื่อให้การใช้กฎหมายมีผลบังคับอย่างจริงจัง กองวิเคราะห์อาหารซึ่งเป็นหน่วยงานที่รับผิดชอบในการตรวจวิเคราะห์สารตกค้างในอาหาร จึงจำเป็นต้องพัฒนาปรับปรุงวิธีการวิเคราะห์ เพื่อให้มีประสิทธิภาพครอบคลุมชนิดอาหารและสารพิษตกค้างให้ได้มากที่สุด

วิธีวิเคราะห์สารเคมีกำจัดศัตรูพืชชนิดสารประกอบ

ฟอสเฟตในตัวอย่างอาหารซึ่งเป็นวิธีที่ Codex Alimentarius Commission⁽³⁾ และ U.S. Food and Drug Administration⁽⁴⁾ ยอมรับให้ใช้ คือ วิธีของ Luke et al⁽⁵⁾ ซึ่งเป็นวิธีที่รวดเร็วมีประสิทธิภาพดีมีความไวของการตรวจวัดสูงเมื่อตรวจด้วยเครื่อง GC-FPD ทั้งยังไม่ต้องผ่านขั้นตอนการทำให้บริสุทธิ์ด้วย column chromatography ทำให้สามารถตรวจวิเคราะห์สารประกอบฟอสเฟตได้มากกว่า 50 ชนิด ซึ่งสารเหล่านี้มีคุณสมบัติการมีขั้ว (polarity) ต่างกัน ตั้งแต่มีขั้วแรง เช่น trichlorfon, mevinphos, methamidophos พวกกลาง ๆ เช่น malathion, parathion, profenophos จนถึงมีขั้วแรงน้อย เช่น azinphos methyl, EPN ดังนั้นในตัวอย่างอาหารบางชนิดอย่างเช่นพืชในตระกูล Allium ได้แก่ หอมหัวใหญ่ กระเทียม สารตัวอย่างที่ถูกสกัดออกมาพร้อมกับสารกำจัดศัตรูพืชจะทำให้เกิด peak ครอบคลุมเป็นผลให้ไม่สามารถตรวจวัดสารที่ต้องการได้โดยเฉพาะกับสารที่ขั้วแรง ต้องแก้ปัญหาโดยการเจือจางตัวอย่างลงเป็นผลให้ความไวของวิธีต่ำลง ดังเคยมีรายงานโดย กนกพร อธิสุข และคณะ ในการวิเคราะห์ปริมาณสารตกค้างจากเคมีกำจัดศัตรูพืชในอาหารโครงการ Total diet study⁽⁶⁾ ดังนั้นเพื่อแก้ปัญหาดังกล่าวคณะผู้วิจัยได้ศึกษาและทดสอบวิธีวิเคราะห์ของ Chonan T.⁽⁷⁾ ซึ่งเป็นวิธี Japanese official method โดยในขั้นตอนการเตรียมตัวอย่าง นำตัวอย่างไปแช่แข็งที่อุณหภูมิ -18 องศาเซลเซียส แล้วจึงนำมาหั่นหยาบ ๆ และปั่นกับกรดฟอสฟอริกเจือจางแล้วนำมาสกัดด้วยวิธี Luke et al method โดยทดสอบกับผักตระกูล Allium ของไทย ได้แก่ หอมหัวใหญ่ หอมแดง ต้นหอม และกระเทียม การศึกษาวิธีดังกล่าวจะทำให้ได้วิธีวิเคราะห์ที่ดีมีประสิทธิภาพใช้แก้ปัญหาการวิเคราะห์ เพื่อให้การคุ้มครองผู้บริโภคด้านอาหารที่มีสารพิษตกค้างมีประสิทธิภาพยิ่งขึ้น

วัตถุประสงค์และวิธีการ

สารเคมีและสารมาตรฐาน

acetone AR, n-hexane (redistilled in glass), methylene chloride AR, phosphoric acid AR (3%), sodium chloride AR, sodium sulphate anhydrous AR และ สารมาตรฐาน mevinphos, methamidophos, malathion และ parathion จาก U.S.Environmental Protection Agency

เครื่องมือ

Explosion proof blender, Ultra Turrax, Rotary evaporator, Gas chromatograph-Flame Photometric Detector

ตัวอย่างอาหาร

หอมหัวใหญ่ หอมแดง ต้นหอม และกระเทียม

วิธีวิเคราะห์

ตัวอย่าง หอมหัวใหญ่ หอมแดง ต้นหอม และกระเทียม (ถ้ามีเศษดินติดอยู่ให้นำมาเช็ดออกด้วยกระดาษนุ่ม) นำมาแช่แข็งที่อุณหภูมิ -18 องศาเซลเซียส ก่อนการวิเคราะห์ไม่ต่ำกว่า 12 ชั่วโมง เมื่อต้องการวิเคราะห์ให้นำตัวอย่างออกมาตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องประมาณ 15-20 นาที เมื่อตัวอย่างมีสภาพพอที่จะหั่นได้ นำมาหั่นเป็นชิ้นใหญ่ ๆ ใส่ลงใน blender jar แล้วเติม dilute phosphoric acid (3%) น้ำหนักเท่ากับตัวอย่าง ปั่นด้วยความเร็วสูงนาน 1 นาที ชั่งตัวอย่างที่ปั่นแล้ว 50 กรัมใส่ลงใน beaker ขนาด 400 มิลลิลิตร เติม acetone 100 มิลลิลิตร นำมาปั่นอีกครั้งด้วยหัวปั่น Ultra Turrax ความเร็วมากกว่า 9,000 รอบต่อนาที นาน 2 นาที

กรองผ่านกระดาษกรอง แล้วล้างภาควัสดุด้วย acetone:H₂O (65:35) 50 มิลลิลิตร นำน้ำยาที่กรองได้มาระเหยลด ปริมาตรด้วย Rotary evaporator จนเหลือประมาณ 70 มิลลิลิตร แล้วเติม acetone ให้ครบ 100 มิลลิลิตร ถ่ายน้ำยาดังกล่าวลงใน separatory funnel ขนาด 500 มิลลิลิตรสกัดกับ methylene chloride 100 มิลลิลิตร และ hexane 100 มิลลิลิตร โดยเขย่านาน 2 นาที ตั้งทิ้งให้แยกชั้นใส ไขชั้นน้ำลงใน separatory funnel ขนาด 250 มิลลิลิตร ที่มีเกลือ sodium chloride 7 กรัม เขย่าให้เกลือละลาย สกัดซ้ำด้วย methylene chloride ครั้งละ 50 มิลลิลิตร 2 ครั้ง รวมน้ำยาสกัดที่ได้นำมา คูดน้ำด้วยการผ่านลงไปใน column ที่บรรจุด้วย sodium sulphate anhydrous สูงประมาณ 4-5 นิ้ว แล้วระเหยลดปริมาตรจนเกือบแห้ง สุดท้ายปรับปริมาตรให้เป็น 5 มิลลิลิตร ด้วย acetone นำไปตรวจชนิดและ ปริมาณสารด้วยเครื่องมือ Gas chromatograph -Flame Photometric Detector HP 5890 โดยใช้ column แก้ว ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1/4 นิ้ว ยาว 6 ฟุต บรรจุด้วย 2% DEGS on chromosorb WAW 80-100 mesh โดยตั้งสภาวะเครื่องมือ ดังนี้ column oven 185 องศาเซลเซียส injector 195 องศาเซลเซียส detector 200 องศาเซลเซียส ตั้ง flow rate ของ carrier gas OFN 40 มิลลิลิตรต่อนาที detector gas ; hydrogen 100 มิลลิลิตรต่อนาทีและ air 80 มิลลิลิตรต่อนาที ปรับ sensitivity โดยใช้สารมาตรฐาน parathion 2 ng ได้ 50% Full Scale Deflection (FSD)

การวิเคราะห์

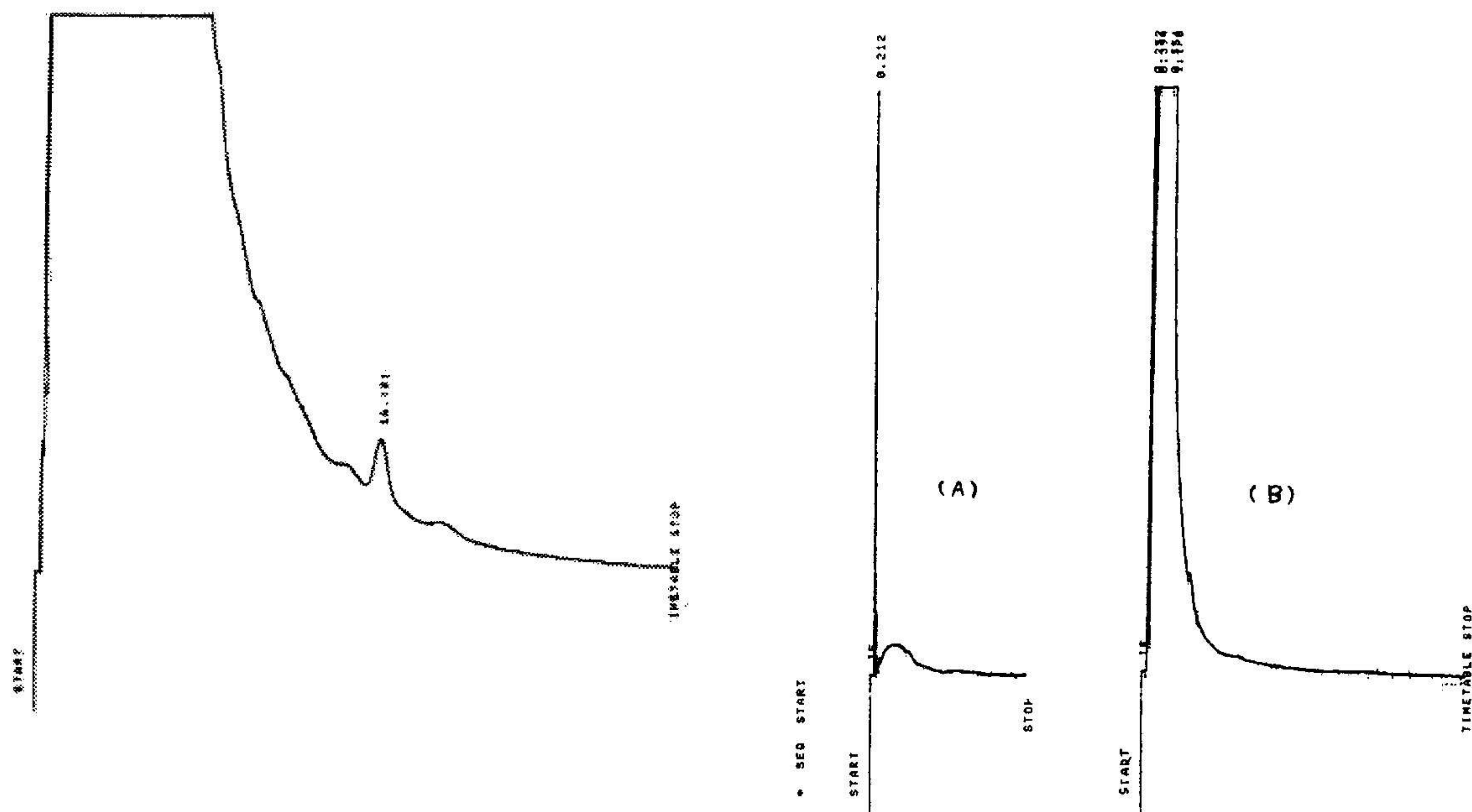
เพื่อทดสอบความถูกต้องและประสิทธิภาพของวิธี

จึงได้วิเคราะห์ตัวอย่างต่าง ๆ ดังนี้

1. method blank โดยการใช้น้ำกลั่น 25 กรัม
2. sample blank โดยการวิเคราะห์ตัวอย่าง หอมหัวใหญ่ หอมแดง ต้นหอม กระเทียม เปรียบเทียบกับวิธี Luke et al
3. spiked sample โดยการวิเคราะห์ตัวอย่าง หอมหัวใหญ่ หอมแดง ต้นหอม ที่เติม สารมาตรฐาน mevinphos และ malathion ที่ระดับ 0.02 และ 0.1 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม กับเติมสารมาตรฐาน methamidophos ที่ระดับ 0.05 และ 0.25 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ชนิดตัวอย่างและระดับละ 5 ซ้ำ และ ตัวอย่างกระเทียม เติมสารมาตรฐาน malathion และ parathion ที่ระดับ 0.02 และ 0.1 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ระดับละ 5 ซ้ำ
4. ตัวอย่าง หอมหัวใหญ่ หอมแดง ต้นหอม และ กระเทียม และตัวอย่างทั้ง 4 ชนิดที่เติมสาร malathion ที่ 0.1 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม บั่นกับ phosphoric acid แล้วเก็บไว้ที่อุณหภูมิ -18 องศาเซลเซียส นาน 1 เดือน จึงนำมาวิเคราะห์ ตัวอย่างละ 2 ซ้ำ

ผล

จากการวิเคราะห์ method blank และ sample blank พบว่า chromatogram ที่ได้จากการตรวจวัดด้วย GC-FPD ให้ผลเป็นที่น่าพอใจ ยกเว้นกระเทียม ที่ยังมี peak รบกวน และเมื่อเปรียบเทียบ chromatogram ของตัวอย่างหอมหัวใหญ่ หอมแดง ต้นหอม ที่เตรียม โดยการบั่นและไม่บั่นกับกรด พบว่าได้ chromatogram ที่ดีขึ้นอย่างมาก solvent peak ขนาดเล็กลง สามารถตรวจวัดสารที่เกิดใกล้กับ solvent peak ได้ ดังแสดงในรูปที่ 1 และ 2



รูปที่ 1 chromatogram ของตัวอย่างผักที่มีกลิ่นที่วิเคราะห์ด้วยวิธี Luke et al

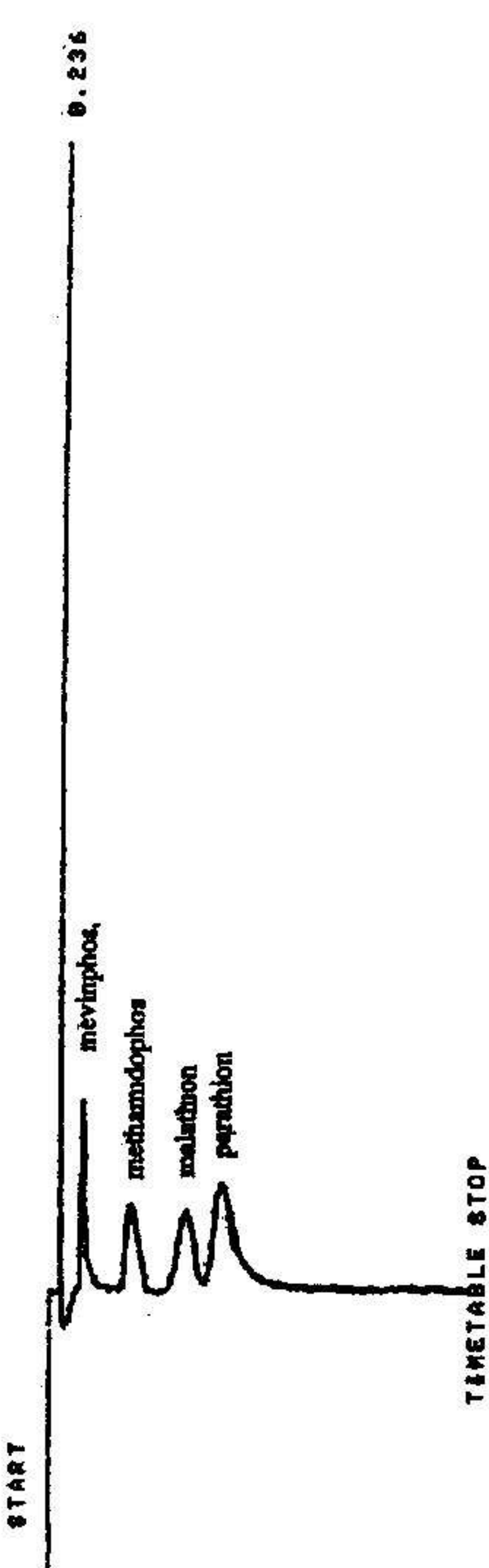
รูปที่ 2 chromatogram ของตัวอย่างหอมหัวใหญ่ (A) และกระเทียม (B) ที่ปนกับกรดฟอสฟอริก เจือจางและวิเคราะห์ด้วยวิธี Luke et al

U.S. Food and Drug Administration ⁽⁴⁾ ได้ให้นิยามการคำนวณค่า Limit of Quantitation (LOQ) ไว้ ซึ่งสรุปเป็นสูตรได้ดังนี้

$$\text{LOQ (ppm)} = \frac{\text{ปริมาณ (ng) ของสารมาตรฐานที่ให้ peak สูงเท่ากับ 10\% FSD}}{\text{ปริมาณ (mg) ของตัวอย่างที่ inject}}$$

จากการศึกษาตัวอย่างหอมหัวใหญ่ หอมแดง ต้นหอม และกระเทียม ที่สกัดโดยวิธี Chonan T. แล้วมาสกัดต่อด้วยวิธี Luke et al ได้ค่า LOQ ของ mevinphos, malathion และ parathion เท่ากับ 0.02 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม และ LOQ ของ methamidophos เท่ากับ 0.05 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม chromatogram ของตัวอย่างหอมหัวใหญ่ที่เติมสารมาตรฐานชนิดต่าง ๆ ที่ระดับ LOQ แสดงในรูปที่ 3

การศึกษาประสิทธิภาพวิธีโดยการเติมสารมาตรฐาน mevinphos, methamidophos และ malathion ที่ระดับ LOQ และที่ 5 เท่าของ LOQ โดยวิเคราะห์ชนิดตัวอย่างและระดับละ 5 ซ้ำ ได้ผลค่าเฉลี่ย % recovery ตั้งแต่ 68.0 ถึง 115.0 และค่า RSD ตั้งแต่ 1.2 ถึง 7.1 ซึ่งเป็นที่ยอมรับได้ ดังแสดงในตารางที่ 1 และ 2



รูปที่ 3 chromatogram ของสารมาตรฐาน mevinphos, methamidophos, malathion และ parathion ที่ระดับ LOQ

ตารางที่ 1 แสดงค่าเฉลี่ย และค่า RSD จากการวิเคราะห์ตัวอย่างที่เติมสารมาตรฐานที่ระดับ LOQ (วิเคราะห์ 5 ซ้ำ)

ชนิดตัวอย่าง	mevinphos 0.02 ppm		methamidophos 0.05 ppm		malathion 0.02 ppm	
	mean	RSD	mean	RSD	mean	RSD
หอมหัวใหญ่	76.5	6.0	83.7	4.7	99.5	5.7
หอมแดง	80.0	4.2	115.0	1.9	108.9	1.8
ต้นหอม	68.0	1.2	100.5	1.2	101.2	3.2

ตารางที่ 2 แสดงค่าเฉลี่ย และค่า RSD จากการวิเคราะห์ตัวอย่างที่เติมสารมาตรฐานที่ระดับ 5 เท่าของ LOQ (วิเคราะห์ 5 ซ้ำ)

ชนิดตัวอย่าง	mevinphos 0.1 ppm		methamidophos 0.25 ppm		malathion 0.1 ppm	
	mean	RSD	mean	RSD	mean	RSD
หอมหัวใหญ่	82.5	5.2	94.6	3.2	94.7	2.4
หอมแดง	85.0	4.6	101.1	7.1	102.6	4.1
ต้นหอม	78.7	3.5	98.5	5.3	94.3	3.6

ส่วนตัวอย่างกระเทียมแม้ว่าจะสกัดด้วยวิธีChonan T. แล้วก็ตามก็ยังไม่สามารถลด peak รบกวนได้ดีนัก ทำให้ไม่สามารถตรวจวัดสารที่มีชั่วแรง เช่น mevinphos และ methamidophos ได้ ส่วนประสิทธิภาพวิธีของสาร

malation และ parathion ที่ ระดับ LOQ และที่ 5 เท่าของ LOQ (0.02 และ 0.1 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม) มี ค่าเฉลี่ย % Recovery อยู่ระหว่าง 93.3% ถึง 107.1% มีค่า RSD เท่ากับ 1.5 ถึง 2.3 ดังแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 แสดงค่าเฉลี่ย และค่า RSD จากการวิเคราะห์ตัวอย่างกระเทียมที่เติมสารมาตรฐาน malathion และ parathion ที่ระดับ 0.02 และ 0.1 ppm (วิเคราะห์ 5 ซ้ำ)

สารมาตรฐาน	0.02 ppm		0.1 ppm	
	mean	RSD	mean	RSD
malathion	107.1	1.5	93.3	2.3
parathion	96.2	2.1	97.2	1.7

สำหรับผลการวิเคราะห์ตัวอย่างหอมหัวใหญ่ หอมแดง ต้นหอม และกระเทียม ที่เติมและไม่เติมสารมาตรฐาน malathion ที่ 0.1 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ซึ่งเตรียมตัวอย่างโดยวิธี Chonan T. แล้วเก็บไว้ 1 เดือน

จึงนำมาสกัดโดยวิธี Luke et al พบว่า ผักทุกตัวอย่างให้ผลวิเคราะห์ที่ไม่เปลี่ยนแปลงและค่า % Recovery ไม่ลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่วิเคราะห์ทันที ดังแสดงในตารางที่ 4

ตารางที่ 4 แสดงค่าเฉลี่ย % Recovery ของการวิเคราะห์ตัวอย่างที่เติมสารมาตรฐาน malathion 0.1 ppm ปั่นกับกรดฟอสฟอริก วิเคราะห์ทันทีและวิเคราะห์หลังจากเก็บไว้ 1 เดือน

ชนิดตัวอย่าง	วิเคราะห์ทันที*	เก็บไว้ 1 เดือน **
หอมหัวใหญ่	94.7	101.0
หอมแดง	102.6	100.7
ต้นหอม	94.3	96.5
กระเทียม	93.3	95.2

* วิเคราะห์ 5 ชั่วโมง
** วิเคราะห์ 2 ชั่วโมง

วิจารณ์

พืชตระกูล Allium ที่มีในประเทศไทย อันได้แก่ หอมหัวใหญ่ (Allium cepa) หอมแดง (Allium ascalonicum) ต้นหอม (Allium fistulosum) และ กระเทียม (Allium sativum) มีสารประกอบ sulfur ที่ให้กลิ่น คือ allicin หรือ 2-propene-1-sulfinothioic acid, S-2-propenyl-ester ⁽⁸⁾ ซึ่งเป็นสารที่สามารถถูกสกัดได้ด้วยวิธี Luke et al ทำให้เกิดปัญหาในการตรวจวัดด้วยเครื่องมือ GC-FPD ซึ่งเป็น detector ที่มีความไวและจำเพาะกับสาร phosphorus และ sulfur แต่เดิมต้องแก้ปัญหาด้วยการลดปริมาณตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์ลง ซึ่งเป็นผลให้ความไวของการตรวจวัดลดลง การนำวิธีวิเคราะห์ของ Chonan T. ซึ่งเตรียมตัวอย่างโดยการนำตัวอย่างที่ยังไม่ได้ sampling ไปแช่แข็ง ที่อุณหภูมิ -18 องศาเซลเซียส ก่อนอย่างน้อย 12 ชั่วโมง จึงนำมาปั่นกับกรดฟอสฟอริกเจือจาง ซึ่งจากผลการทดสอบประสิทธิภาพวิธีของตัวอย่าง หอมหัวใหญ่ หอมแดง และ ต้นหอม โดยการเติมสารมาตรฐาน mevinphos, methamidophos และ malathion ที่ระดับ LOQ และ 5

เท่าของ LOQ พบว่าได้ผลดีมีความถูกต้องและแม่นยำ เป็นที่ยอมรับได้ ส่วนกระเทียม พบว่าการใช้กรดฟอสฟอริก ยังไม่ได้ผลดีนักดังจะเห็นได้จาก chromatogram ของ sample blank ยังมี peak รบกวน จึงทำให้ไม่สามารถตรวจวัดสารที่เกิดใกล้กับ solvent peak ได้ เช่น mevinphos และ methamidophos แต่สำหรับ malathion และ parathion ที่มี peak เกิดช้ากว่าจะสามารถตรวจวัดได้ดี โดยเมื่อทดสอบวิธี ก็พบว่าความถูกต้องและแม่นยำเป็นที่ยอมรับได้เช่นกัน ซึ่งสำหรับกระเทียม ยังคงต้องค้นหาวิธีการอื่น ที่เหมาะสมต่อไป

เมื่อเปรียบเทียบผลการศึกษารั้งนี้กับผลของ Chonan T. พบว่าสอดคล้องกัน โดย Chonan T. ศึกษาในตัวอย่างหอมหัวใหญ่ (onion) และ welsh onion ที่เติมสารเคมีกำจัดศัตรูพืชชนิดสารประกอบฟอสเฟตชนิดต่าง ๆ (รวมทั้ง malathion และ parathion แต่ไม่มี methamidophos) ที่ระดับ 0.03 ถึง 0.125 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม พบว่าค่าเฉลี่ยร้อยละประสิทธิภาพวิธีอยู่ระหว่าง 75.0 ถึง 91.9 ยกเว้น สาร DDVP มีค่าเฉลี่ยร้อยละประสิทธิภาพวิธีต่ำ คือ 60.0 ถึง 64.9⁽⁷⁾

ในประกาศกระทรวงสาธารณสุข ฉบับที่ 163 (พ.ศ. 2538) มีการกำหนดค่าปริมาณสารตกค้างจากเคมีกำจัดศัตรูพืช malathion ในหอมหัวใหญ่และหอมแดง ไม่เกิน 8 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม⁽²⁾ เมื่อทำการศึกษาและทดสอบวิธีดังกล่าวแล้ว จึงทำให้มั่นใจได้ว่า การใช้วิธีดังกล่าวเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพห้องปฏิบัติการ ให้สามารถตรวจวัดสารเคมีกำจัดศัตรูพืช malathion และสารประกอบฟอสเฟตชนิดอื่น ๆ ได้มากขึ้น ซึ่งการตรวจพบสารชนิดอื่น ๆ ก็หมายความว่าคุณภาพของอาหารนั้นไม่เป็นไปตามประกาศกระทรวงฯ ทำให้การคุ้มครองผู้บริโภคในด้านการบริโภคอาหารที่มีสารพิษตกค้างมีประสิทธิภาพยิ่งขึ้น และยังมีประโยชน์ในการวิเคราะห์ปริมาณสารตกค้างที่ผู้บริโภคได้รับจริงต่อวันซึ่งต้องใช้วิธีตรวจที่มีความไวสูงอีกด้วย

การตรวจวิเคราะห์สารตกค้างในอาหารเป็นการตรวจวิเคราะห์สารปริมาณน้อย จำเป็นต้องมีการควบคุมคุณภาพผลวิเคราะห์โดยวิธีการต่าง ๆ เช่น การวิเคราะห์ method blank, sample blank, duplicate analysis, recovery study และ reserved portion analysis ดังนั้นการเตรียมตัวอย่างให้มีความเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneity) และการเก็บรักษาตัวอย่างให้มีสภาพใกล้เคียงกับตัวอย่างที่วิเคราะห์จึงเป็นสิ่งจำเป็น ตามปกติการวิเคราะห์สารกำจัดศัตรูพืชในอาหาร การชักตัวอย่าง (sampling) ให้เป็นตัวแทนที่แท้จริงและการเก็บรักษาตัวอย่าง (final sample) และส่วนที่เหลือ (reserved portion) เพื่อวิเคราะห์ซ้ำเมื่อจำเป็นจึงเป็นสิ่งสำคัญ ซึ่งคณะกรรมการอาหารระหว่างประเทศ (Codex Alimentarius Commission) ได้มีการกำหนดวิธีการชักตัวอย่างอาหารแต่ละชนิดที่จะทำการวิเคราะห์สารเคมีกำจัดแมลงไว้⁽⁹⁾ การใช้วิธีของ Chonan T. ซึ่งนำตัวอย่างที่ยังไม่ได้ sampling มาแช่แข็ง แล้วปั่นกับกรदनนั้น ถึงแม้ว่าจะมีเอกสารยืนยันว่าสารเคมีกำจัดศัตรูพืชชนิดสารประกอบฟอสเฟตส่วนใหญ่จะมีความคงตัว (stable)

ใน pH 3-6 มากกว่า pH ที่เป็นกลาง⁽¹⁰⁾ ก็ตาม คณะผู้วิจัยได้ทำการทดสอบโดยการเตรียมตัวอย่างที่เติมสารมาตรฐาน malathion ที่ระดับ 0.1 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม แล้วเตรียมด้วยวิธีของ Chonan T. แล้วจึงเก็บไว้ 1 เดือนในตู้แช่แข็ง แล้วจึงนำมาวิเคราะห์ด้วยวิธี Luke et al เปรียบเทียบค่า % Recovery กับตัวอย่างที่วิเคราะห์ทันที พบว่าหลังจาก 1 เดือน สาร malathion ในสภาพกรดอ่อน มีค่า % Recovery ไม่เปลี่ยนแปลง ทำให้แน่ใจได้ว่า ถ้ามีความจำเป็นต้องวิเคราะห์ reserved portion ซ้ำ ด้วยเหตุผลใด ๆ ก็ตาม ภายใน 1 เดือน จะยังได้ผลไม่เปลี่ยนแปลง

สรุป

เพื่อแก้ปัญหาการวิเคราะห์พืชตระกูล Allium ได้แก่ หอมหัวใหญ่ หอมแดง ต้นหอม และ กระเทียม ซึ่งมีสารประกอบซัลเฟอร์รบกวนการตรวจวัดด้วยเครื่องมือแก๊สโครมาโทกราฟี ชนิดเอฟพีดี ได้ศึกษาและทดสอบวิธีวิเคราะห์ของ Chonan T. ซึ่งนำตัวอย่างมาแช่แข็งไม่น้อยกว่า 12 ชั่วโมง ก่อนนำมาปั่นกับกรदनฟอสฟอริกเจือจางแล้วนำมาวิเคราะห์ด้วยวิธีที่ใช้อยู่เดิม คือ วิธีของ Luke et al พบว่าสำหรับ หอมหัวใหญ่ หอมแดง และ ต้นหอม ได้ผลเป็นที่น่าพอใจ ส่วนกระเทียมได้ผลในระดับหนึ่งยังคงจำเป็นต้องปรับปรุงวิธีต่อไป

คำขอบคุณ

ผู้เขียนขอขอบคุณ Dr. Y. Tonogai, JICA Expert ตามโครงการ Strengthening of Food Sanitation ที่ได้จัดหาวิธีวิเคราะห์ที่ใช้ในการศึกษา

เอกสารอ้างอิง

1. พระราชบัญญัติอาหาร พ.ศ. 2522 ประกาศกระทรวงสาธารณสุข ฉบับที่ 71 (พ.ศ. 2525) เรื่อง มาตรฐานอาหารบางชนิดที่มีสารพิษตกค้าง คัด

- จากราชกิจจานุเบกษา ฉบับพิเศษ เล่ม 99 ตอนที่ 168 ลงวันที่ 11 พฤศจิกายน 2525
2. พระราชบัญญัติอาหาร พ.ศ. 2522 ประกาศกระทรวงสาธารณสุข ฉบับที่ 163 (พ.ศ. 2538) เรื่องอาหารที่มีสารพิษตกค้าง คัดจากราชกิจจานุเบกษา ฉบับประกาศทั่วไป เล่ม 112 ตอนพิเศษ 24. ลงวันที่ 30 มิถุนายน 2538
 3. Codex Alimentarius Committee. 1984 Guide to Codex Recommendations concerning Pesticide Residues Part 8 Recommendations for Methods of Analysis of Pesticides. Joint FAO/WHO Food Standards Programme, FAO, Rome.
 4. McMahon B.M. and Wagner R.F. (editors) 1996 Pesticide Analytical Manual vol I 3rd edition U.S. Food and Drug Administration.
 5. Luke M.A., Froberg J.E., Doose G.M. and Masumoto H.T. 1981 Improved multiresidue Gas Chromatographic determination of organophosphorus, organonitrogen and organohalogen pesticide in produce, using flame photometric and electrolytic conductivity detectors. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 64(5) : 1187-1195.
 6. กนกพร อธิสุข, จิตผกา สันทัดรบ และกอบทอง ฐูปหอม 2538 การวิเคราะห์สารกำจัดศัตรูพืชชนิดสารประกอบฟอสเฟตในโครงการ Total diet study ว. กรมวิทย์. พ. 37(3) : 225-235
 7. Chonan T. 1992 Rapid determination of organophosphorus pesticides in onion and welsh onion by homogenization of frozen sample in dilute phosphoric acid. J. Food Hyg. Sci. 33 (6) : 543-547.
 8. Gove P.B. (editor) 1993 Webster's Third New International Dictionary of English Language Unbridged. Merriam-Webster Inc. USA.
 9. Codex Alimentarius Committee. 1984 Guide to Codex Recommendations concerning Pesticide Residues Part 5 Recommendations Methods of Sampling for the Determination of Pesticide Residues. Joint FAO/WHO Food Standards Programme, FAO, Rome
 10. IPCS International Programme on Chemical Safety. 1986 Environmental Health Criteria for Organophosphorus Insecticides: A General Introduction. WHO, Finland, p14.
-