

การศึกษาวิธีวิเคราะห์สารกำจัดแมลงไซเพอร์เมทริน ในน้ำ ดิน มะเขือเทศ และแผ่นผ้ารับสัมผัส

Study of Cypermethrin insecticide analysis method in water, soil, tomato and patch

สิริพร เหลืองสุขนกุล^a, สิริโชค วงศ์ศรีไพศาล^a, ลักษณ์ เดชานุกฤษณ์กุล^a^aกองวิจัยพัฒนาปัจจัยการผลิตทางการเกษตร กรมวิชาการเกษตร กรุงเทพฯ 10900

บทคัดย่อ

การศึกษาวิธีวิเคราะห์สารป้องกันกำจัดแมลงไซเพอร์เมทริน (cypermethrin) ในน้ำ ดิน มะเขือเทศ และแผ่นผ้ารับสัมผัส ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี มีวัตถุประสงค์ในการศึกษาเพื่อพัฒนาวิธีวิเคราะห์ในขั้นตอนสกัด และตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ โดยผลการศึกษาพบว่าวิธีที่ศึกษาได้ มีผลทดสอบการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ผ่านเกณฑ์ยอมรับ โดยช่วงการใช้งาน (Working range) ในน้ำ ดิน มะเขือเทศ และแผ่นผ้ารับสัมผัส เท่ากับ 0.02 – 1.0 µg/L 0.01 – 1 mg/kg, 0.05 – 1.0 mg/kg และ 0.03 – 1.0 µg/100 cm² ตามลำดับ ขีดจำกัดของการตรวจพบ (Limit of detection, LOD) ใน น้ำ ดิน มะเขือเทศ และแผ่นผ้ารับสัมผัส เท่ากับ 0.006 µg/L 0.005 mg/kg 0.015 mg/kg และ 0.01 µg/100 cm² ตามลำดับ และขีดจำกัดของการวัดเชิงปริมาณ (Limit of quantitation, LOQ) ในน้ำ ดิน มะเขือเทศ และแผ่นผ้ารับสัมผัส เท่ากับ 0.02 µg/L 0.01 mg/kg 0.05 mg/kg และ 0.05 µg/100 cm² ตามลำดับ โดยวิธีวิเคราะห์นี้มีความแม่นยำ (Accuracy) และความเที่ยง (Precision) ผ่านเกณฑ์ยอมรับในทุกชนิดตัวอย่าง จึงสามารถนำวิธีวิเคราะห์ไปใช้เป็นวิธีมาตรฐานในห้องปฏิบัติการได้

คำสำคัญ: สารกำจัดแมลง, ไซเพอร์เมทริน, วิธีสกัด, การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ, แก๊สโครมาโตกราฟี

The study of cypermethrin insecticide analysis method in water, soil, tomato and patch by Gas Chromatograph technique aimed to modify the extraction method and to validate the modified method. The results showed that modified analysis method was accepted the validation criteria. The working range in water, soil, tomato and patch were 0.02 – 1.0 µg/L, 0.01 – 1 mg/kg, 0.05 – 1.0 mg/kg, and 0.03 – 1.0 µg/100 cm² repetitively. The limit of detection (LOD) and limit of quantitation (LOQ) for water, soil, tomatoes, and patch samples were 0.006 µg/L, 0.005 mg/kg, 0.015 mg/kg, and 0.01 µg/100 cm² for LOD, and 0.02 µg/L, 0.01 mg/kg, 0.05 mg/kg, and 0.05 µg/100 cm² for LOQ, respectively. Therefore, the modified analysis method can be used as a standard analytical procedure in laboratory testing.

Keywords: Pesticides, Monitoring, Residues, Risk Insecticide, Cypermethrin, Extraction method, Method validation, Gas Chromatograph

คำนำ

สารกำจัดแมลง cypermethrin เป็นสารป้องกันกำจัดศัตรูพืชที่ถูกจัดอยู่ในบัญชีวัตถุอันตรายที่ต้องเฝ้าระวัง (Watched-list) ของกรมวิชาการเกษตร เนื่องจากมีข้อมูลระบุว่ามีความเสี่ยงสูง (highly hazardous pesticides) มีระดับความเป็นพิษปานกลาง (LD₅₀ 287 mg/kg bw) และเป็นสารที่เป็นอันตรายอย่างรุนแรงต่อสัตว์ที่เป็นประโยชน์ (beneficial organisms) ในสิ่งแวดล้อม เช่น ผึ้ง ปลา และกลุ่มของแมลงผสมเกสร) สารกำจัดแมลง cypermethrin เป็นสารป้องกันกำจัดศัตรูพืชจัดอยู่ในกลุ่มไพเรทรอยด์ มีสูตรโครงสร้างเป็น ester สามารถทำให้ระบบประสาทของแมลงเป็นอัมพาตได้อย่างรวดเร็ว จึงมีประสิทธิภาพดีมากในการควบคุมและกำจัดกลุ่มแมลงปากดูด และกลุ่มหนอน ดังนั้นเกษตรกรจึงนิยมจะใช้ cypermethrin ในการผลิตพืชที่มีการระบาดของศัตรูพืชหลายกลุ่ม เช่น มะเขือเทศซึ่งเป็นพืชอวบน้ำและรับประทานสด และมีความถี่ของการใช้สารดังกล่าวบ่อยตามรอบของการเพาะปลูกและการระบาดของศัตรูพืช ดังนั้นจากการใช้สารอาจส่งผลให้มีการตกค้างของ cypermethrin และก่อผลกระทบต่อผู้ใช้และสิ่งแวดล้อม รวมถึงผู้บริโภคผลผลิตที่มีสารนี้ตกค้างอยู่ งานวิจัยนี้ จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาวิธีวิเคราะห์สารกำจัดแมลง cypermethrin ในน้ำ ดิน มะเขือเทศ และแผ่นผ้ารับสัมผัส (เป็นวัสดุที่ใช้ในการศึกษาปริมาณสารพิษตกค้างบนร่างกายผู้ใช้สาร) ที่ลดเวลาที่ใช้ในการสกัด และหรือลดใช้ปริมาณของสารที่ใช้ในสกัด และตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ (method validation) ตามข้อกำหนดการทดสอบและผ่านเกณฑ์การตัดสิน (ตารางที่ 1) เพื่อนำไปใช้เป็นวิธีมาตรฐานในตรวจวิเคราะห์สารกำจัดแมลง cypermethrin ที่ตกค้างในน้ำ ดิน มะเขือเทศ และแผ่นผ้ารับสัมผัส สำหรับห้องปฏิบัติการต่อไป

อุปกรณ์และวิธีการ

1. เครื่องมือ และสารเคมี

- 1.1 สารเคมี ได้แก่ สารเคมีสำหรับสกัดตัวอย่างชนิดเกรดวิเคราะห์ (Analytic grade) และสารเคมีสำหรับวิเคราะห์ที่เกรดสารป้องกันกำจัดศัตรูพืช (Pesticide grade) และสารมาตรฐาน Cypermethrin ความบริสุทธิ์สูง > 98%
- 1.2 เครื่องมือตรวจวิเคราะห์ ได้แก่ เครื่อง Gas Chromatograph ยี่ห้อ Agilent Technology รุ่น HP6890 หัวตรวจวัดชนิด Electron Capture Detector (µ-ECD)

2. วิธีการ

- 2.1 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของเครื่องมือในการตรวจวิเคราะห์
หาสภาวะที่เหมาะสมของเครื่อง GC-µECD และช่วงค่าสุดท้ายและสูงสุดของการวัดสำหรับการตรวจวิเคราะห์ ประเมินความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐาน (Linearity of calibration) ด้วยค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (Coefficient of Determination (R²)) ≥ 0.98 (CAC/GL 40-1993, 2010)
- 2.2 ศึกษาวิธีการสกัด cypermethrin ในตัวอย่างน้ำผิวดิน เปรียบเทียบการสกัดตัวอย่างโดยใช้เทคนิค Liquid-Liquid Extraction (AOAC, 2016a) ที่ปรับลดการใช้ hexane (AR grade) ในการสกัดลงร้อยละ 25
- 2.3 ศึกษาวิธีการสกัด cypermethrin ในตัวอย่างดินร่วนปนเหนียว โดยเปรียบเทียบ (1) สกัดด้วยเทคนิค Solid-Liquid Extraction อ้างอิงวิธีการจาก AOAC (2016b) กับ (2) วิธีสกัดแบบ QuEChERS (Anastassiades, 2003)
- 2.4 ศึกษาวิธีการสกัด cypermethrin ในตัวอย่างมะเขือเทศ ด้วยวิธี QuEChERS อ้างอิงจาก Anastassiades et al. (2003) โดยในขั้นตอนสกัด โดยเปรียบเทียบการเติมและไม่เติม trisodium citrate dihydrate และ di-sodium hydrogen citrate sesquihydrate
- 2.5 ศึกษาวิธีการสกัด cypermethrin ในตัวอย่างแผ่นผ้ารับสัมผัส (ขนาด 10x10 ตร.ซม.) สกัดแบบ Solid-liquid extraction อ้างอิงวิธีการจาก AOAC (2016a) ที่ใช้การใช้ Sonication เวลา 30 นาที และการเขย่าด้วย vortex เป็น เวลา 3 นาที
- 2.6 การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์

- 2.6.1 ทดสอบ Matrix effect (ME) ตามวิธีการของ SANTE (2024) หากค่า ME% > ± 20% แสดงว่าสารชนิดนั้นเกิด Matrix effects จะต้องใช้ matrix standard ในการทำ calibration curve
- 2.6.2 ทดสอบความเป็นเส้นตรงของช่วงการใช้งาน (Linearity of working range) ตามวิธีการของ Eurachem (2025) และหากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (Coefficient of determination (R²)) ≥ 0.98 ตามเกณฑ์ยอมรับของ CAC/GL 40-1993 (2010)
- 2.6.3 ทดสอบความแม่นยำ (Accuracy) ทดสอบโดยเติมสารละลายมาตรฐาน cypermethrin ที่ระดับความเข้มข้นภายในช่วงการทดสอบ 3 ระดับ คือ ต่ำ กลาง สูง หาเปอร์เซ็นต์ของการตรวจวิเคราะห์กลับคืน (%recovery) ของ cypermethrin ที่เติมลงในตัวอย่าง ประเมินผล % Recovery ผ่านเกณฑ์กำหนดของ AOAC (2023)
- 2.6.4 ทดสอบความเที่ยง (Precision) ทดสอบ โดยเติมสารละลายมาตรฐาน cypermethrin ที่ระดับความเข้มข้นภายในช่วงการทดสอบ 3 ระดับคือ ต่ำ กลาง สูง คำนวณหาค่า %Relative standard deviation (%RSD) ซึ่งค่าที่ต้องผ่านเกณฑ์ยอมรับของ SANTE (2024)
- 2.6.5 ทดสอบขีดจำกัดของการตรวจพบ (Limit of detection, LOD) โดยทำการทดสอบที่ความเข้มข้นต่ำสุดที่ตรวจวิเคราะห์ได้ 10 ซ้ำ พิจารณาค่า signal/noise จะต้องมามีค่า ≥ 3 (SANTE, 2024)
- 2.6.6 ทดสอบขีดจำกัดของการหาเชิงปริมาณ (Limit of quantitation, LOQ) โดยทำการทดสอบที่ความเข้มข้นต่ำสุดที่ตรวจวิเคราะห์ได้ อย่างน้อย 5 ซ้ำ และพิสูจน์ accuracy และ precision ผ่านเกณฑ์ยอมรับของ SANTE (2024) และหรือ AOAC (2023)

ตารางที่ 1 Method performances characteristic that recommended by Codex Alimentarius Commission/Good Laboratory (CAC/GL), Association of Official Analytical Chemists (AOAC) and European Commission Directorate – General for Health and Food Safety (SANTE)

Parameters	Acceptance Criteria	Reference
Working Range	Linearity; Coefficient of Determination (R ²) ≥ 0.98	CAC/GL40-1993 (2010)
Accuracy	% recovery = 40-120% if analyte unit 1 ppb % recovery = 60-115% if analyte unit 10 ppb % recovery = 80-110% if analyte unit > 0.10-10 ppm for food and feed % recovery = 70-120%	AOAC (2023)
Precision	%RSD ≤ 20%	SANTE (2024)
Limit of detection (LOD)	signal/noise (S/N) ≥ 3	SANTE (2024)
Limit of quantitation (LOQ)	Confirm with Accuracy and Precision	SANTE (2024)

สรุป

จากการศึกษาวิธีวิเคราะห์สารป้องกันกำจัดแมลงไซเพอร์เมทริน (cypermethrin) ในน้ำ ดิน มะเขือเทศ และแผ่นผ้ารับสัมผัส และตรวจสอบความใช้ได้วิธีวิเคราะห์ที่ศึกษาได้ ผลการตรวจสอบพบว่าช่วงการใช้งาน (Working range) ในน้ำ ดิน มะเขือเทศ และแผ่นผ้ารับสัมผัส มีช่วงการใช้งาน 0.02 – 1.0 µg/L 0.01 – 1 mg/kg 0.05 – 1.0 mg/kg และ 0.03 – 1.0 µg/100 cm² ตามลำดับ ผลการทดสอบความแม่นยำ (Accuracy) และความเที่ยง (Precision) ผ่านเกณฑ์ยอมรับในทุกชนิดตัวอย่าง และมีค่าขีดจำกัดของการตรวจพบ (Limit of detection, LOD) ในตัวอย่างน้ำ ดิน ข้าวโพดหวาน และแผ่นผ้ารับสัมผัส เท่ากับ 0.006 µg/L 0.005 mg/kg 0.015 mg/kg และ 0.01 µg/100 cm² ตามลำดับ และค่าขีดจำกัดของการวัดเชิงปริมาณ (Limit of quantitation, LOQ) ได้ค่า LOQ ในตัวอย่างน้ำ ดิน มะเขือเทศ และแผ่นผ้ารับสัมผัส เท่ากับ 0.02 µg/L 0.01 mg/kg 0.05 mg/kg และ 0.05 µg/100 cm² ตามลำดับ โดย LOQ ในมะเขือเทศ มีค่าต่ำกว่าค่า Codex MRL ของสาร cypermethrin ในมะเขือเทศที่กำหนดไว้ที่ 0.2 mg/kg สรุปได้ว่าวิธีวิเคราะห์นี้มีความเหมาะสมสำหรับใช้ในการตรวจวิเคราะห์สารป้องกันกำจัดแมลง cypermethrin ในน้ำ ดิน มะเขือเทศ และแผ่นผ้ารับสัมผัส โดยวิธี Gas Chromatography และนำไปพัฒนาต่อยอดเป็นวิธีวิเคราะห์สารป้องกันกำจัดศัตรูพืชจัดอยู่ในกลุ่มไพเรทรอยด์ชนิดอื่น ๆ ต่อไป

เอกสารอ้างอิง

กลุ่มวิจัยวัตถุพิษทางการเกษตร. 2564. คู่มือการใช้วิธีการตรวจวิเคราะห์พิษตกค้างในพืช ดิน น้ำ คุณภาพ ผลิตภัณฑ์วัตถุพิษทางการเกษตร และสารสกัดธรรมชาติ. <https://www.doa.go.th/apersdo/wp-content/uploads/2021/105/คู่มือการใช้วิธีการวิเคราะห์วัตถุพิษ-64.pdf>, 14 ธันวาคม 2567.

สำนักควบคุมพืชและวัสดุการเกษตร. 2564. รายงานการนำเข้าวัตถุอันตรายทางการเกษตร ปี 2562 –2564. https://www.doa.go.th/ard/?page_id=386.

สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร. 2566. สถิติการเกษตรของประเทศไทย ปี 2565. <https://www.oae.go.th/assets/portals/1/files/journal/2566/yearbook2565.pdf>, 14 ธันวาคม 2567.

Anastassiades, M., S. J. Lehotay, D. Staibacher, and F. J. Schenck. 2003. Fast and Easy Multiresidues employing Acetonitrile Extraction/ Partitioning and Dispersive Solid- Phase Extraction for Determination of Pesticide Residues in Produce. *Journal of AOAC International* 86 (2): 412-431.

Association of Official Analytical Chemists. 2016a. Organochlorine Pesticides in Water, Gas Chromatographic Method. AOAC Method 990.06.

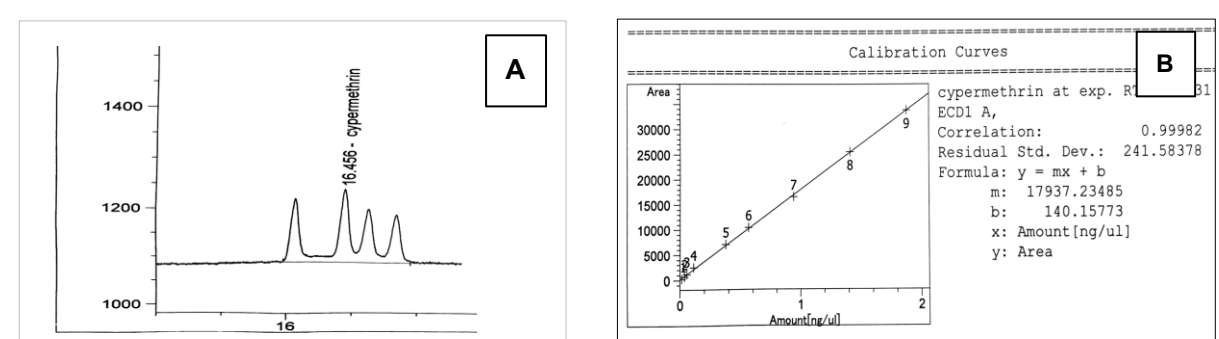
Association of Official Analytical Chemists. 2016b. Organophosphorus Pesticide. General Multiresidue Method. AOAC Method 970.52. AOAC International, Washington DC. Canadian Council of Ministers of the Environment.

European Chemicals Bureau. 2003. Technical Guidance Document on Risk Assessment. Commission Directive 93/ 67/ EEC on Risk Assessment for notified substances. Available Source: [United State Environmental Protection Agency. 2011. Exposure Factors Handbook 2011 Edition \(Final Report\). U.S. EPA. Office of Research and Development, Washington DC.](https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/ef335133-33a4-4c1e-a9b6c17fa054b586/ language-en, March 24, 2024.</p></div>
<div data-bbox=)

ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

1. ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของเครื่องมือในการตรวจวิเคราะห์ ได้สภาวะที่เหมาะสมดังนี้

GC column	DB 1701 capillary column, 30m length x 0.32 mm i.d., 0.32 µm film thickness (stationary phase: 14% cyanopropyl-phenyl-methylpoly-siloxane)
Detector	Micro Electron Capture Detector
Temperature	injector = 230 °C, detector = 250 °C
Oven temperature program	80 °C (1min) → 30 °C/min → 240 °C (0 min) → 35 °C/min → 275 °C (0min) → 1 °C/min → 280 °C (5min)
Carrier gas	helium flow 1.2 mL/min
Make up gas	nitrogen flow 60 mL/min
Injection volume	1 µL
Run time	17.33



ภาพที่ 1 Chromatogram (A) and calibration curve (B) of cypermethrin

2. ผลการศึกษาวิธีการสกัด cypermethrin ในน้ำผิวดิน ดินร่วนปนเหนียว มะเขือเทศ แผ่นผ้ารับสัมผัส

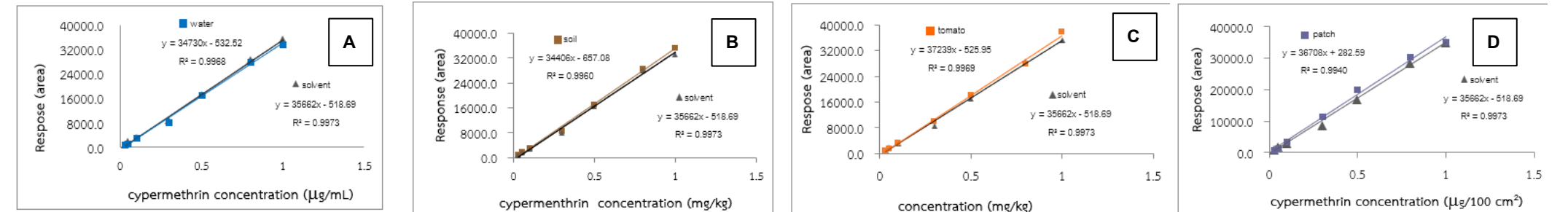
พบว่าวิธีสกัด cypermethrin ในน้ำผิวดิน ด้วยเทคนิค Liquid-Liquid Extraction (Association of Official Analysis Chemists, 2016a) ที่สกัดด้วย Hexane (AR) ลดปริมาณร้อยละ 25 ให้ผล %recovery ไม่แตกต่างจากการใช้ปริมาณสกัดเดิม วิธีการสกัด cypermethrin ในตัวอย่างดินร่วนปนเหนียว ที่สกัดด้วยวิธี QuEChERS (Anastassiades et al. 2003) ให้ผล %recovery มากกว่าวิธีสกัดด้วยเทคนิค Solid-Liquid Extraction (AOAC, 2016b) วิธีการสกัด cypermethrin ในตัวอย่างมะเขือเทศ ส่วนวิธีสกัดด้วยวิธี QuEChERS อ้างอิงวิธีการ Anastassiades et al (2003) โดยไม่เติม trisodium citrate dihydrate และ di-sodium hydrogen citrate sesquihydrate ให้ % mean recovery ที่มากกว่าการเติม และวิธีการสกัด cypermethrin ในตัวอย่างแผ่นผ้ารับสัมผัส และวิธีวิเคราะห์สารป้องกันกำจัดแมลง cypermethrin ในตัวอย่างแผ่นผ้ารับสัมผัส สกัดตัวอย่างโดยใช้เทคนิค Sonication ให้ % mean recovery มากกว่าวิธีเขย่าด้วย vortex รายละเอียดปรากฏตามตารางที่ 2

ตารางที่ 2 The result of the modified extraction in the samples and its recovery percentage

Sample type (n=3)	Method	concentration	Mean % Recovery
Water	Liquid -Liquid Extraction (AOAC, 2016a)	0.04 µg/L	97-104
	Liquid -Liquid Extraction (AOAC, 2016a) with reduced 25% of extraction solvent	0.04 µg/L	98-101
Soil	Solid-Liquid Extraction (AOAC, 2016b)	0.01mg/kg	72-76
	QuEChERS (Anastassiades et al., 2003)	0.01mg/kg	89-91
Tomato	QuEChERS (Anastassiades et al., 2003) with no added trisodium citrate dihydrate and di-sodium hydrogen citrate sesquihydrate	0.1 mg/kg	90-92
	QuEChERS (Anastassiades et al., 2003) with added trisodium citrate dihydrate and di-sodium hydrogen citrate sesquihydrate	0.1 mg/kg	86-89
Patch	Solid-Liquid Extraction (AOAC, 2016b) with Sonication	0.05 µg/100 cm ²	97-101
	Solid-Liquid Extraction (AOAC, 2016b) with Vortex mixing	0.05 µg/100 cm ²	95- 97

3. การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์

3.1 ผลทดสอบ Matrix effect (MF)



ภาพที่ 2 Matrix effect ใน (A) ตัวอย่างน้ำ (B) ตัวอย่างดิน (C)ตัวอย่างมะเขือเทศ และ (D)ตัวอย่างแผ่นผ้ารับสัมผัส

3.2 ผลการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ ได้แก่ ความเป็นเส้นตรงของช่วงการใช้งาน (Linearity of working range) ความแม่นยำ (Accuracy) ความเที่ยง (Precision) ขีดจำกัดของการตรวจพบ (Limit of detection, LOD) และขีดจำกัดของการหาเชิงปริมาณ (Limit of quantitation, LOQ) ของทุกชนิดตัวอย่างผ่านเกณฑ์การยอมรับการทดสอบ (ตารางที่ 3)

ตารางที่ 3 ผลการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ cypermethrin ในน้ำ ดิน มะเขือเทศ และแผ่นผ้ารับสัมผัส

Parameters	Acceptance criteria	cypermethrin			
		Water	Soil	Tomato	Patch
1. Linearity / range	Coefficient of Determination (R ²) ≥ 0.98)*	0.02 – 1.00 (R ² = 0.9991)	0.01 – 1.00 (R ² = 0.9962)	0.05 – 1.00 (R ² = 0.9971)	0.03 – 1.00 (R ² = 0.9988)
2. Accuracy	% Recovery**	96.2	97.9	92.3	96.5
3. Precision	% RSD ≤ 20%**	10	11	10	12
4. Limit of detection (LOD)	S/N ≥ 3**	0.006	0.005	0.015	0.010
5. Limit of quantitation (LOQ)	Accuracy, Precision **	0.02	0.01	0.05	0.05

Water unit: µg/L Soil and Sweet corn; unit mg/kg Patch unit: µg/100 cm²

* from AOAC (2023), SANTE (2024) and CAC/GL 40-1993 (2010)

ติดต่อเพิ่มเติม

Phone : 02-940-5754 ext.1105

Mobile : 0892012901

Email : lifelity@gmail.com