ว กรมวิทย พ 2567; 66 (1): 67-90

การพัฒนาวิธีวิเคราะห์สารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชตกค้างในกะหล่ำปลี คะน้า แครอท และส้ม โดยเครื่อง GC-MS/MS

พรรคพล ชะพลพรรค และ วาสินี ว่องไว

ศูนย์วิทยาศาสตร์การแพทย์ที่ 1/1 เชียงราย อำเภอเมือง เชียงราย 57100

บทคัดย่อ ผักและผลไม้สดเป็นอาหารที่บริโภคอย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีประโยชน์ต่อร่างกายเป็นแหล่ง วิตามิน แร่ธาตุ และเส้นใยอาหาร ดังนั้นผักและผลไม้ที่ปลูกในเชิงพาณิชย์จึงมีการใช้สารเคมีเพิ่มผลผลิต ซึ่งมีความเสี่ยงสารเคมีตกค้างเป็นอันตรายต่อสุขภาพของผู้บริโภค ห้องปฏิบัติการได้ทวนสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์สารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชตกค้าง 122 ชนิดสาร ในกะหล่ำปลี คะน้า แครอท และส้ม โดยสกัดและกำจัดสิ่งรบกวนในตัวอย่างด้วยวิธี quick, easy, cheap, effective, rugged and safe (QuEChERS) และนำมาตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC-MS/MS โดยเทคนิค multiple reaction monitoring (MRM) เพื่อลดสารรบกวน วิธีนี้มีช่วงความเป็นเส้นตรงของการวิเคราะห์ที่ 5-500 ไมโครกรัมต่อกิโลกรัม อยู่ในเกณฑ์ยอมรับ (R^2 > 0.98) ความแม่น (accuracy) ในกะหล่ำปลี คะน้า แครอท และส้ม มีค่ากลับคืน %recovery ในช่วง 63.6-112.12%, 70.01-117.46%, 61.74-111.24% และ 49.00-117.74% ตามลำดับ และความเที่ยง (precision) ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) ไม่เกินร้อยละ 20.00 ค่าขีดจำกัดการตรวจพบ (LOD) และขีดจำกัดการตรวจพบเชิงปริมาณ (LOQ) 0.01 และ 0.02 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ตามลำดับ เพื่อให้ทราบสถานการณ์การตกค้าง ในปีงบประมาณ พ.ศ. 2565 จึงนำวิธีที่พัฒนาขึ้นนี้ตรวจวิเคราะห์สารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชในผักและผลไม้จำนวน 217 ตัวอย่าง พบว่ามีผักและผลไม้สดไม่ผ่านมาตรฐานจำนวน 63 ตัวอย่าง (ร้อยละ 29.03) ซึ่งสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชที่พบมากที่สุด 2 อันดับแรก คือ chlorfenapyr และ cypermethrin ดังนั้นวิธีดังกล่าวในคะน้าผ่านเกณฑ์การยอมรับทั้งหมด ในกะหล่ำปลี แครอท และส้ม ผ่านเกณฑ์จำนวน 88 สาร และไม่ผ่านเกณฑ์จำนวน 34 สาร อย่างไรก็ตามต้องมีการทวนสอบวิธีให้ผ่านเกณฑ์ ครอบคลุมประเภทของผัก ผลไม้ และชนิดสารตามที่กฎหมายกำหนดต่อไป

คำสำคัญ: สารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชตกค้าง, GC-MS/MS, ผักและผลไม้สด

Corresponding author E-mail: pakphon.c@dmsc.mail.go.th

Received: 6 June 2023 *Revised: 15 January 2024* *Accepted: 5 February 2024*

บทนำ

ผักและผลไม้เป็นอาหารที่มีแร่ธาตุ วิตามิน และใยอาหารมากมาย องค์การอนามัยโลกแนะนำให้บริโภคผักและผลไม้อย่างน้อย 400 กรัมต่อคนต่อวัน เพื่อลดความเสี่ยงต่อการเป็นโรคหัวใจและมะเร็งบางชนิด[1] ซึ่งการบริโภคผักและผลไม้ให้ได้ประโยชน์สูงสุด ควรเลือกบริโภคผักและผลไม้ให้หลากหลายชนิด เพื่อให้ได้คุณค่าสารอาหาร แร่ธาตุ วิตามิน และใยอาหารอย่างครบถ้วน ความนิยมบริโภคผักและผลไม้ที่เพิ่มมากขึ้นทำให้ผู้ประกอบการและเกษตรกรมีการเพาะปลูกเชิงพาณิชย์ และเพื่อเพิ่มผลผลิตเกษตรอาจมีการใช้ปัจจัยการผลิตต่าง ๆ เช่น สารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชและปุ๋ยเคมี เป็นต้น ทำให้มีความเสี่ยงการตกค้างของสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชในผลิตผลการเกษตร ซึ่งก่อให้เกิดผลกระทบกับสุขภาพทั้งแบบเรื้อรังและเฉียบพลันตามปริมาณของสารที่ได้รับ โดยสารเคมีเหล่านี้จะทำให้ร่างกายมีผลกับระบบภูมิคุ้มกันของร่างกายและอาจก่อให้เกิดมะเร็งได้ ประเทศไทยมีการกำหนดกฎหมายที่เกี่ยวข้องกับสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชตกค้างในผักและผลไม้สด ตามพระราชบัญญัติอาหาร พ.ศ. 2522 โดยประกาศกระทรวงสาธารณสุข (ฉบับที่ 387) พ.ศ. 2560 อาหารที่มีสารพิษตกค้าง[2] เกี่ยวข้องกับการกำหนดปริมาณสารพิษตกค้างสูงสุด (maximum residue limits; MRLs) แสดงข้อมูลของวัตถุอันตรายชนิดที่ 4 ตามพระราชบัญญัติวัตถุอันตราย พ.ศ. 2535 ค่าดีฟอลต์ลิมิต (default limits) สำหรับพืชและปริมาณสารพิษตกค้างสูงสุดที่ปนเปื้อนจากสาเหตุที่ไม่อาจหลีกเลี่ยงได้ (extraneous maximum residue limit; EMRL) เพื่อควบคุม กำกับดูแล ตรวจสอบสินค้านำเข้า และสินค้าเพื่อจำหน่ายภายในประเทศให้ได้มาตรฐาน มีคุณภาพ และความปลอดภัย

การวิเคราะห์สารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชตกค้างในผักและผลไม้ของศูนย์วิทยาศาสตร์การแพทย์ที่ 1/1 เชียงราย เดิมใช้เครื่องแก๊สโครมาโทรกราฟี (gas chromatography; GC) ที่มีหน่วยตรวจวัด 2 ชนิด คือ ไมโครอีซีดี (micro electron capture detector; μECD) และเอฟพีดี (flame photometric detector; FPD) สามารถตรวจวิเคราะห์สารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชได้ 53 ชนิดสาร เท่านั้น โดย μECD ตรวจวิเคราะห์ได้จำนวน 30 สาร และ FPD จำนวน 23 สาร วิธีการนี้มีขั้นตอนยุ่งยาก ใช้ระยะเวลาและกระบวนการวิเคราะห์นาน รวมทั้งมีข้อจำกัดด้านขอบข่ายชนิดสารที่วิเคราะห์ ปัจจุบันได้พัฒนาวิธีตรวจวิเคราะห์สารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชโดยใช้เทคนิค quick, easy, cheap, effective, rugged and safe (QuEChERS)[3] ตรวจวิเคราะห์ชนิดและปริมาณ โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทรกราฟีแมสสเปกโตรมิเตอร์ (gas chromatography-mass spectrometer/mass spectromer; GC-MS/MS) ซึ่งเป็นวิธีที่ง่าย รวดเร็ว ประหยัดสารเคมี และสามารถวิเคราะห์ชนิดและจำนวนสารได้มากขึ้น ทั้งลดการเสี่ยงสัมผัสสารเคมีและตัวทำละลายที่ใช้ในขั้นตอนสกัดและการวิเคราะห์ ที่อาจส่งผลกระทบต่อสุขภาพของเจ้าหน้าที่ผู้ปฏิบัติงานในระยะยาวได้ มีขอบข่ายการตรวจวิเคราะห์ 122 ชนิดสาร ซึ่งได้รับการถ่ายทอดเทคโนโลยีจากโครงการพัฒนาศักยภาพเครือข่ายห้องปฏิบัติการตรวจวิเคราะห์สารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืช จากสำนักคุณภาพและความปลอดภัยอาหาร กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ เพื่อให้ศูนย์วิทยาศาสตร์การแพทย์และเครือข่ายห้องปฏิบัติการได้มีศักยภาพในการตรวจวิเคราะห์ได้เอง ลดปัญหาการออกผลตรวจวิเคราะห์ล่าช้า และไม่ต้องส่งตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์ที่สำนักคุณภาพและความปลอดภัยอาหาร เมื่อพัฒนาวิธีและทดสอบความใช้ได้ของวิธีตรวจวิเคราะห์ด้วย GC-MS/MS แล้ว ได้นำวิธีที่พัฒนานี้ใช้ในการสำรวจเพื่อตรวจวิเคราะห์ตัวอย่างผักและผลไม้ เพื่อเฝ้าระวังการตกค้างของสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืช ที่นำเข้าผ่านด่านอาหารและยาแม่สาย เชียงแสน และเชียงของ ซึ่งเป็นพื้นที่รับผิดชอบของศูนย์วิทยาศาสตร์การแพทย์ที่ 1/1 เชียงราย ในปีงบประมาณ พ.ศ. 2565 โดยรวบรวมข้อมูลผลการตรวจวิเคราะห์ที่ได้วิเคราะห์และสังเคราะห์เพื่อสื่อสารกับเครือข่ายห้องปฏิบัติการตรวจวิเคราะห์สารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืช เพื่อหาแนวทาง ป้องกัน แก้ไข กำหนดมาตรการ และพัฒนาในพื้นที่ต่อไป

วัสดุและวิธีการ

สารเคมีและสารมาตรฐาน

สารเคมี: acetonitrile (C_2H_3N) HPLC grade (J.T.Baker, USA.), acetone (C_3H_6O) AR grade (Merck, Germany), n-Hexane (C_6H_{14}) HPLC grade (J.T.Baker, USA.), ethyl acetate ($C_4H_8O_2$) HPLC grade (RCI Labscan, Ireland.), magnesium sulfate anhydrous ($MgSO_4$) AR grade (Merck, Germany), sodium acetate ($C_2H_3NaO_2$) AR grade (Merck, Germany), 1% glacial acetic acid.($C_2H_4O_2$) AR grade (Merck, Germany), น้ำกรองบริสุทธิ์ 18.2 MΩ, dispersive SPE I ประกอบด้วย magnesium sulfate ($MgSO_4$) 150 mg, primary secondary amine sorbent (PSA) 50 mg และ graphite carbon black (GCB) 50 mg, dispersive SPE II ประกอบด้วย magnesium sulfate ($MgSO_4$) 150 mg, silica (SiO_2) type irregular particles 40-63 micron, 6 angstroms, 50 mg, primary secondary amine sorbent (PSA) 50 mg และ graphite carbon black (PSA) 50 mg (Vertical, Thailand)

สารมาตรฐาน: สารละลายผสมของสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชจำนวน 122 ชนิดสาร ความเข้มข้นอ้างอิงประมาณ 97.0-103.0 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร รายละเอียดชื่อสารมาตรฐานทั้ง 122 ชนิด ดังแสดงในตารางที่ 1 mass transition ของสาร ๆ ในเครื่อง GC-MS/MS เกรดวัสดุอ้างอิง certified reference material สารทั้งหมดเป็นผลิตภัณฑ์ของ CPAChem, C.P.A. Chem Ltd., France

เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่อง gas chromatograph-mass spectrometer/mass spectrometer (GC-MS/MS): (Agilent 7890 B, TQ 7000C Triple Quadrupole MS/MS, Agilent technologies, USA), เครื่องชั่งชนิด electronic balance 0.01 mg (Satorius, BSA224S-CW, Satorius group, France), moulinex (Marvel-X, MV289, Thailand), centrifuge ความเร็วรอบ 3,500-4,000 rpm (Dynamica, Velocity 14R), heating box (Thermo, TS-18822, Thermo Fisher Scientific, USA), vortex mixer (SI, vortex genie2, Scientific Industries, Thailand), freezer -18°C (Panasonic, SF-PC1497, Thailand), micropipette ขนาด 0.5-1,000 µl, (Accumax, Smart, India), คอลัมน์ HP-5MS, 30 m, 250 µm id, 0.25 µm film thickness (Agilent, HP-5MS, Agilent technologies, USA), centrifuge tube ขนาด 15 ml และ 50 ml, volumetric flask ขนาด 100 ml และ 200 ml, amber vial ขนาด 2 ml, graduated tube ขนาด 10 ml และ bottom glass insert ขนาด 400 µl

ตัวอย่างและการเตรียมตัวอย่าง

ตัวอย่างที่ใช้ในการทดสอบความใช้ได้ของวิธี ได้แก่ กะหล่ำปลี คะน้า แครอท และส้ม ซึ่งด่านอาหารและยาเชียงของส่งทดสอบ และไม่พบสัญญาณพีครบกวนสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชตกค้างทั้ง 122 ชนิดสาร เตรียมตัวอย่างตาม CAC/GL 41-1993[4] โดยกะหล่ำปลี คะน้า และส้มใช้หมดทุกส่วน แครอทใช้หัวทั้งหมดที่ตัดส่วนก้านใบออก แล้วนำตัวอย่างมาบดปั่นให้เป็นเนื้อเดียวกัน โดยแต่ละตัวอย่างมีน้ำหนัก 1.5 กิโลกรัม ชั่งแบ่งตัวอย่างใส่ในหลอด centrifuge tube ตัวอย่างละ 10.0 กรัม (analytical portion) ตัวอย่างที่ยังไม่ได้นำมาวิเคราะห์เก็บในตู้แช่ที่อุณหภูมิต่ำกว่า -18°C ก่อนนำไปเตรียมและทดสอบด้วยเครื่อง GC-MS/MS

วิธีเตรียมสารมาตรฐาน

Stock standard (122 ชนิดสาร) ความเข้มข้น 10 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร

ปิเปต stock standard ความเข้มข้น 100 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร ปริมาตร 1,000 ไมโครลิตร ลงในขวดวัดปริมาตร 10 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรให้ครบด้วย acetone

Intermediate standard ความเข้มข้น 1 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร

ปิเปต stock standard ความเข้มข้น 10 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร ปริมาตร 100 ไมโครลิตร ลงใน amber vial ขนาด 2 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วย matrix solution 900 ไมโครลิตร

Working standard ความเข้มข้น 500, 250, 100, 50, 20, 10 และ 5 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร

ปิเปต intermediate standard ความเข้มข้น 1 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร ปริมาตร 500, 250, 100, 50, 20, 10 และ 5 ไมโครลิตร ตามลำดับ ลงใน amber vial ขนาด 2 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วย matrix solution จนมีปริมาตร 1,000 ไมโครลิตร

วิธีการสกัดและการ clean up ตัวอย่าง ด้วยวิธี QuEChERS (extraction)[5,6]

ชั่งตัวอย่างที่บดละเอียด 10.0 กรัม ลงใน centrifuge tube ขนาด 50 มิลลิลิตร เติม acetonitrile ที่เติม 1% glacial acetic acid 10 มิลลิลิตร เขย่าอย่างแรงเป็นเวลา 1 นาที เติม magnesium sulfate anhydrous 4 กรัม และ sodium acetate 1 กรัม เขย่าอย่างแรงเป็นเวลา 1 นาที จากนั้นนำไปปั่นตกตะกอน (centrifuge) ด้วยความเร็วรอบประมาณ 3,500-4,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที แบ่งสารสกัดส่วนใสที่ได้ 5 มิลลิลิตร ใส่ใน centrifuge tube ขนาด 15 มิลลิลิตร นำไปทำให้บริสุทธิ์ clean up โดยการเติม dispersive SPE I เขย่าเป็นเวลา 1 นาที และนำไป centrifuge อีกครั้งด้วยความเร็วรอบประมาณ 3,500-4,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที แบ่งสารสกัดส่วนใสที่ได้ 2 มิลลิลิตร ใส่ใน graduated tube ขนาด 10 มิลลิลิตร นำไประเหยด้วย heating block ให้แห้ง ปรับปริมาตรด้วยสารละลายผสม n-hexane:ethyl acetate (3:1) จนครบ 1 มิลลิลิตร ปั่นผสมด้วยเครื่อง vortex mixer นำไปทดสอบหาชนิดและปริมาณสารเคมีกำจัดศัตรูพืชตกค้างด้วยเครื่อง GC-MS/MS

รายงานผลทดสอบในหน่วย มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ปริมาณของสารที่ตรวจพบคำนวณจากสูตรดังนี้

$$\text{multiplier factor} = \frac{\text{volume of extraction solvent} \times \text{final volume}}{\text{weight sample} \times \text{aliquot}}$$

volume of extraction solvent = ปริมาตรสารละลายที่ใช้สกัด (มิลลิลิตร)
weight sample = น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)
aliquot = ปริมาตรสารสกัดก่อนนำมาระเหย (มิลลิลิตร)
final volume = ปริมาตรสุดท้าย (มิลลิลิตร)

ดังนั้น

$$\text{multiplier factor} = \frac{10\ \text{mL} \times 1\ \text{mL}}{10\ \text{g} \times 2\ \text{mL}}$$

$$= 0.5\ \text{mL/g}$$

$$\text{ปริมาณสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืช, P (mg/kg)} = \frac{\text{amount (ng/mL)} \times \text{multiplier factor (mL/g)}}{1000}$$

โดย P = ปริมาณสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืช (mg/kg)
amount = ปริมาณความเข้มข้นของตัวอย่างที่อ่านจากจากเครื่อง (ng/mL)
multiplier factor = แฟคเตอร์ตัวคูณของวิธี

การตรวจวิเคราะห์ด้วย GC–MS/MS

การตรวจวิเคราะห์ชนิดและปริมาณสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชโดยเทคนิค GC-MS/MS (สภาวะของเครื่องมือพัฒนาขึ้นเองโดยห้องปฏิบัติการ) ใช้คอลัมน์: HP-5MS, 30 m, 250 µm id, 0.25 µm film thickness ที่สภาวะ Injector ALS, pulsed splitless mode, initial temp. 80°C, hold time 0.1 min, 300°C to 300°C cryogenic use temp. 50°C โดย injection volume เท่ากับ 3 µl GC oven temperature program เป็น initial temp. 70°C hold time 1 min, rate 50°C/min to 150°C, rate 6°C/min to 200°C, rate 16°C/min to 280°C hold time 8.5 min, rate 50°C/min to 300°C hold time 5.5 min, post-run temp. 70°C, equilibration time 2 min, ion source temp 280°C ใช้ Quadrupole temperature MS1 Quand และ MS2 Quand ที่ 180°C และใช้ constant pressure mode 23.6 psi ปริมาตรที่ฉีด 4 ไมโครลิตร จากนั้นตรวจวัดปริมาณโดยใช้ MRM mode ดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 Mass transition ของสารเคมีป้องกันและกำจัดศัตรูพืช 122 ชนิดสาร ในเครื่อง GC-MS/MS

Pesticides	RT (min)	Transition 1			Transition 2		
		Quantifier (m/z)	Dwell Time (ms)	CE (eV)	Qualifier (m/z)	Dwell Time (ms)	CE (eV)
1. DDE-p,p′	13.89	315.8 > 246.0	10	15	246.1 > 176.2	10	15
2. DDT-p,p′	15.19	235.0 > 165.2	10	20	237.0 > 165.2	10	20
3. DDD-p,p′	14.60	234.9 > 165.1	10	20	234.9 > 199.1	10	15
4. acephate	5.19	136.0 > 94.0	10	10	142.0 > 96.0	10	5
5. alachlor	10.94	188.1 > 160.2	10	10	188.1 > 132.1	10	15
6. aldrin	11.80	262.9 > 192.9	20	35	262.9 > 190.9	20	35
7. ametryn	10.98	227.0 > 58.1	10	10	185.0 > 170.0	10	5
8. bendiocarb	16.02	166.0 > 151.1	20	15	126.0 > 52.1	20	5
9. BHC-alpha	8.07	218.9 > 183.0	10	5	180.9 > 145.0	10	15
10. BHC-beta	8.92	216.9 > 181.1	20	5	181.0 > 145.0	10	15
11. BHC-delta	9.48	217.0 > 181.1	10	5	219.0 > 183.1	10	5
12. BHC-gamma	8.92	216.9 > 181.0	20	15	181.0 > 145.0	20	5
13. bifenthrin	15.94	181.2 >166.2	10	25	181.2 > 165.2	10	10
14. bromacil	11.59	207.0 > 190.0	10	15	205.0 > 188.0	10	15
15. bromophos-ethyl	13.20	358.7 > 302.8	10	15	241.9 > 96.9	10	30
16. bromopropylate	15.93	341.0 > 185.0	10	20	338.8 > 182.9	10	20
17. buprofezin	13.99	105.0 > 77.0	20	20	105.0 > 104.1	20	10
18. butachlor	13.43	176.1 > 147.1	10	10	160.1>132.1	10	10
19. cadusafos	7.76	158.8 > 97.0	20	15	158.8 > 131.0	20	5
20. carboxin	13.97	234.9 > 143.0	10	10	234.9 > 87.0	10	20
21. chlordane-cis	13.41	372.9 > 265.9	10	20	374.9 > 265.9	10	20
22. chlordane-oxy	12.64	114.9 > 51.1	20	25	114.9 > 87.0	20	15
23. chlordane-trans	13.12	372.8 > 265.8	20	15	374.8 > 265.8	20	15
24. chlorfenapyr	14.28	246.9 > 227.0	10	15	327.8 > 246.8	10	15
25. chlorfenvinphos	12.83	266.9 > 159.1	20	15	268.9 > 161.0	20	15
26. chlorobenzilate	14.38	251.1 > 139.1	10	15	139.1 > 75.1	10	30
27. chloroneb	5.75	191.0 > 113.0	20	15	208.0 > 193.1	20	10
28. chlorpropham	7.30	213.0 > 171.0	20	5	213.0 > 127.0	20	5
29. chlorpyrifos	11.90	196.9 > 169.0	15	15	198.9 > 171.0	15	15

ตารางที่ 1 Mass transition ของสารเคมีป้องกันและกำจัดศัตรูพืช 122 ชนิดสาร ในเครื่อง GC-MS/MS (ต่อ)

Pesticides	RT (min)	Transition 1			Transition 2		
		Quantifier (m/z)	Dwell Time (ms)	CE (eV)	Qualifier (m/z)	Dwell Time (ms)	CE (eV)
30. chlorpyrifos-methyl	10.59	285.9 > 92.9	15	20	124.9 > 78.9	15	5
31. cyanophos	8.96	242.9 > 109.0	20	10	108.9 > 79.0	20	5
32. cyfluthrin I	18.02	226.0 > 206.0	30	10	162.9 > 91.1	30	5
33. cyfluthrin II	18.12	226.0 > 206.0	30	10	162.9 > 127.1	30	5
34. cyfluthrin III+IV	18.26	162.9 > 90.9	30	15	198.9 > 170.1	30	25
35. cyhalothrin-lambda	16.67	197.0 > 141.0	20	10	197.0 > 161.0	20	10
36. cypermethrin I	18.40	181.0 > 152.0	30	20	181.2 > 152.1	10	25
37. cypermethrin II	18.52	162.9 > 91.1	30	5	209.0 > 141.0	30	20
38. cypermethrin III+IV	18.67	163.0 > 127.0	30	5	165.0 > 91.0	30	10
39. DCPA	12.02	300.9 > 223.0	20	25	313.8 > 257.8	10	25
40. DEET	6.47	119.1 > 91.0	10	10	119.1 > 65.1	10	20
41. deltamethrin	21.05	253.0 > 174.0	10	8	181.0 > 152.0	10	25
42. demeton-S-methyl	6.95	88.0 > 60.0	10	5	112.0 > 79.0	10	5
43. diazinon	9.28	199.1 > 93.0	30	15	179.0 > 137.0	30	20
44. dichlorvos	3.75	109.0 > 79.0	10	5	144.9 > 109.0	10	10
45. dicofol	11.95	139.0 > 111.0	10	10	250.0 > 139.0	20	8
46. dicrotophos	7.56	127.0 > 109.0	10	15	127.0 > 95.0	10	15
47. dieldrin	13.83	277.0 > 241.0	10	5	262.9 > 191.0	10	30
48. dimethoate	8.34	92.9 > 63.0	10	10	86.9 > 86.0	10	5
49. dioxathion	8.83	270.0 > 197.0	30	5	152.9 > 96.9	30	10
50. disulfoton	8.94	153.0 > 96.9	10	10	142.0 > 109.0	10	5
51. ditalimfos	13.48	130.0 > 102.1	10	10	148.0 > 130.1	10	10
52. Endosulfan-alpha	13.35	241.0 > 206.0	10	25	194.9 > 160.0	10	5
53. Endosulfan-beta	14.39	206.9 > 172.0	10	15	194.9 > 158.9	10	10
54. Endosulfan-sulfate	15.08	272.0 > 237.0	10	14	273.8 > 236.9	10	15
55. endrin	14.22	262.8 > 193.0	10	35	263.0 > 228.0	10	25
56. EPN	15.88	169.0 > 141.1	20	5	157.0 > 110.0	20	15
57. ethion	14.61	231.0 > 129.0	10	25	230.9 > 175.0	10	10
58. ethoprofos	7.10	138.9 > 97.0	20	5	157.9 > 114.0	20	5
59. etrimfos	9.85	291.0 > 181.0	10	5	181 > 153.1	10	5
60. fenchlorphos	11.01	285.0 > 269.9	10	15	286.9 > 272.0	10	15
61. fenitrothion	11.37	277.0 > 260.1	10	5	125.1 > 79.0	10	5
62. fenobucarb	6.80	149.9 > 121.1	20	5	121.0 > 77.0	20	15
63. fenpropathrin	15.98	181.1 > 152.1	10	25	265.0 > 210.0	10	10
64. fenthion	11.85	278.0 > 109.0	10	15	124.9 > 79.0	10	5
65. fenvalerate I	19.73	167.0 > 125.1	10	5	225.0 > 119.0	10	17
66. fenvalerate II	20.06	125.0 > 89.0	10	20	181.0 > 152.0	10	25
67. fipronil	12.88	350.8 > 254.8	10	15	254.9 > 228.0	10	15
68. fosthiazate I	12.30	195.0 > 139.0	10	5	199.0 > 102.0	10	5
69. fosthiazate II	12.35	195.0 > 103.0	10	5	199.0 > 102.0	10	5
70. heptachlor	10.76	271.7 > 236.9	10	15	273.7 > 236.9	10	15
71. eptachlor epoxide-cis	12.62	182.9 > 118.9	10	25	216.9 > 181.9	10	20

ตารางที่ 1 mass transition ของสารเคมีป้องกันและกำจัดศัตรูพืช 122 ชนิดสาร ในเครื่อง GC-MS/MS (ต่อ)

Pesticides	RT (min)	Transition 1			Transition 2		
		Quantifier (m/z)	Dwell Time (ms)	CE (eV)	Qualifier (m/z)	Dwell Time (ms)	CE (eV)
72. heptachlor epoxide-trans	13.40	352.8 > 262.9	10	15	354.8 > 264.9	10	15
73. heptenophos	6.45	124.0 > 89.0	10	10	124.0 > 63.0	10	35
74. hexachlorobenzene	8.19	283.8 > 213.9	10	35	283.8 > 248.8	10	15
75. hexazinone	15.31	171.0 > 71.1	10	10	171.0 > 85.0	10	10
76. isofenphos	12.82	212.9 > 121.1	10	10	212.9 > 185.1	10	5
77. isoprocarb	6.04	121.0 > 77.7	10	20	126.0 > 121.1	10	10
78. isoxathion	14.16	177.1 > 130.0	10	10	105.0 > 77.1	10	15
79. malathion	11.66	126.9 > 99.0	20	5	172.9 > 99.0	20	15
80. metalaxyl	10.97	234.0 > 146.1	10	20	234.0 > 174.1	10	10
81. methacrifos	5.65	208.0 > 180.0	10	5	208.0 > 93.0	10	15
82. methamidophos	3.84	141.0 > 95.0	10	5	95.0 > 64.0	10	10
83. methidathion	13.15	144.9 > 85.0	10	5	144.9 > 58.1	10	15
84. methoxychlor	15.96	227.0 > 141.1	10	35	227.0 > 169.0	10	25
85. metolachlor	11.78	238.0 > 162.2	10	10	162.2 > 133.2	10	15
86. metribuzin	10.40	198.0 > 82.0	10	15	198.0 > 55.0	10	30
87. mevinphos	5.00	127.0 > 109.0	10	10	127.0 > 95.0	10	15
88. monocrotophos	7.78	127.1 > 109.0	10	10	127.1 > 95.0	10	15
89. omethoate	6.75	155.9 > 110.0	10	5	155.9 > 79.0	10	20
90. parathion	11.93	290.9 > 109.0	10	10	138.9 > 109.0	10	5
91. parathion-methyl	10.59	262.9 > 109.0	10	10	125.0 > 47.0	10	10
92. permethrin I	15.87	183.1 > 168.1	10	10	183.1 > 165.1	10	10
93. permethrin II	15.96	182.9 > 155.1	10	10	182.9 > 168.1	10	10
94. phenthoate	12.88	274.0 > 121.0	10	10	274.0 > 125.0	10	15
95. phorate	7.85	121.0 > 65.0	10	10	128.9 > 65.0	10	15
96. phosalone	16.43	182.0 > 111.0	10	15	182.0 > 102.1	10	15
97. phosmet	15.89	160.0 > 77.1	10	20	160.0 > 133.1	10	10
98. phosphamidon	10.35	127.0 > 95.0	10	15	192.9 > 127.0	10	5
99. picoxystrobin	13.59	145.0 > 102.1	10	25	145 > 117.1	10	10
100. pirimiphos-ethyl	12.42	318.1 > 166.1	10	10	318.1 > 182.0	10	10
101. pirimiphos-methyl	11.43	290.0 > 125.0	10	20	232.9 > 125.0	10	5
102. profenofos	13.75	338.8 > 268.7	10	15	296.8 > 268.7	10	5
103. propachlor	6.87	120.0 > 77.1	10	5	120.0 > 92.0	10	5
104. propargite	15.38	135.0 > 107.1	10	10	149.9 > 135.1	10	5
105. propetamphos	8.97	138.0 > 110.0	10	5	138.0 > 64.0	10	15
106. prothiofos	13.69	266.9 > 239.0	10	5	308.9 > 238.9	10	15
107. pyrimethanil	9.20	198.0 > 183.1	10	15	198 > 158.1	10	20
108. quinalphos	12.88	146.0 > 118.0	10	10	157.0 > 129.1	10	15
109. quintozene	8.96	295.0 > 237.0	10	15	295.0 > 265.0	10	10
110. simazine	8.45	201.1 > 173.1	10	5	173.0 > 138.2	10	5
111. tebufenpyrad	16.02	332.9 > 171.0	10	20	332.9 > 276.0	10	5
112. tecnazene	6.82	260.9 > 203.0	10	10	214.9 > 179.0	10	10
113. terbacil	9.54	160.0 > 117.1	20	5	161.1 > 144.1	20	10

ตารางที่ 1 Mass transition ของสารเคมีป้องกันและกำจัดศัตรูพืช 122 ชนิดสาร ในเครื่อง GC-MS/MS (ต่อ)

Pesticides	RT (min)	Transition 1			Transition 2		
		Quantifier (m/z)	Dwell Time (ms)	CE (eV)	Qualifier (m/z)	Dwell Time (ms)	CE (eV)
115. tetrachlorvinphos	13.36	330.8 > 108.9	10	15	328.8 > 108.9	10	15
116. tetradifon	16.28	226.9 > 199.0	10	15	356.0 > 159.0	10	10
117. thiometon	8.12	125.0 > 79.0	10	10	125.0 > 47.0	10	15
118. tolclofos-methyl	10.87	265.0 > 250.0	10	5	124.9 > 47.0	10	5
119. tolylfluanid	12.73	237.9 > 137.0	10	15	136.9 > 91.1	10	20
120. triadimefon	11.98	208.0 > 181.1	10	5	208.0 > 127.0	10	15
121. triazophos	14.84	161.2 > 134.2	10	5	161.2 > 106.1	10	10
122. trifluralin	7.58	305.9 > 264.0	10	5	264.0 > 160.1	10	15

การทดสอบความใช้ได้ของวิธี (method validation)[7,8]

การทดสอบความจำเพาะเจาะจงของวิธี (specificity)

ฉีดสารมาตรฐานความเข้มข้น 500 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร จำนวน 7 ซ้ำ บันทึกค่า retention time (RT) และ ion intensity ratio เป็นการแสดงการแตกตัวเป็นไอออนและค่าพลังงานอิเล็คตรอนของสารมาตรฐาน เพื่อให้เกิดความจำเพาะเจาะจงของสารแต่ละชนิด ทดสอบ method blank โดยสกัดตามวิธีที่พัฒนาซึ่งใช้น้ำกลั่น 10.0 กรัม จำนวน 7 ซ้ำ และทดสอบ matrix blank สกัดตามวิธีที่พัฒนาจำนวน 7 ซ้ำ โดยนำตัวอย่างกะหล่ำปลี คะน้า แครอท และส้ม ที่ไม่มีการตกค้างของสารที่สนใจ นำมาทดสอบตามกระบวนเตรียมตัวอย่าง การสกัด และนำไปทดสอบหาชนิดและปริมาณสารเคมีกำจัดศัตรูพืชตกค้างด้วยเครื่อง GC-MS/MS เมื่อไม่พบพีคสัญญาณหรือพบพีคที่มีสัญญาณ signal-to-noise (S/N) น้อยกว่า 3 หรือ RT ขึ้นใกล้เคียงกับสารมาตรฐาน แสดงว่าวิธีมีความจำเพาะเจาะจง

ความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐาน (calibration curve)[9]

สร้างกราฟมาตรฐานแบบ matrix-matched calibration (MMC) โดยใช้สารสกัดในแต่ละชนิดจากกะหล่ำปลี คะน้า แครอท และส้ม ที่เป็น blank เป็นตัวทำละลาย เจือจาง intermediate standard solution สารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชจำนวน 122 ชนิดสาร ที่ความเข้มข้น 5, 10, 20, 50, 100, 250 และ 500 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร จำนวน 3 ซ้ำ และฉีดเข้าเครื่อง GC-MS/MS สร้าง calibration curve ระหว่าง concentration และ peak area นำมาคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (determination coefficient, R^2) เกณฑ์การยอมรับต้องมากกว่าหรือเท่ากับ 0.98[10]

ขีดจำกัดของการตรวจพบ (limit of detection; LOD)

ทดสอบโดยการเติมสารมาตรฐานผสมของสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชจำนวน 122 ชนิดสาร ลงในตัวอย่างกะหล่ำปลี คะน้า แครอท และส้ม ที่ความเข้มข้น 10 ไมโครกรัมต่อกิโลกรัม จำนวน 7 ซ้ำ และทดสอบตามวิธีที่พัฒนา ผลที่ได้ต้องตรวจพบสัญญาณของสารมาตรฐาน โดยที่ค่า S/N มากกว่า 3 และมี RT เท่ากับสารมาตรฐานนั้น ๆ

ขีดจำกัดของการตรวจพบเชิงปริมาณ (limit of quantitation; LOQ)

ทดสอบโดยการเติมสารมาตรฐานผสมของสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชจำนวน 122 ชนิดสาร ลงในตัวอย่างกะหล่ำปลี คะน้า แครอท และส้ม ที่ความเข้มข้น 20 ไมโครกรัมต่อกิโลกรัม จำนวน 7 ซ้ำ และทดสอบตามวิธีที่พัฒนา จากนั้นคำนวณหาปริมาณสารที่ตรวจพบ

เทียบกับสารมาตรฐาน %recovery ต้องผ่านเกณฑ์การยอมรับอยู่ในช่วง 70-120%[8] %RSD มีเกณฑ์การยอมรับต้องน้อยกว่าหรือเท่ากับร้อยละ 20[8] มี S/N มากกว่าหรือเท่ากับ 10 และมี mass ratio เป็นไปตามเกณฑ์

ช่วงความเป็นเส้นตรงของการวิเคราะห์ (linearity and working range)

ทดสอบโดยการเติมสารมาตรฐานลงในตัวอย่างกะหล่ำปลี คะน้า แครอท และส้ม ที่ความเข้มข้น 5, 10, 20, 50, 100, 250 และ 500 ไมโครกรัมต่อกิโลกรัม ทดสอบระดับละ 3 ซ้ำ และทดสอบตามวิธี สร้างกราฟระหว่างความเข้มข้นของสารมาตรฐานที่เติม (x-axis) กับความเข้มข้นของสารมาตรฐานที่ตรวจพบ (y-axis) จากนั้นคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R^2) เกณฑ์การยอมรับต้องมากกว่าหรือเท่ากับ 0.98[10]

การทดสอบความแม่นและความเที่ยง (accuracy and precision)

ทดสอบโดยการเติมสารมาตรฐานในตัวอย่างกะหล่ำปลี คะน้า แครอท และส้ม (sample blank) ที่ระดับ LOQ, 5 เท่า LOQ และ 25 เท่า LOQ ที่ความเข้มข้น 20, 100 และ 500 ไมโครกรัมต่อกิโลกรัม ตามลำดับ ทดสอบระดับละ 7 ซ้ำ และคำนวณ %recovery และ %RSD โดยเกณฑ์การยอมรับความแม่น %recovery ในช่วง 70-120%[8] และคำนวณ %RSD เกณฑ์การยอมรับต้องน้อยกว่าหรือเท่ากับร้อยละ 20[8]

การประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัด (uncertainty)[11-13]

การวิเคราะห์สารเคมีป้องกำจัดศัตรูพืชตกค้างในผักและผลไม้สด ทดสอบโดยใช้วิธีการของ EURACHEM โดยความไม่แน่นอนของการวัดต้องคำนึงถึงแหล่งความไม่แน่นอนทุกแหล่งที่มีผลกระทบต่อการวิเคราะห์ จากนั้นนำมาคำนวณค่าความไม่แน่นอนขยายที่ระดับความเชื่อมั่น 95% โดยใช้ค่า k = 2

การสำรวจสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชตกค้างในผักและผลไม้สด

ปีงบประมาณ พ.ศ. 2565 นำวิธีการที่พัฒนาขึ้นนี้ไปใช้สำรวจปริมาณสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชตกค้าง 122 ชนิดสาร ในผักและผลไม้สดจำนวน 217 ตัวอย่าง ได้รับตัวอย่างจากด่านอาหารและยาเชียงของ และแม่สาย โดยแบ่งกลุ่มดังนี้[14,15]

ตัวอย่างผักใบ (leafy vegetables) จำนวน 49 ตัวอย่าง เช่น คะน้า ผักกาดฮ่องเต้ ผักกาดเขียวกวางตุ้ง และผักใบเขียว เป็นต้น

ตัวอย่างผักตระกูลกะหล่ำ ยกเว้นผักใบของตระกูลกะหล่ำ (Brassica vegetables, except Brassica leafy vegetables) จำนวน 17 ตัวอย่าง เช่น กะหล่ำปลี บรอคโคลี และผักตระกูลกะหล่ำปลี เป็นต้น

ตัวอย่างผลไม้ตระกูลส้ม (citrus fruit) จำนวน 21 ตัวอย่าง เช่น ส้ม ส้มโอ และเลมอน เป็นต้น

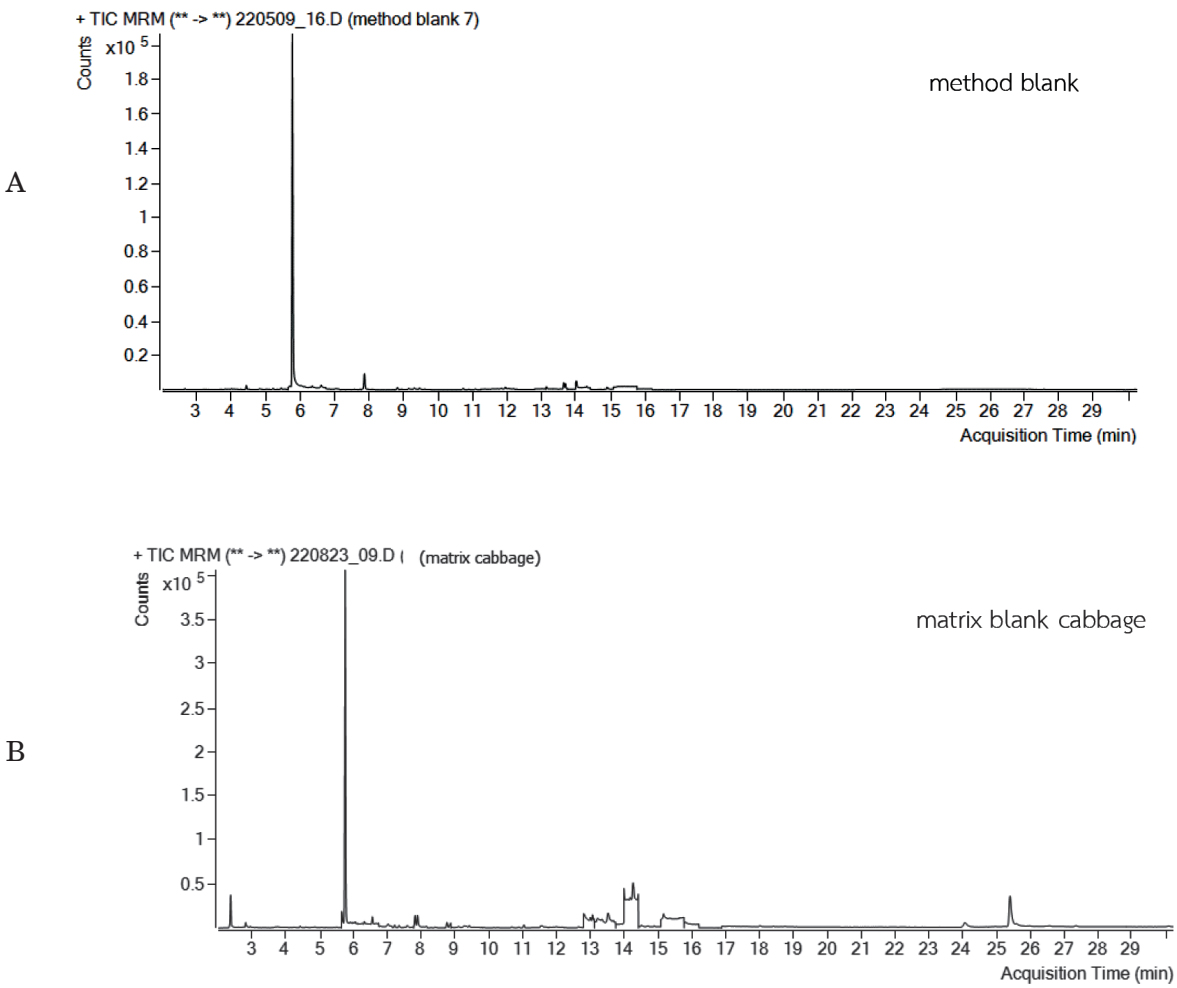
ตัวอย่างผักรากและหัว (root and tuber vegetables) จำนวน 1 ตัวอย่าง เช่น แครอท และแรดิช เป็นต้น

ตัวอย่างผักและผลไม้อื่น จำนวน 129 ตัวอย่าง เช่น ขึ้นฉ่าย ผักชี ถั่วลันเตา พริก แอปเปิ้ล และองุ่น เป็นต้น

ผล

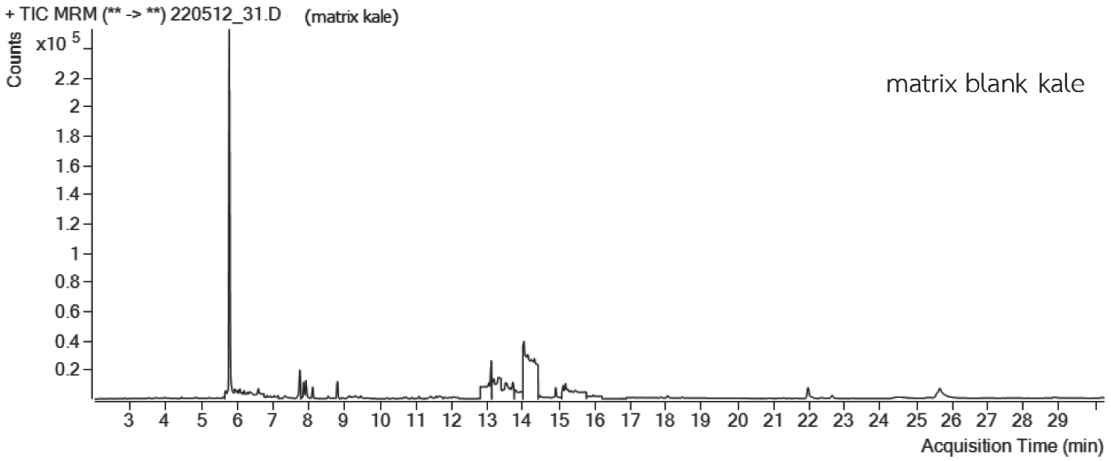
การศึกษานี้ใช้วิธีการสกัดและการกำจัดสิ่งรบกวนด้วยวิธี quick, easy, cheap, effective, rugged and safe (QuEChERS) และการตรวจวิเคราะห์แบบ multiple reaction monitoring (MRM) ด้วยเครื่อง GC-MS/MS จากทดสอบ method blank โดยใช้น้ำกลั่น 10 กรัม และการทดสอบ matrix blank โดยใช้ตัวอย่างกะหล่ำปลี คะน้า แครอท และส้ม สกัดตามวิธีที่พัฒนา ผลตรวจไม่พบสารรบกวนที่ให้สัญญาณพีคตรงหรือใกล้เคียงกับสารมาตรฐาน ทำให้สามารถตรวจวัดสัญญาณพีคสารเคมีป้องกันและกำจัดศัตรูพืชได้ชัดเจน ไม่มีสิ่งรบกวนจากเมทริกซ์ที่ศึกษา ดังแสดงในภาพที่ 1 และการสร้างกราฟสารมาตรฐานความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้น (concentration) กับพื้นที่ใต้พีค (peak area) โดยที่ความเป็นเส้นตรงที่สนใจมีความเข้มข้น

ในช่วง 5-500 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร มีความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง (linearity) โดยค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R^2) อยู่ระหว่าง 0.9950-0.9999 โดยกราฟมาตรฐานของสารทุกชนิดมีค่า (R^2) สูงกว่า 0.98 ดังแสดงในภาพที่ 2 วิธีที่พัฒนานี้มีขีดจำกัดของการตรวจพบและขีดจำกัดของการตรวจวัดเชิงปริมาณเท่ากับ 10 และ 20 ไมโครกรัมต่อกิโลกรัม ตามลำดับ ค่าความแม่นในกะหล่ำปลี คะน้า แครอท และส้ม อยู่ในช่วง 63.6-112.12%, 70.01-117.46%, 61.74-111.24% และ 49.00-117.74% ตามลำดับ โดยมีชนิดสารที่ผ่านเกณฑ์การยอมรับในตัวอย่างคะน้าทุกชนิดสาร ในตัวอย่างกะหล่ำปลี แครอท และส้ม จำนวน 94, 117 และ 121 ชนิดสาร ตามลำดับ มีความเที่ยงอยู่ในช่วง 0.82-18.83%, 0.52-18.95%, 0.46-19.57% และ 0.73-20.00% ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 2 และ 3 ซึ่งวิธีการที่พัฒนานี้ค่าความไม่แน่นอนที่คำนวณจาก chlorpyrifos ในตัวอย่างกะหล่ำปลีเท่ากับ 0.0149±0.0085 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม และสารที่ไม่สามารถตรวจพบได้ที่ความเข้มข้น 20 ไมโครกรัมต่อกิโลกรัม จำนวน 8 ชนิดสาร คือ dioxathion ในกะหล่ำปลีคะน้า และ acephate, BHC-delta, metribuzin, omethoate, phosmet, phosphamidon และ terbacil ในแครอท

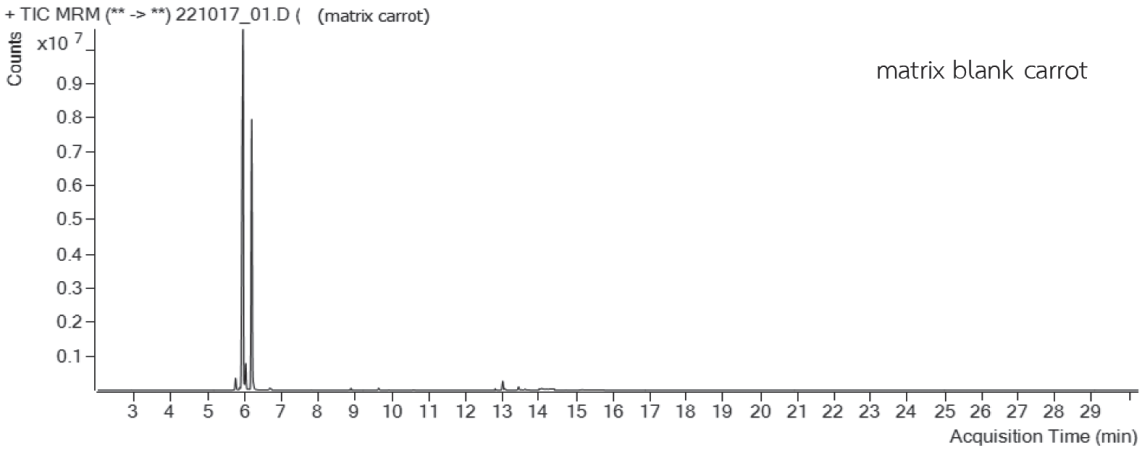


ภาพที่ 1 โครมาโทแกรมแสดงสัญญาณที่ปราศจากสารรบกวนและสารมาตรฐาน
a = method blank,
b = matrix blank cabbage,
c = matrix blank kale, d = matrix blank carrot,
e = matrix blank orange และ f = พีคสารมาตรฐาน standards 122 ชนิดสาร

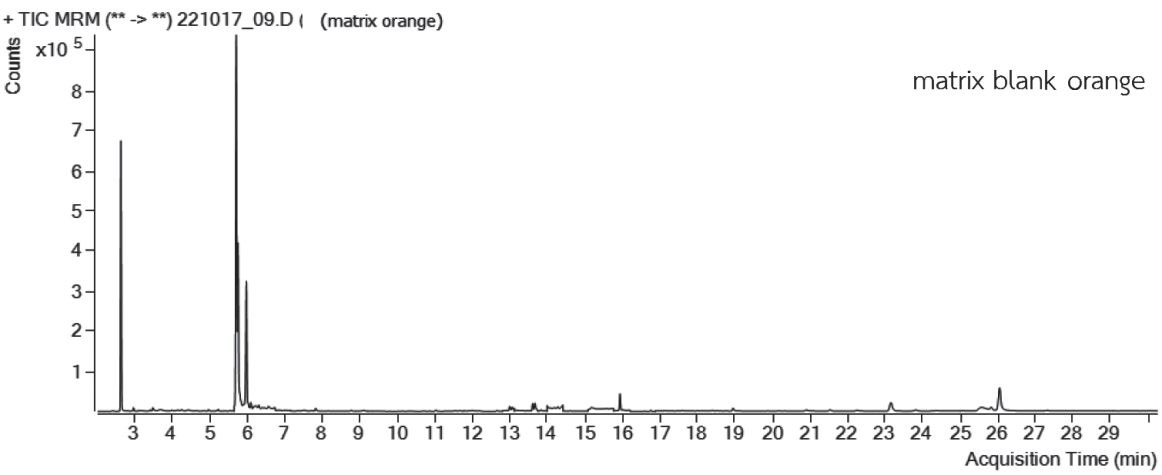
C



D



E



ภาพที่ 1 โครมาโทแกรมแสดงสัญญาณที่ปราศจากสารรบกวนและสารมาตรฐานของ (ต่อ)

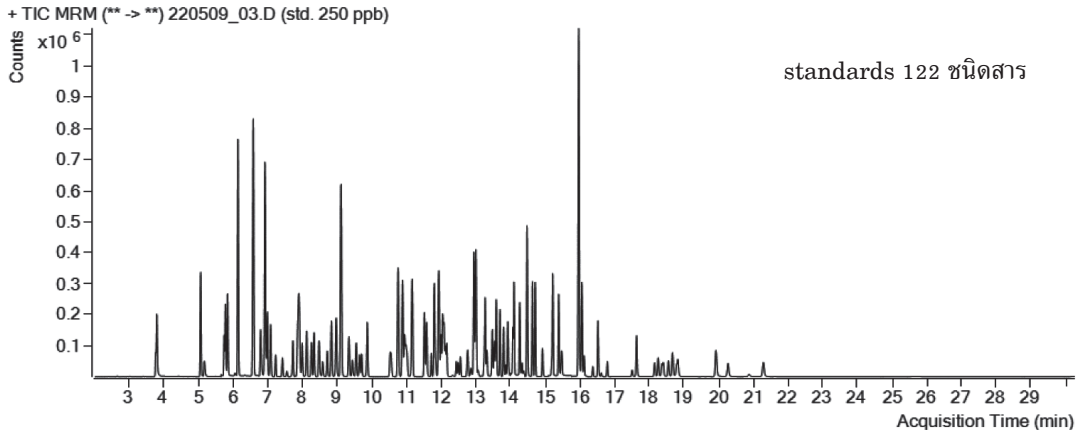
a = method blank,

b = matrix blank cabbage,

c = matrix blank kale, d = matrix blank carrot,

e = matrix blank orange และ f = พีคสารมาตรฐาน standards 122 ชนิดสาร

F



ภาพที่ 1 โครมาโทแกรมแสดงสัญญาณที่ปราศจากสารรบกวนและสารมาตรฐานของ (ต่อ)

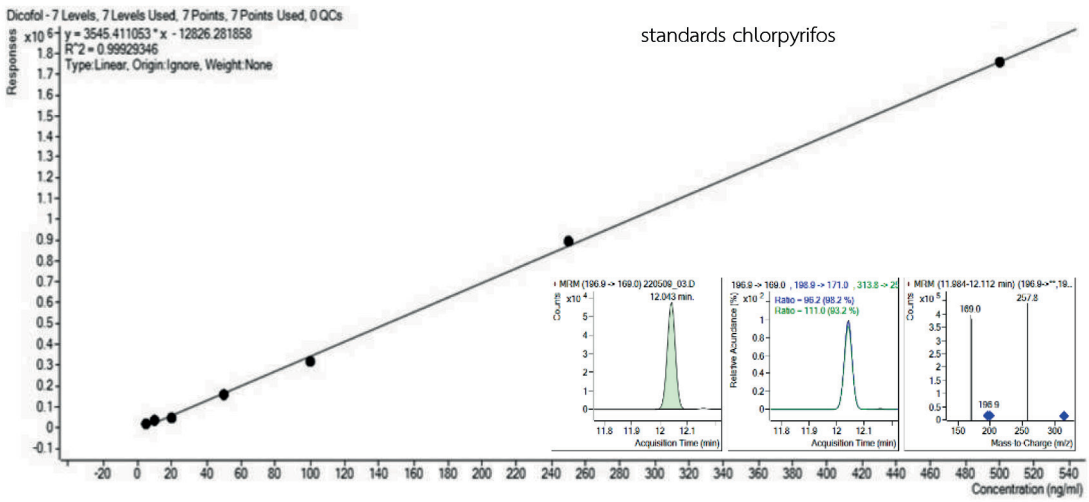
a = method blank,

b = matrix blank cabbage,

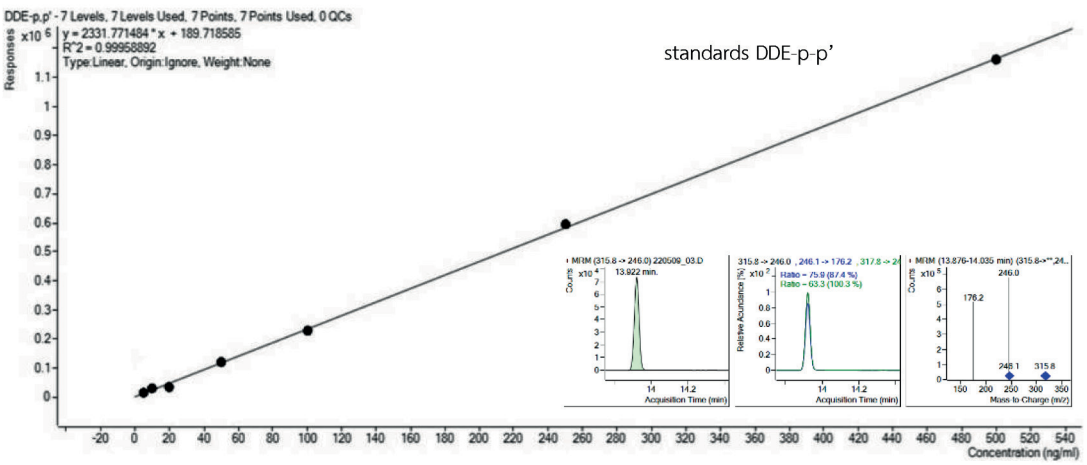
c = matrix blank kale, d = matrix blank carrot,

e = matrix blank orange และ f = พีคสารมาตรฐาน standards 122 ชนิดสาร

A



B



ภาพที่ 2 กราฟมาตรฐานและโครมาโทแกรมของสารมาตรฐาน

A = chlorpyrifos และ B = DDE-p-p'

ตารางที่ 2 ความแม่นและความเที่ยงของสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชทั้ง 122 ชนิดสาร ที่ความเข้มข้น 20, 100 และ 500 µg/kg ในกะหล่ำปลีและคะน้า

Pesticides	กะหล่ำปลี						คะน้า					
	20 µg/kg n = 7		100 µg/kg n = 7		500 µg/kg n = 7		20 µg/kg n = 7		100 µg/kg n = 7		500 µg/kg n = 7	
	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD
1. DDE-p,p′	86.60	9.46	73.60	3.48	80.00	2.75	79.67	7.20	105.52	1.01	100.34	0.95
2. DDT-p,p′	82.33	14.31	71.75	3.91	70.41	9.18	82.13	11.10	85.20	2.78	95.23	1.06
3. DDD-p,p′	91.78	13.99	72.65	3.37	95.20	4.36	76.50	6.97	96.35	2.52	92.68	1.03
4. acephate	72.91	8.18	109.53	3.63	75.23	4.45	91.95	1.62	74.90	8.86	87.72	2.53
5. alachlor	85.85	13.47	72.33	2.09	76.49	4.49	73.54	7.90	91.22	4.34	92.51	1.05
6. aldrin	85.88	10.56	76.34	3.34	84.41	2.34	79.48	6.12	102.64	1.32	100.16	1.38
7. ametryn	80.99	11.03	75.81	3.57	78.71	4.75	81.82	9.68	105.38	1.51	108.57	0.93
8. atrazine	86.36	10.93	74.71	3.72	78.95	3.11	77.44	7.69	104.87	1.30	106.04	1.07
9. BHC-alpha	84.12	9.92	75.52	3.84	83.87	3.08	83.22	9.27	94.92	0.83	95.77	0.08
10. BHC-beta	85.00	18.83	73.89	4.71	81.71	2.38	70.53	10.89	96.57	1.99	93.43	1.93
11. BHC-delta	81.43	14.18	73.22	5.91	65.77	2.40	81.26	8.30	97.55	1.82	95.87	1.51
12. BHC-gamma	87.62	8.58	73.89	4.87	63.60	2.54	76.87	1.98	86.58	1.47	92.86	1.30
13. bifenthrin	89.90	12.91	75.90	4.25	83.11	2.02	76.22	10.88	106.26	0.83	104.35	0.88
14. bromacil	79.32	17.18	73.16	2.33	72.43	6.10	74.45	6.06	113.78	1.44	112.12	1.38
15. bromophos-ethyl	79.65	9.95	71.96	3.98	68.63	3.89	85.66	11.45	107.17	1.39	102.09	1.05
16. bromopropylate	86.52	14.20	76.62	0.82	77.19	2.97	73.26	8.22	101.70	1.05	98.88	0.67
17. buprofezin	84.06	17.09	75.17	2.07	87.81	2.38	78.55	11.22	99.02	3.91	94.00	1.15
18. butachlor	82.05	12.88	77.50	1.94	66.86	8.25	76.21	2.88	100.16	1.76	93.82	1.56
19. cadusafos	87.67	11.90	74.54	4.21	93.51	2.94	73.29	7.50	102.94	2.17	101.89	1.11
20. carboxin	79.43	7.30	77.32	2.66	71.93	6.70	75.58	14.28	110.71	1.24	101.47	0.52
21. chlordane-cis	85.85	11.56	73.78	4.62	79.57	2.86	71.13	10.03	101.11	7.82	101.15	0.71
22. chlordane-oxy	88.93	10.93	73.35	2.66	84.78	2.43	71.52	8.57	94.73	1.06	93.99	7.37
23. chlordane-trans	86.69	11.80	74.54	4.70	77.44	2.18	72.30	9.57	109.29	1.38	105.07	1.52
24. chlorfenapyr	88.27	13.18	76.68	4.04	78.58	2.27	72.61	7.62	103.96	1.64	97.25	1.46
25. chlorfenvinphos	81.39	16.77	74.48	2.25	68.50	4.33	115.84	5.79	100.90	2.07	95.89	0.99
26. chlorobenzilate	89.81	13.25	72.87	3.82	84.30	2.29	72.75	8.32	96.38	0.92	89.76	1.39
27. chloroneb	93.65	14.60	71.29	3.46	89.08	3.69	71.36	8.40	93.94	3.05	93.65	2.28
28. chlorpropham	85.93	10.05	73.91	2.12	72.80	7.25	80.41	12.94	95.34	3.92	96.88	0.89
29. chlorpyrifos	84.04	12.42	71.56	4.09	73.65	4.21	77.45	2.66	108.44	1.25	103.64	1.35
30. chlorpyrifos-methyl	81.31	15.79	74.97	2.60	69.60	11.35	76.01	4.34	77.41	8.02	91.30	1.45
31. cyanophos	81.65	15.93	75.07	2.96	70.00	8.35	72.72	8.20	97.35	1.67	96.01	1.02
32. cyfluthrin I	87.43	17.42	93.36	9.55	75.07	4.06	70.75	9.93	81.75	3.08	83.05	1.48
33. cyfluthrin II	74.81	11.60	78.41	4.23	91.16	6.18	72.86	9.00	113.07	3.53	100.47	1.28
34. cyfluthrin III+IV	71.49	3.88	85.51	2.16	93.13	4.20	74.18	7.65	113.56	3.31	113.08	1.11
35. cyhalothrin-lambda	89.95	17.45	70.38	2.14	90.28	7.02	72.84	10.28	91.87	2.11	93.37	1.07
36. cypermethrin I	82.75	18.04	72.20	1.79	83.22	17.12	80.06	12.21	94.48	3.89	111.01	4.29
37. cypermethrin II	83.10	17.52	87.16	2.66	87.85	4.70	72.12	9.00	91.98	3.72	99.58	0.87
38. cypermethrin III+IV	84.13	15.25	85.52	2.91	92.35	4.81	86.60	7.46	96.02	4.02	100.13	1.24
39. DCPA	87.02	11.59	70.12	2.96	78.01	2.65	71.48	7.34	100.30	1.45	95.20	1.03
40. DEET	91.47	13.53	75.05	3.23	93.25	2.25	83.68	6.09	105.60	1.83	100.44	1.42
41. deltamethrin	71.66	8.91	87.54	1.74	81.37	14.82	72.69	8.11	85.23	9.42	99.52	8.92
42. demeton-s-methyl	80.30	15.37	81.41	3.01	68.53	5.91	76.68	3.21	109.50	6.81	114.36	1.98
43. diazinon	89.13	12.23	74.94	4.00	87.99	2.51	71.11	7.98	107.93	1.67	106.09	0.92
44. dichlorvos	78.08	13.11	70.96	4.31	80.40	12.74	79.37	4.67	109.36	1.99	111.21	1.68
45. dicofol	91.51	15.79	85.69	1.92	67.33	9.43	72.52	17.20	115.30	3.43	111.88	2.79

ตารางที่ 2 ความแม่นและความเที่ยงของสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชทั้ง 122 ชนิดสาร ที่ความเข้มข้น 20, 100 และ 500 µg/kg ในกะหล่ำปลีและคะน้า (ต่อ)

Pesticides	กะหล่ำปลี						คะน้า					
	20 µg/kg n = 7		100 µg/kg n = 7		500 µg/kg n = 7		20 µg/kg n = 7		100 µg/kg n = 7		500 µg/kg n = 7	
	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD
46. dicrotophos	74.56	15.33	86.93	3.40	68.55	5.19	ND	ND	74.48	10.41	80.94	1.70
47. dieldrin	86.12	11.03	77.31	4.98	75.84	3.32	75.49	6.81	101.30	1.69	97.56	2.46
48. dimethoate	77.11	16.70	80.23	4.23	66.94	8.63	95.06	7.41	82.64	9.23	97.10	5.87
49. dioxathion	ND	ND	110.11	3.30	87.45	6.22	ND	ND	ND	ND	ND	ND
50. disulfoton	81.99	10.29	87.67	2.24	96.14	2.73	102.04	14.24	99.42	2.04	101.24	1.00
51. ditalimfos	72.19	9.79	87.39	9.51	73.40	9.93	112.42	5.81	116.95	2.68	116.00	1.51
52. endosulfan-alpha	84.17	12.79	74.68	5.34	69.66	2.69	71.46	7.24	113.57	1.30	105.25	1.82
53. endosulfan-beta	84.84	9.58	72.68	2.18	76.10	4.85	72.98	7.90	101.07	1.27	93.71	1.64
54. endosulfan- sulfate	80.43	1.84	74.22	3.84	67.16	15.89	71.18	6.97	91.98	1.31	84.04	2.38
55. endrin	81.97	10.06	72.52	2.18	72.95	3.27	78.69	1.87	95.47	0.84	91.96	1.29
56. EPN	93.57	11.78	76.90	5.46	73.04	9.55	75.26	7.76	82.33	4.73	92.12	2.28
57. ethion	84.69	15.64	82.55	6.34	79.83	4.85	74.41	5.45	85.35	5.67	89.21	1.16
58. ethoprofos	86.49	11.73	71.59	3.44	90.08	3.81	72.86	8.14	103.79	2.95	103.71	1.06
59. etrimfos	86.09	14.36	74.29	2.89	80.70	5.94	75.04	6.11	117.17	2.50	117.46	1.17
60. fenchlorphos	82.89	13.71	73.36	1.95	67.06	7.21	78.39	7.22	96.67	1.65	95.59	1.15
61. fenitrothion	77.97	11.78	76.80	3.13	80.68	13.42	108.28	7.19	70.15	7.73	80.07	2.61
62. fenobucarb	86.74	12.86	76.07	3.79	88.86	4.56	77.43	6.97	101.88	2.65	100.56	0.95
63. fenpropathrin	88.27	14.32	70.31	3.08	72.16	3.56	74.17	9.78	103.67	0.82	100.91	1.20
64. fenthion	84.67	15.56	83.56	3.01	67.77	6.81	71.62	8.43	105.93	1.62	98.13	1.05
65. fenvalerate I	76.29	4.04	84.56	6.10	86.62	5.93	73.44	8.34	110.38	3.05	114.54	3.90
66. fenvalerate II	88.97	12.50	77.48	5.32	92.06	7.80	99.29	18.56	81.70	5.84	87.17	2.49
67. Fipronil	89.28	6.45	74.01	3.17	81.06	6.95	82.25	8.24	114.60	7.98	95.50	1.50
68. fosthiazate I	87.46	12.27	87.64	4.71	65.45	4.07	105.54	7.92	92.34	11.90	78.56	4.20
69. fosthiazate II	91.42	8.74	87.57	6.56	64.57	3.88	93.49	9.38	99.47	5.17	77.63	13.95
70. heptachlor	75.51	5.84	71.10	3.20	80.87	4.68	94.38	10.09	77.61	8.79	89.12	0.98
71. heptachlor epoxidecis	87.40	11.99	73.53	3.76	68.44	6.49	73.78	12.10	105.90	13.98	100.75	11.80
72. heptachlor epoxidetrans	87.41	13.93	74.33	1.98	79.97	2.26	73.78	9.52	96.25	0.98	94.01	1.39
73. heptenophos	95.91	4.15	72.79	3.46	68.45	5.79	75.21	5.42	79.68	4.89	82.13	1.93
74. hexachlorobenzene	91.58	11.87	74.21	4.55	90.18	2.21	71.87	7.53	88.94	1.76	88.96	1.25
75. hexazinone	83.02	11.55	72.87	1.79	72.20	7.02	98.45	7.85	111.99	5.36	108.91	1.49
76. Isofenphos	83.82	11.29	74.76	1.77	80.76	2.94	71.37	10.17	104.29	1.12	95.33	1.05
77. Isoprocarb	92.62	14.48	75.53	4.55	87.81	4.12	85.82	5.80	99.34	1.89	100.21	1.45
78. Isoxathion	93.90	13.90	75.90	2.60	71.78	2.59	75.63	9.58	83.93	2.79	80.37	1.89
79. malathion	77.02	16.10	73.06	2.67	68.36	11.60	72.22	7.00	95.17	4.02	92.81	1.31
80. metalaxyl	82.82	11.16	74.50	4.27	68.25	5.13	73.15	5.92	106.23	1.36	96.99	1.34
81. metacrifos	81.48	13.63	70.62	5.31	81.21	5.22	79.33	6.51	94.77	1.26	95.77	2.54
82. methamidophos	86.78	9.80	78.02	4.22	72.45	4.81	76.45	0.99	89.05	8.59	103.21	2.73
83. methidathion	95.25	14.19	84.76	3.54	73.17	6.18	110.08	5.03	89.55	3.55	84.86	1.80
84. methoxychlor	85.45	16.64	71.18	4.27	71.28	7.78	76.93	13.64	84.48	3.21	94.41	0.84
85. metolachlor	83.76	14.30	70.23	2.74	71.86	4.01	70.23	9.77	104.63	1.58	98.52	3.27
86. metribuzin	86.39	10.57	71.37	4.91	68.60	3.89	86.97	8.60	112.71	3.37	109.67	2.03
87. mevinphos	83.77	10.47	72.59	5.28	74.30	5.71	70.53	6.22	99.98	7.08	107.74	2.87
88. monocrotophos	97.37	9.85	107.06	3.94	72.44	7.41	74.63	4.43	76.12	11.94	82.13	2.49
89. omethoate	77.73	13.05	109.67	3.72	94.98	6.20	70.01	18.95	84.28	15.05	96.09	2.80
90. parathion	79.17	18.82	72.24	2.71	72.34	11.51	109.04	7.10	71.34	6.09	87.82	3.63

หมายเหตุ: ND คือ Not detected

ตารางที่ 2 ความแม่นและความเที่ยงของสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชทั้ง 122 ชนิดสาร ที่ความเข้มข้น 20, 100 และ 500 µg/kg ในกะหล่ำปลีและคะน้า (ต่อ)

Pesticides	กะหล่ำปลี						คะน้า					
	20 µg/kg n = 7		100 µg/kg n = 7		500 µg/kg n = 7		20 µg/kg n = 7		100 µg/kg n = 7		500 µg/kg n = 7	
	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD
91. parathion-methyl	82.11	16.08	70.28	4.57	71.32	10.52	75.39	4.47	77.62	7.34	91.53	1.28
92. permethrin I	92.67	13.29	72.65	5.20	85.56	1.50	74.11	9.03	105.64	2.91	103.72	0.99
93. permethrin II	81.31	15.89	70.97	2.40	72.81	8.14	79.89	12.85	95.08	5.49	97.32	1.34
94. phenthoate	80.39	12.90	72.73	3.86	67.96	4.88	75.87	6.29	89.24	6.78	93.97	1.05
95. phorate	86.82	9.29	72.01	5.30	93.21	2.98	75.64	7.08	94.10	2.98	97.55	1.15
96. phosalone	82.65	14.67	74.83	4.39	69.06	5.56	94.04	4.15	96.25	5.64	91.61	1.42
97. phosmet	83.66	8.22	100.10	13.67	72.24	9.17	77.51	8.47	71.60	4.27	84.95	2.43
98. phosphamidon	88.41	7.01	81.07	4.86	86.25	8.75	89.41	10.53	90.56	14.65	95.25	2.10
99. picoxystrobin	89.46	11.72	71.03	6.07	88.54	1.91	71.04	6.63	101.70	1.15	90.84	0.86
100. pirimiphos-ethyl	82.30	13.33	71.16	4.64	76.02	2.04	72.05	7.93	99.40	1.45	94.75	1.68
101. pirimiphos-methyl	82.82	14.15	70.60	4.97	77.50	3.45	72.21	8.22	98.29	1.23	95.24	1.11
102. profenofos	82.21	12.82	75.45	3.53	70.94	5.40	99.47	4.92	92.02	1.83	86.08	2.26
103. propachlor	84.95	12.98	72.33	2.59	77.01	6.94	71.97	8.79	101.42	3.00	97.35	2.81
104. propargite	95.04	10.00	71.01	1.34	70.32	9.68	70.89	10.01	116.80	1.68	108.73	6.41
105. propetam phos	86.60	13.28	85.67	2.88	90.61	2.94	106.11	9.30	96.76	3.63	97.70	1.07
106. prothiofos	85.05	10.70	75.53	3.88	72.94	3.95	74.98	6.31	99.61	0.86	95.69	1.11
107. pyrimethanil	75.86	3.78	72.89	4.72	81.10	3.54	111.50	12.62	101.80	0.72	101.28	1.23
108. quinalphos	80.56	12.25	78.42	3.29	69.73	8.20	74.58	6.61	106.44	1.49	97.99	1.17
109. quintozene	79.88	7.45	71.04	3.64	68.98	11.27	89.12	17.26	74.88	8.27	91.18	1.46
110. simazine	83.94	10.16	74.27	5.01	78.37	4.00	75.33	6.05	101.61	1.28	102.81	0.89
111. tebufenpyrad	86.01	13.40	71.22	4.66	75.75	2.86	71.71	10.51	113.33	0.56	109.90	0.78
112. tecnazene	81.51	7.68	71.59	5.04	73.48	4.84	97.38	17.80	77.57	7.74	91.64	1.49
113. terbacil	85.00	14.76	74.35	2.62	66.09	7.74	70.74	7.38	109.36	5.65	104.93	1.02
114. terbufos	85.61	10.85	85.54	2.01	90.75	2.90	72.42	8.27	93.28	4.60	97.63	1.04
115. tetrachlorvinphos	80.79	8.63	80.94	5.32	65.89	9.21	94.40	2.77	94.99	1.92	80.65	3.56
116. tetradifon	87.68	12.52	72.56	2.23	67.40	1.93	72.76	8.50	109.50	0.81	106.25	0.72
117. thiometon	84.13	9.33	85.86	3.03	84.41	4.52	70.34	10.70	102.18	1.67	103.83	1.35
118. tolclofos-methyl	85.26	12.60	71.04	2.98	79.51	4.33	70.33	6.51	98.84	2.54	95.28	3.28
119. tolylfluanid	72.24	17.21	112.12	2.90	79.46	16.43	97.93	4.62	101.93	6.17	91.97	3.67
120. triadimefon	81.63	10.73	73.66	2.28	77.92	4.19	70.10	8.96	104.24	0.91	95.85	1.23
121. triazophos	86.83	10.39	74.45	6.25	70.98	6.42	109.16	5.49	90.49	3.09	88.82	1.37
122. trifluralin	85.33	14.98	88.26	1.72	70.06	9.34	78.73	4.84	70.95	5.05	89.68	1.58

ตารางที่ 3 ความแม่นและความเที่ยงของสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชทั้ง 122 ชนิดสาร ที่ความเข้มข้น 20, 100 และ 500 µg/kg ในแครอทและส้ม

Pesticides	กะหล่ำปลี						คะน้า					
	20 µg/kg n = 7		100 µg/kg n = 7		500 µg/kg n = 7		20 µg/kg n = 7		100 µg/kg n = 7		500 µg/kg n = 7	
	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD
1. DDE-p,p′	103.07	5.07	104.10	3.59	91.18	1.28	86.53	9.03	109.99	2.23	102.52	1.32
2. DDT-p,p′	91.12	6.05	74.73	4.67	80.17	9.78	79.42	7.41	110.86	1.07	90.99	5.45
3. DDD-p,p′	107.26	5.10	97.87	2.32	83.50	4.05	75.77	3.81	90.19	2.68	94.73	7.18
4. acephate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	94.76	14.64	104.95	6.76	103.92	2.23
5. alachlor	106.13	4.84	91.68	1.90	77.29	1.36	83.16	13.78	99.03	1.38	99.60	7.10
6. aldrin	96.59	3.24	100.87	1.52	86.87	1.63	80.63	9.27	104.99	3.72	112.04	3.91
7. ametryn	102.92	4.95	90.08	2.15	78.46	2.07	90.04	8.60	94.78	1.79	98.79	8.61
8. atrazine	100.69	6.04	93.56	1.19	81.44	2.41	71.68	2.55	104.68	1.96	110.37	2.04
9. BHC-alpha	97.00	5.23	91.80	0.92	82.33	1.56	87.72	7.77	97.59	3.68	110.38	1.83
10. BHC-beta	86.14	2.52	89.30	1.28	71.57	2.48	85.21	9.33	103.82	3.79	98.92	7.31
11. BHC-delta	ND	ND	ND	ND	ND	ND	79.89	9.36	93.99	2.86	97.21	5.47
12. BHC-gamma	85.69	1.95	87.67	1.59	84.86	2.97	73.64	2.79	100.33	1.29	81.59	17.51
13. bifenthrin	95.21	5.65	85.71	6.50	71.49	2.08	75.62	5.69	84.71	5.49	93.68	4.65
14. bromacil	86.22	11.99	74.59	4.03	71.48	10.31	84.62	4.61	92.53	2.15	103.68	3.26
15. bromophos-ethyl	104.06	6.49	92.62	2.84	83.56	2.63	82.68	12.10	98.69	0.99	95.77	5.97
16. bromopropylate	88.84	3.73	81.30	8.10	71.99	5.97	84.36	9.93	88.49	10.94	97.06	3.41
17. buprofezin	91.01	13.37	83.87	3.80	81.71	3.14	79.65	7.74	95.57	1.53	93.98	4.87
18. butachlor	101.68	7.16	71.71	3.60	73.12	0.90	72.47	11.40	107.71	1.51	101.85	6.85
19. cadusafos	101.07	5.77	93.89	0.91	80.26	7.92	75.50	11.04	99.34	2.59	106.13	3.42
20. carboxin	81.08	11.09	71.98	6.59	94.40	6.84	77.59	5.08	81.49	10.53	93.13	3.64
21. chlordane-cis	105.55	4.59	103.25	5.55	91.35	4.07	83.20	13.47	107.61	3.48	95.38	5.88
22. chlordane-oxy	100.68	3.06	92.30	1.71	79.60	0.93	88.08	9.49	104.60	1.95	111.28	2.17
23. chlordane-trans	108.41	2.89	101.07	3.17	91.14	1.01	70.31	5.63	103.01	4.76	101.55	6.31
24. chlorfenapyr	99.98	3.81	77.93	6.37	70.92	1.61	70.69	6.02	93.15	3.61	97.00	6.19
25. chlorfenvinphos	108.46	2.51	74.75	3.52	87.03	2.12	84.76	9.96	95.17	5.52	95.20	7.72
26. chlorobenzilate	100.15	4.40	87.34	5.42	77.83	1.44	83.56	9.59	94.20	3.11	93.21	3.45
27. chloroneb	87.09	5.86	100.50	7.56	82.19	0.97	87.27	10.31	94.49	12.18	99.24	1.24
28. chlorpropham	91.20	9.06	111.24	2.80	87.22	2.18	73.79	5.85	107.69	3.23	109.06	3.24
29. chlorpyrifos	101.18	5.89	91.38	1.62	79.36	1.35	73.78	8.42	102.28	4.14	99.60	4.38
30. chlorpyrifos-methyl	98.90	4.91	75.94	2.01	90.03	2.74	85.93	7.74	96.25	5.72	112.05	2.84
31. cyanophos	103.87	5.17	74.63	6.04	76.58	4.71	78.82	6.04	97.95	2.57	106.85	4.14
32. cyfluthrin I	92.33	4.19	76.55	3.42	93.32	8.11	96.73	10.49	85.76	2.28	71.81	5.75
33. cyfluthrin II	87.93	13.22	74.35	2.58	86.13	7.42	91.11	11.69	106.82	2.84	93.36	3.22
34. cyfluthrin III+IV	85.80	4.82	72.80	3.45	94.14	2.69	75.48	6.23	107.24	1.90	97.54	5.36
35. cyhalothrin- lambda	90.74	3.58	74.09	3.71	83.26	9.88	85.51	5.41	100.76	2.94	112.22	1.70
36. cypermethrin I	86.32	6.81	75.50	2.88	96.86	2.07	89.24	3.88	113.03	2.04	110.02	3.36
37. cypermethrin II	87.27	6.65	76.12	4.84	92.53	2.45	81.46	3.71	105.71	4.97	91.05	9.89
38. cypermethrin III+IV	82.29	10.78	75.66	3.02	95.33	7.01	82.81	3.96	101.57	6.42	78.25	3.49
39. DCPA	105.76	4.42	103.63	1.95	91.03	3.50	71.89	5.52	102.55	5.28	97.84	5.11
40. DEET	93.78	6.17	99.42	1.10	85.27	1.44	85.10	3.11	101.03	5.88	97.00	2.81
41. deltamethrin	91.24	8.35	72.17	4.26	71.36	4.76	71.11	4.15	105.04	3.49	108.83	1.88
42. demeton-s-methyl	98.21	7.11	75.73	1.46	73.81	3.66	97.13	6.50	96.86	1.53	108.62	1.98
43. diazinon	99.58	4.89	99.46	0.84	87.24	1.57	71.28	5.50	98.38	1.69	110.64	0.96
44. dichlorvos	108.36	8.28	84.48	6.68	70.55	0.46	99.50	8.22	102.86	9.61	92.98	4.19

หมายเหตุ: ND คือ Not detected

ตารางที่ 3 ความแม่นและความเที่ยงของสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชทั้ง 122 ชนิดสาร ที่ความเข้มข้น 20, 100 และ 500 µg/kg ในแครอทและส้ม (ต่อ)

Pesticides	กะหล่ำปลี						คะน้า					
	20 µg/kg n = 7		100 µg/kg n = 7		500 µg/kg n = 7		20 µg/kg n = 7		100 µg/kg n = 7		500 µg/kg n = 7	
	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD
46. dicrotophos	79.80	13.10	85.74	2.90	71.64	3.15	83.21	10.41	106.02	3.23	97.91	3.23
47. dieldrin	109.04	1.85	100.97	3.38	91.71	2.56	71.67	7.18	106.91	1.99	92.51	5.14
48. dimethoate	90.95	5.07	90.83	0.63	81.88	4.81	80.99	14.85	92.56	3.88	100.11	3.36
49. dioxathion	76.44	15.76	103.39	3.82	98.70	1.81	80.49	10.94	86.78	7.09	77.11	11.23
50. disulfoton	100.80	6.78	96.68	0.87	86.19	3.95	76.35	11.53	98.11	2.90	113.66	2.82
51. ditalimfos	93.75	6.68	88.64	6.75	73.45	3.80	71.04	4.37	115.85	0.87	109.81	3.75
52. Endosulfan-alpha	100.12	4.39	92.51	2.86	85.31	3.03	72.66	11.73	102.20	7.55	92.06	6.00
53. endosulfan-beta	107.43	2.97	85.94	5.46	76.01	6.28	73.36	7.92	103.60	1.03	98.39	2.20
54. endosulfan-sulfate	100.96	7.62	72.65	5.01	75.87	4.45	73.80	13.83	103.43	2.63	101.60	1.87
55. endrin	106.60	3.40	92.24	4.19	87.67	1.13	72.13	7.98	96.46	5.86	93.78	5.86
56. EPN	80.28	7.18	79.08	8.75	74.51	4.58	98.65	3.56	86.33	8.48	110.07	3.27
57. ethion	98.24	6.97	70.49	4.71	74.59	4.85	71.98	5.43	92.64	2.38	95.81	4.71
58. ethoprofos	102.80	4.79	93.01	0.82	81.04	0.94	70.58	5.97	97.40	2.34	111.58	3.35
59. etrimfos	96.08	12.52	88.77	0.99	76.38	1.67	74.04	3.16	94.27	1.40	108.36	2.08
60. fenchlorphos	93.68	4.19	80.32	0.98	72.81	0.93	76.02	6.59	95.92	1.55	111.35	3.22
61. fenitrothion	85.92	4.17	97.83	7.42	93.20	2.25	91.16	7.43	96.44	8.00	99.96	2.79
62. fenobucarb	105.36	4.83	91.82	0.88	76.75	1.78	74.34	4.64	98.71	3.05	101.24	2.44
63. fenpropathrin	89.27	4.81	73.32	2.43	75.00	4.30	73.55	4.22	85.50	4.72	97.35	2.41
64. fenthion	107.20	2.75	74.87	1.89	71.69	1.56	76.63	5.19	103.56	3.22	94.67	4.58
65. fenvalerate I	89.54	7.86	75.40	7.13	90.25	1.98	77.51	3.93	105.90	2.97	103.41	3.41
66. fenvalerate II	84.88	19.27	74.77	4.99	92.65	2.19	86.08	6.13	102.62	7.04	93.23	4.93
67. fipronil	77.96	10.28	103.20	5.33	76.85	5.35	49.00	5.72	94.04	4.98	73.04	4.13
68. fosthiazate I	96.67	10.15	102.44	1.40	74.56	4.99	91.49	15.30	96.91	2.91	97.32	2.96
69. fosthiazate II	104.63	5.67	92.79	8.68	75.44	3.43	111.43	5.97	107.31	3.04	104.39	2.10
70. heptachlor	97.69	5.34	90.15	2.03	82.74	6.98	72.53	6.43	96.96	3.24	112.78	2.79
71. heptachlor epoxide-cis	101.59	7.78	89.78	6.84	81.47	1.80	87.80	12.66	106.88	3.57	101.44	9.20
72. heptachlor epoxide-trans	102.10	5.03	98.95	1.71	87.66	1.07	70.63	5.57	103.37	3.60	108.70	2.91
73. heptenophos	105.63	8.39	75.38	4.78	73.47	4.29	97.60	16.09	98.07	9.59	99.74	1.63
74. hexachloro benzene	81.37	5.63	103.16	1.44	88.91	0.92	90.74	4.67	94.47	1.84	110.64	3.10
75. hexazinone	75.36	9.70	74.65	4.80	74.51	4.99	72.02	6.78	100.78	4.66	96.87	2.84
76. isofenphos	109.95	1.83	94.64	2.58	86.13	3.40	82.16	11.75	103.40	5.09	94.27	7.78
77. isoprocarb	102.21	4.08	92.57	0.68	77.07	1.12	80.31	3.74	92.76	8.77	97.08	3.47
78. isoxathion	80.50	12.72	75.56	2.25	76.73	4.19	83.96	12.96	90.25	6.36	96.10	2.55
79. malathion	108.70	3.32	85.27	6.49	86.57	6.48	98.06	16.36	104.11	5.40	102.76	1.74
80. metalaxyl	108.48	4.43	83.06	3.81	73.58	2.61	80.70	4.43	100.40	2.97	92.86	9.55
81. metacrifos	95.08	5.44	92.33	7.11	78.20	3.66	76.35	11.91	94.08	11.83	101.92	1.24
82. methamidophos	74.41	4.61	84.56	1.47	74.97	3.49	96.76	19.50	96.17	10.94	95.47	2.54
83. methidathion	104.15	6.08	71.88	1.90	71.86	3.91	92.37	10.82	96.24	3.70	110.92	1.99
84. methoxychlor	86.86	9.03	73.54	4.10	73.35	4.28	78.05	7.88	84.17	4.38	99.18	3.09
85. metolachlor	110.31	1.16	86.87	2.38	76.27	2.04	90.95	5.72	110.30	2.08	103.90	4.12
86. metribuzin	ND	ND	79.26	2.90	75.49	2.63	92.75	9.28	109.50	1.89	106.56	4.52
87. mevinphos	89.11	14.63	74.39	7.61	81.02	7.26	103.44	12.86	82.40	11.58	96.15	2.33
88. monocrotophos	107.49	10.69	83.07	8.80	80.83	5.27	89.16	20.00	106.55	5.85	85.76	8.81

หมายเหตุ: ND คือ Not detected

ตารางที่ 3 ความแม่นและความเที่ยงของสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชทั้ง 122 ชนิดสาร ที่ความเข้มข้น 20, 100 และ 500 µg/kg ในแครอทและส้ม (ต่อ)

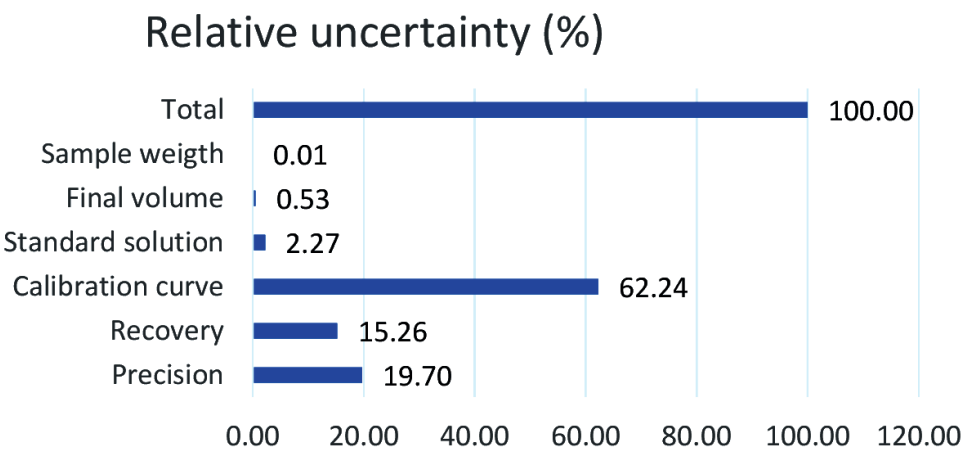
Pesticides	กะหล่ำปลี						คะน้า					
	20 µg/kg n = 7		100 µg/kg n = 7		500 µg/kg n = 7		20 µg/kg n = 7		100 µg/kg n = 7		500 µg/kg n = 7	
	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD
89. omethoate	ND	ND	ND	ND	61.74	1.53	86.19	4.17	111.61	2.69	90.12	4.66
90. parathion	109.73	4.26	62.70	3.66	87.40	3.17	81.71	4.44	94.62	4.46	96.17	5.37
91. parathion-methyl	91.61	13.94	67.86	2.03	82.61	10.94	86.12	7.64	95.91	5.01	109.81	3.52
92. permethrin I	90.01	7.67	84.24	5.39	71.75	4.72	81.47	8.31	82.95	6.44	87.42	14.05
93. permethrin II	70.55	11.47	75.03	4.83	70.46	5.69	82.73	8.23	87.06	9.87	108.18	4.25
94. phenthoate	104.71	3.46	62.08	3.45	84.45	5.39	76.90	9.45	104.86	4.01	94.74	2.94
95. phorate	96.48	4.42	92.50	0.80	82.26	1.14	71.17	6.15	97.50	1.89	107.43	2.72
96. phosalone	74.16	7.87	64.32	1.15	78.11	1.22	88.06	10.89	87.94	8.72	108.71	3.65
97. phosmet	ND	ND	ND	ND	ND	ND	99.66	20.00	96.17	10.94	88.35	7.62
98. phosphamidon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	86.01	17.08	117.74	12.80	115.76	5.91
99. picoxystrobin	100.47	3.32	92.54	4.92	81.31	2.53	72.30	11.61	98.34	0.73	102.14	5.79
100. pirimiphos-ethyl	103.14	5.32	102.27	2.04	87.99	1.80	70.90	5.34	104.08	4.70	96.65	4.49
101. pirimiphos-methyl	102.99	6.36	94.62	1.33	83.70	1.44	71.86	5.22	100.05	1.69	103.11	5.86
102. profenofos	100.47	7.35	74.67	2.87	71.07	5.49	112.92	3.00	96.27	1.90	100.55	3.64
103. propachlor	105.49	5.52	81.92	1.04	70.97	0.76	76.23	5.04	98.72	2.89	100.37	3.25
104 .propargite	94.60	9.68	72.75	5.27	75.24	2.79	74.73	10.70	92.60	1.88	86.59	4.52
105. propetamphos	104.81	5.78	98.94	0.97	87.36	3.22	79.50	4.98	97.13	1.97	106.48	6.23
106. prothiofos	107.58	6.99	84.70	2.37	76.22	4.81	71.21	5.98	110.88	2.18	105.52	3.45
107. pyrimethanil	72.74	1.07	94.88	1.43	81.66	4.82	79.95	5.98	95.99	2.32	108.17	3.12
108. quinalphos	105.68	6.95	74.51	3.84	75.10	2.42	72.34	6.49	102.64	5.58	95.03	8.13
109. quintozene	81.24	3.94	86.60	1.69	88.35	5.92	76.41	14.65	92.71	5.86	113.35	8.32
110. simazine	90.74	19.57	90.40	2.10	76.91	0.78	81.05	4.13	94.81	1.17	103.95	3.07
111. tebufenpyrad	82.52	2.98	81.35	7.31	75.87	2.83	71.90	6.26	85.96	3.04	103.30	1.84
112. tecnazene	90.58	5.25	80.06	9.94	75.55	11.93	83.82	10.27	95.35	5.76	102.46	2.75
113. terbacil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	85.81	5.41	95.06	2.09	96.79	10.97
114.terbufos	97.45	5.30	96.07	0.74	86.49	4.31	77.67	14.42	99.16	4.32	112.47	1.64
115. tetrachlorvin Phos	101.20	8.76	77.39	2.81	82.05	6.99	72.11	12.42	116.10	2.11	102.31	1.82
116. tetradifon	79.24	3.83	78.52	3.93	72.32	2.25	82.14	11.66	91.35	1.34	111.45	2.57
117. thiometon	91.44	5.04	90.83	0.63	81.06	2.26	72.91	5.60	98.77	2.28	105.29	1.62
118. tolclofos-methyl	100.18	5.32	100.73	0.87	87.41	2.58	74.12	6.35	97.44	1.55	104.42	3.46
119. tolylfluanid	100.87	10.14	73.22	4.82	85.10	2.10	73.11	14.33	106.47	1.91	99.37	6.88
120. triadimefon	108.56	2.56	87.32	3.00	81.06	2.77	83.66	7.68	103.49	6.22	94.79	6.37
121. triazophos	91.55	5.39	76.24	2.04	75.81	2.22	74.79	5.28	73.56	1.78	93.76	4.14
122. trifluralin	99.46	4.24	92.70	2.13	70.72	6.75	75.17	4.36	90.89	5.93	113.25	3.48

หมายเหตุ: ND คือ Not detected

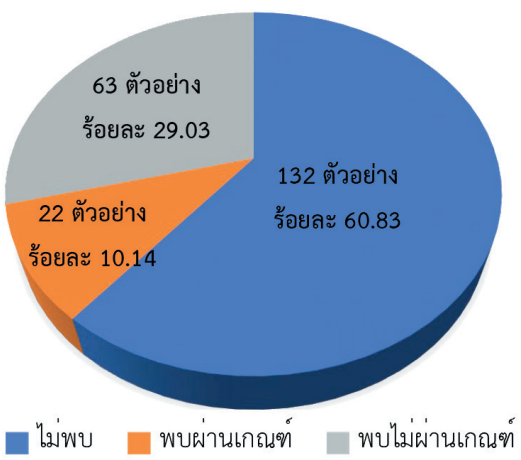
การประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัดการวิเคราะห์สารเคมีป้องกำจัดศัตรูพืชตกค้างในผักและผลไม้สด ทำการทดสอบโดยใช้วิธีการของ EURACHEM ซึ่งความไม่แน่นอนของการวัดจากกระบวนการทดสอบความใช้ได้ของวิธี เช่น calibration curve การหา precision และ recovery และการชั่งตัวอย่าง เป็นต้น นำมาคำนวณค่าความไม่แน่นอนขยายที่ระดับความเชื่อมั่น 95% โดยใช้ค่า k = 2 จากการประมาณค่าความไม่แน่นอนของสาร chlorpyrifos ในตัวอย่างกะหล่ำปลี มีค่าความไม่แน่นอนเท่ากับ 0.0149±0.0085 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม

พบว่าแหล่งความไม่แน่นอนส่วนใหญ่มาจาก calibration curve ของสารมาตรฐาน (Co) 62.24% รองลงมาคือ method precision 19.70% final recovery 15.26% ส่วน standard solution และ final volume คือ 2.27% และ 0.53% ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 3

เมื่อนำวิธีวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นมาตรวจวิเคราะห์สารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชในผักและผลไม้สด ที่ส่งตรวจวิเคราะห์ ณ ศูนย์วิทยาศาสตร์การแพทย์ที่ 1/1 เชียงราย จำนวน 217 ตัวอย่าง พบว่าผลการตรวจวิเคราะห์ไม่พบสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืช จำนวน 132 ตัวอย่าง คิดเป็นร้อยละ 60.83 พบสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืช จำนวน 85 ตัวอย่าง คิดเป็นร้อยละ 39.17 ซึ่งในจำนวนนี้มีตัวอย่างที่ผ่านมาตรฐาน จำนวน 22 ตัวอย่าง คิดเป็นร้อยละ 10.14 และไม่ผ่านมาตรฐาน จำนวน 63 ตัวอย่าง คิดเป็นร้อยละ 29.03 ดังแสดงในภาพที่ 4 ซึ่งพบในกลุ่มผักใบ (leafy vegetables) จำนวน 21 ตัวอย่าง ผลไม้ตระกูลส้ม (citrus fruit) จำนวน 15 ตัวอย่าง ผักตระกูลกะหล่ำยกเว้นผักใบของตระกูลกะหล่ำ (Brassica vegetables, except Brassica leafy vegetables) จำนวน 1 ตัวอย่าง ตัวอย่างผักและผลไม้อื่น จำนวน 26 ตัวอย่าง โดยพบสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชตกค้างในจำนวนตัวอย่างมากที่สุด 5 อันดับชนิดสาร คือ chlorfenapyr, cypermethrin, pyrimethanil, chlorpyrifos และlambda-cyhalothrin โดยมีปริมาณที่พบในช่วงน้อยกว่า 0.02-0.94, น้อยกว่า 0.02-4.13, น้อยกว่า 0.02-0.48, น้อยกว่า 0.02-1.14 และน้อยกว่า 0.02-0.49 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ตามลำดับ



ภาพที่ 3 สัดส่วนองค์ประกอบแหล่งค่าความไม่แน่นอนของการตรวจวิเคราะห์ chlorpyrifos ในกะหล่ำปลี



ภาพที่ 4 การตรวจพบสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชตกค้างในตัวอย่างทั้งหมด จำนวน 217 ตัวอย่าง

วิจารณ์

วิธีวิเคราะห์สารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชตกค้างที่พัฒนานี้เป็นแบบ multi pesticide residue analysis สามารถตรวจวิเคราะห์สารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชตกค้างได้จำนวน 122 ชนิดสาร ใน matrix ที่เป็นกะหล่ำปลี คะน้า แครอท และส้ม ด้วยเครื่อง GC-MS/MS โดยใช้ QuEChERS ในการสกัดตัวอย่างวิธีกำจัดสิ่งรบกวน ซึ่งวิธีการนี้เป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพเป็นที่ยอมรับและใช้กันอย่างแพร่หลายในการเตรียมตัวอย่าง ซึ่งสามารถสกัดและกำจัดสิ่งรบกวนได้ในคราวเดียวกัน พบว่าวิธีการที่พัฒนาคุณลักษณะของวิธีวิเคราะห์มีความจำเพาะสูง เนื่องจากใช้หน่วยตรวจวัดที่เป็น mass spectrometer ค่าขีดจำกัดของการตรวจพบเท่ากับ 0.01 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม และค่าขีดจำกัดของการตรวจพบเชิงปริมาณเท่ากับ 0.02 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ซึ่งค่า LOQ ยังไม่เหมาะสมสำหรับสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชที่ไม่มีการกำหนดค่า MRL ซึ่งต้องใช้ค่า default limit คือ 0.01 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม สำหรับความแม่นมีค่ากลับคืน %recovery อยู่ในช่วง 49.00-117.74 ซึ่งมีเกณฑ์การยอมรับอยู่ในช่วงร้อยละ 70-120[8] พบว่าส่วนที่ไม่ผ่านเกณฑ์ไม่ใช่ความเข้มข้นต่ำสุด ซึ่งอาจเกิดจากความคลาดเคลื่อนในการเตรียมตัวอย่างจึงจำเป็นต้องมีการศึกษาต่อไป ส่วนความเที่ยงมีค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ %RSD เฉลี่ยอยู่ในช่วง 0.46-20.00 อยู่ในเกณฑ์ยอมรับทุกสาร คือ ไม่เกินร้อยละ 20[8] วิธีการนี้มีความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง (linearity) โดยค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R^2) อยู่ระหว่าง 0.9950-0.9999 โดยกราฟมาตรฐานของสารทุกชนิดมีค่า (R^2) สูงกว่า 0.98[10] อยู่ในเกณฑ์การยอมรับ วิธีการพัฒนานี้มีความเหมาะสมใช้ตรวจวิเคราะห์สารที่ศึกษา แต่ยังมีสารที่ไม่ผ่านเกณฑ์การยอมรับจำนวน 8 ชนิดสาร และไม่สามารถตรวจวิเคราะห์สารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชได้ 8 ชนิดสาร คือ dioxathion ในกะหล่ำปลี คะน้า และ acephate, BHC-delta, metribuzin, omethoate, phosmet, phosphamidon และ terbacil ในแครอท ซึ่งเกิดจากสาเหตุหลายประการ เช่น เมื่อสารมาตรฐานอยู่ใน matrix ของผักและผลไม้ ทำให้ตรวจไม่พบสารบางชนิด เนื่องจากเกิด matrix effect[16] วิธีที่ใช้ในการวิเคราะห์เป็นวิธี multi residues มีข้อดี คือ สามารถสกัดครั้งเดียวได้สารพร้อมกันหลายชนิดสาร แต่มีข้อจำกัด คือ สารแต่ละชนิดมีธรรมชาติและความเสถียรของสารต่างกัน มีสารบางชนิด เช่น fipronil และการสกัดโดยใช้ acetonitrile เป็นตัวทำละลาย ในการสกัดนี้เหมาะกับตัวอย่างที่มีปริมาณไขมันต่ำ เนื่องจากไขมันไม่สามารถละลายใน acetonitrile ด้วยสาเหตุนี้สารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชที่ละลายได้ดีในไขมันจึงไม่สามารถถูกสกัดออกจากตัวอย่างได้อย่างมีประสิทธิภาพ และคุณสมบัติหลากหลายทั้งมีขั้วและไม่มีขั้ว ดังนั้นการวิเคราะห์สารกลุ่มมีขั้วต่ำและละลายได้ดีในไขมันควรใช้ตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วเป็นตัวสกัด เช่น n-hexane การวิเคราะห์แบบนี้มีข้อจำกัด คือ จะละลายไขมันออกมาและทำให้เกิดปัญหาการใช้เครื่องมือหากไม่มีการทำให้บริสุทธิ์ก่อนหรือมีการกำจัดไขมันไม่ดี ทำให้ประสิทธิภาพของเครื่องมือลดลงโดยส่งผลถึงความไว (sensitivity) ลดต่ำลงหรือมีสัญญาณพีครบกวนทำให้ยากต่อการวิเคราะห์ผล (interpretation) จึงต้องนำมาขจัดสิ่งปนเปื้อนโดยใช้ dispersive-solid phase extraction (d-SPE) ที่มีส่วนผสมของ $MgSO_4$, PSA และ GCB ซึ่งเหมาะสมกับตัวอย่างผักและผลไม้สด เช่น กะหล่ำปลี คะน้า และส้ม โดยใน d-SPE มีองค์ประกอบเป็น carbon black รวมอยู่ด้วย มีคุณสมบัติสามารถดูดซับสีและรงควัตถุต่าง ๆ ทำให้ตัวอย่างมีความสะอาดยิ่งขึ้นก่อนวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC-MS/MS ส่วนตัวอย่างกลุ่ม root & tuber vegetables เช่น แครอท มีคุณค่าทางโภชนาการ ต่อ 100 กรัม โดยมีคาร์โบไฮเดรต (แป้ง) 9.6 กรัม โปรตีน 0.93 กรัม และไขมัน 0.24 กรัม[17] จึงวิเคราะห์ได้ยากและมีสารรบกวน (interference) ทำให้บดบังสัญญาณของสารมาตรฐาน อาจทำให้แปลผลผิดพลาด ตัวอย่างกลุ่มนี้จึงไม่เหมาะสมกับการใช้ d-SPE ที่มีส่วนผสมของ $MgSO_4$, PSA และ GCB ในการขจัดสิ่งปนเปื้อน จำเป็นต้องเพิ่มส่วนผสมของ C18 เพิ่มเข้าไป ซึ่งสามารถเลือกใช้ dispersive SPE ชนิดอื่นได้เพื่อขจัดกรดไขมันและน้ำตาลบางชนิด

แม้วิธีวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นนี้ยังมีข้อจำกัดเรื่องคุณลักษณะของวิธีที่ไม่เป็นไปตามเกณฑ์และยังไม่สามารถตรวจวิเคราะห์สารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชได้ครอบคลุมตามประกาศกระทรวงสาธารณสุข ฉบับที่ 387

แต่วิธีการนี้มีศักยภาพและความรวดเร็วกว่าวิธีการเดิมที่ใช้อยู่ คือ เครื่อง GC โดยใช้ตัวตรวจวัดชนิด flame photometric detector (FPD) และ micro electron capture detector (μECD) นอกจากนี้ยังมีความถูกต้องและแม่นยำกว่าการใช้ชุดทดสอบ GPO TM kit ศูนย์วิทยาศาสตร์การแพทย์ที่ 1/1 เชียงราย จึงนำมาใช้ในการปฏิบัติงานสามารถให้บริการการตรวจวิเคราะห์สารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชในผักและผลไม้ ที่นำเข้ามาทางด่านอาหารและยาในจังหวัดเชียงราย 3 ด่าน คือ ด่านอาหารและยาแม่สาย เชียงแสน และเชียงของ ซึ่งมีผักและผลไม้สดเป็นสิ่งที่เน่าเสียง่ายนำเข้ามาจำนวนมาก และเพื่อสร้างความมั่นใจให้ผู้ใช้บริการ ศูนย์วิทยาศาสตร์การแพทย์ที่ 1/1 เชียงราย ได้ทำการทดสอบความชำนาญ (proficiency testing; PT) ร่วมกับสำนักคุณภาพและความปลอดภัยอาหาร ตั้งแต่ปี พ.ศ. 2558 จนถึงปัจจุบัน ซึ่งมีผลผ่านเกณฑ์การยอมรับเป็นที่น่าพอใจทุกครั้ง นอกจากนี้ในการดำเนินงานส่วนที่เป็นข้อจำกัดและปัญหาดำเนินการปรึกษาและส่งตัวอย่างตรวจวิเคราะห์ซ้ำที่สำนักคุณภาพและความปลอดภัยอาหาร กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์

จากการนำวิธีทดสอบที่พัฒนาขึ้นนี้ตรวจวิเคราะห์ผักและผลไม้สด ในปีงบประมาณ พ.ศ. 2565 จำนวน 217 ตัวอย่าง แบ่งเป็นผักและผลไม้สดที่จัดอยู่ในขอบข่ายและไม่อยู่ในขอบข่ายของวิธีที่พัฒนา จำนวน 88 และ 129 ตัวอย่าง ตามลำดับ พบว่าตรวจพบสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชตกค้าง จำนวน 85 ตัวอย่าง พบเกินเกณฑ์ที่กำหนด จำนวน 22 ตัวอย่าง และไม่พบการตกค้าง จำนวน 132 ตัวอย่าง ในการตรวจเพื่อเฝ้าระวังสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชนั้น ตรวจพบสาร chlorpyrifos ซึ่งเป็นวัตถุอันตรายชนิดที่ 4 ที่ห้ามผลิต นำเข้า ส่งออก นำผ่าน หรือมีไว้ครอบครองตามประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม เรื่อง บัญชีวัตถุอันตราย ฉบับที่ 6 (พ.ศ. 2563)[18] และประกาศกระทรวงสาธารณสุข ฉบับที่ 419 พ.ศ. 2563[19] ถึงแม้ว่ายังตรวจพบ chlorpyrifos แต่จำนวนตัวอย่างที่ตรวจพบนั้นมีแนวโน้มลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับก่อนประกาศเป็นวัตถุอันตรายชนิดที่ 4 อย่างไรก็ตาม ศูนย์วิทยาศาสตร์การแพทย์ที่ 1/1 เชียงราย มีความจำเป็นที่ต้องพัฒนาสมรรถนะของวิธีวิเคราะห์ให้ครอบคลุมชนิดของผักและผลไม้สดอย่างน้อย 10 กลุ่ม จาก 16 กลุ่มตัวอย่าง commodity class[20] ให้สอดคล้องกับชนิดตัวอย่างผักและผลไม้สดนำเข้า ครอบคลุมชนิดสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชตามมาตรฐานสากลของคณะกรรมาธิการโครงการมาตรฐานอาหารระหว่างประเทศ (Codex)[21] และครอบคลุมตามที่กฎหมายกำหนดต่อไป

สรุป

วิธีการตรวจวิเคราะห์ด้วย GC-MS/MS แบบ multi pesticide residue analysis ที่พัฒนาขึ้นนี้เหมาะสมกับสารตรวจวิเคราะห์ จำนวน 114 ชนิดสาร แม้ว่ามีข้อจำกัดเรื่องคุณลักษณะของวิธี แต่เป็นวิธีการที่มีขีดความสามารถในการตรวจวิเคราะห์สารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชที่มีความถูกต้อง แม่นยำ และรวดเร็วดีกว่าวิธีการเดิมที่ใช้วิเคราะห์ด้วย GC ซึ่งสามารถตรวจวิเคราะห์ผักและผลไม้นำเข้าจากด่านอาหารและยาได้ดีระดับหนึ่ง จำเป็นต้องมีการพัฒนาอย่างต่อเนื่องเพื่อให้ได้วิธีการตรวจวิเคราะห์ที่มีคุณลักษณะเป็นไปตามเกณฑ์ครอบคลุมผักและผลไม้ทุกประเภทและครอบคลุมชนิดของสารตามกฎหมายของประเทศต่อไป

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ นางสาวอัมรา โยวัง ผู้อำนวยศูนย์วิทยาศาสตร์การแพทย์ที่ 1/1 เชียงราย ดร.คทายุทธ นิกาพฤกษ์ ผู้อำนวยการศูนย์วิทยาศาสตร์การแพทย์ที่ 9 นครราชสีมา สำหรับคำแนะนำและข้อเสนอแนะ ขอขอบคุณ นางสาววาสินี ว่องไว และเจ้าหน้าห้องปฏิบัติการเคมี กลุ่มคุ้มครองผู้บริโภคด้านสาธารณสุข ศูนย์วิทยาศาสตร์การแพทย์ที่ 1/1 เชียงราย ที่ช่วยในกระบวนการเก็บ เตรียม และสกัดตัวอย่าง สำหรับดำเนินการวิจัยให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

เอกสารอ้างอิง

1. World Health Organization. Diet and nutrition in the prevention of chronic disease. WHO technical report series 916. Geneva: World Health Organization; 2003 p. 24

2. ประกาศกระทรวงสาธารณสุข ฉบับที่ 387 (พ.ศ. 2560) เรื่อง อาหารที่มีสารพิษตกค้าง. ราชกิจจานุเบกษา เล่ม 134 ตอนพิเศษ 228 ง (วันที่ 18 กันยายน 2560). หน้า 8.
3. Anastassiades M, Lehotay SJ, Stajnbaher D, Schenck FJ. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce. J AOAC Int 2003; 86(2): 412-31.
4. CAC/GL41-1993. Analysis of pesticide residues: portion of commodities to which codex MRLs apply and which is analyzed. Rome, Italy: Codex Alimentarius; 2010.
5. AOAC official method 2007.01 pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with Magnesium Sulfate. In: Latimer GW, editor. Official methods of analysis of AOAC international. 22nd ed. Oxford, Untited Kingdom: AOAC International; 2023. p. 16-26.
6. Hollosi L, Bousova K, Godula M. Validation of the method for determination of pesticide residues by Gas Chromatography–triple-stage quadrupole mass spectrometry. Dreieich, Germany: Food Safety Response Center; 2016.
7. Magnusson B. Eurachem guide: the fitness for purpose of analytical methods: a laboratory guide to method validation and related topics. 2nd ed. Untited Kingdom: LGC (Teddington) Ltd; 2014.
8. EU Reference Laboratories for Residues of pesticides. Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed SANTE 11312/2021. SANTE 2021; 11312: 1-55.
9. How should methods be validated. In: Magnusson B. Eurachem guide: the fitness for purpose of analytical methods: a laboratory guide to method validation and related topics. 2nd ed. Untited Kingdom: LGC (Teddington) Ltd; 2014. p. 5-25.
10. CAC/GL 40-1993. Guidelines on good laboratory practice in pesticide residue analysis: apply and which is analyzed. Rome, Italy: Codex Alimentarius; 2010. p. 20.
11. Ellison SL, Williams A, editors. Eurachem/CITAC guide: quantifying uncertainty in analytical measurement. 3rd ed. Untited Kingdom: LGC (Teddington) Ltd; 2012.
12. ทิพวรรณ นิ่งน้อย. แนวปฏิบัติการทดสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ทางเคมีโดยห้องปฏิบัติการเดียว: นนทบุรี: กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ กระทรวงสาธารณสุข; 2550.
13. สุวรรณา จารุนุช, และคณะ. แนวปฏิบัติการประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัดทางเคมี. นนทบุรี: กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ กระทรวงสาธารณสุข; 2550.
14. SANCO/10684/2009. Method validation and quality control procedures for pesticides residues analysis in food and feed. United Kingdom: European Commission; 2012; p. 22-23.
15. มาตรฐานสินค้าเกษตร มกษ. 9045-2559. ใน: ประกาศกระทรวงเกษตรและสหกรณ์ เรื่อง กำหนดมาตรฐานสินค้าเกษตร: การจัดกลุ่มสินค้าเกษตร: พืช. ตามพระราชบัญญัติมาตรฐานสินค้าเกษตร พ.ศ. 2551. ราชกิจจานุเบกษา เล่ม 133 ตอนพิเศษ 264 ง (วันที่ 18 พฤศจิกายน 2559). หน้า 6.
16. Ferrer C, Lozano A, Agüera A, Girón AJ, Fernández-Alba AR. Overcoming matrix effects using the dilution approach in multiresidue methods for fruits and vegetables. J Chromatogr A 2011; 1218(42): 7634-9.
17. เมดไทย. แครอท สรรพคุณและประโยชน์ของแครอท 25 ข้อ! (Carrot). [ออนไลน์]. 2565; [สืบค้น 20 ก.ย.2566]; [4 หน้า]. เข้าถึงได้ที่: URL: https://medthai.com/แครอท.

18. ประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม เรื่อง บัญชีรายชื่อวัตถุอันตราย (ฉบับที่ 6) พ.ศ. 2563. ราชกิจจานุเบกษา เล่ม 137 ตอนพิเศษ 117 ง (วันที่ 19 พฤษภาคม 2563). หน้า 56.
19. ประกาศกระทรวงสาธารณสุข (ฉบับที่ 419) พ.ศ. 2563 ออกตามความในพระราชบัญญัติอาหาร พ.ศ. 2522 เรื่อง อาหารที่มีสารพิษตกค้าง (ฉบับที่ 3). ราชกิจจานุเบกษา เล่ม 137 ตอนพิเศษ 257 ง (วันที่ 2 พฤศจิกายน 2563). หน้า 27.
20. CAC/GL 40-1993. Guidelines on good laboratory practice in pesticide residue analysis: apply and which is analyzed. Rome, Italy: Codex Alimentarius; 2010. p. 30.
21. Codex Alimentarius International Food Standard. Codex pesticides residues in food online database. [online]. 2022; [cited 2023 Sep 20]; [1 screen]. Available from: URL: https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/dbs/pestres/en.

Method Validation of Pesticide Residues in Cabbage, Kale, Carrots and Oranges by GC-MS/MS

Pakphon Chaphonpak and Wasinee Wongwai

Regional Medical Sciences Center 1/1 Chiang Rai, Muang District, Chiang Rai 57100, Thailand

ABSTRACT Fresh fruits and vegetables are the most popular and widely consumed foods as they are rich sources of vitamins, minerals and fiber. Therefore, in commercial farming, using pesticides for increasing agricultural production is inevitable, resulting in pesticide residues affecting consumers' health. This study aimed to validate the method for multi-pesticide residue analysis of 122 pesticides in cabbage, kale, carrot and orange. The Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe (QuEChER) method was employed for the sample extraction and clean-up process. Then it was analyzed by GC-MS/MS with the multiple reaction monitoring (MRM) technique to reduce interference. The method's linearity range was 5-500 µg/kg, with $R^2 > 0.98$; the accuracy %recovery rates in cabbage, kale, carrot, and orange were 63.6-112.12%, 70.01-117.46%, 61.74-111.24%, and 49.00-117.74%, respectively; and the precision %RSD was less than 20%. The method showed a limit of detection (LOD) and a limit of quantification (LOQ) of 0.01 and 0.02 mg/kg, respectively. In the fiscal year 2022, the method was used to analyze pesticides in 217 samples of fruits and vegetables. It was found that 63 samples did not meet standards (29.03%). The top two commonly detected pesticide residues were chlorfenapyr and cypermethrin. In conclusion, this method for kale met all acceptance criteria. In cabbage, carrots, and oranges, 88 substances met the criteria, but the other 34 substances did not. So, further studies on this matter to meet the multi-pesticide residue analysis criteria for fruit and vegetable categories and all pesticides according to the laws and regulations should be carried out.

Keywords: Multi-pesticide residues, GC-MS/MS, Fresh vegetables and fruits