

การตรวจหาปริมาณสารพลาสติไซเซอร์ที่ปนเปื้อนในอาหาร ด้วยเทคนิคก๊าซโครมาโตกราฟี-แมสเปคโตรเมตรี

สุภัทรา เจริญเกษมวิทย์
ธวัช นุสบรธา
พริยะ ศรีเจ้า

บทคัดย่อ

การศึกษาครั้งนี้เป็นการสำรวจปริมาณสารพลาสติไซเซอร์กลุ่มพทาเลทในอาหารบรรจุในขวดแก้วที่มีฝาเป็นโลหะที่ส่งไปจำหน่ายในตลาดสหภาพยุโรป ประเภทเครื่องปรุงรสต่างๆ ได้แก่ น้ำพริกเผา เครื่องแกง ซอส ผัดไทย โดยสารกลุ่มพทาเลทเป็นสารที่สหภาพยุโรป กำหนดห้ามใช้เป็นสารพลาสติไซเซอร์ในปะเก็นพลาสติก สำหรับอาหารที่ไม่มีไขมัน การหาปริมาณพทาเลทในอาหาร ทำได้โดยนำตัวอย่างอาหารที่เป็นเนื้อเดียวกันมาสกัดด้วย ตัวทำละลายที่เหมาะสมแล้วหาปริมาณด้วยเครื่อง GC-MS โดยใช้เทคนิค Injector-internal thermal desorption มีส่วนนำสารเข้าแบบ programmed temperature vaporizing, PTV จำนวน 65 ตัวอย่าง พบว่า มีปริมาณสารพทาเลท คือ DINP เกินเกณฑ์กำหนดของสหภาพยุโรป จำนวน 2 ตัวอย่าง คิดเป็นร้อยละ 3 โดยมีปริมาณอยู่ในช่วง 637 - 788 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม

Abstract

This study was carried out to analyse the phthalate as plasticizers in oily foods packed in glass jar with PVC gasket and metal lids which export to EU market. The various kinds of export Thai food products such as chilli sauce, curry paste, pad thai sauce. EU banned the use of certain Phthalate as plasticizer for to check the plasticizer

actually used, foods packed in glass jar. Various kinds of homogeneity food of 65 samples were analyzed directly by GC-MS with injection-internal thermal desorption performed by programmed temperature vaporizing (PTV) injection. The results revealed that phthalate (DINP) in 2 samples (3%) of 65 samples and the concentration in food ranged from 637-788 mg/kg which exceed the legal limit.

บทนำ

สหภาพยุโรปเป็นตลาดนำเข้าสินค้าอาหารที่มีศักยภาพของไทย แต่การส่งอาหารเข้าสู่ตลาดแห่งนี้ยังมีอุปสรรคอยู่มากเนื่องจากสหภาพยุโรปมีมาตรการทางการค้าที่มีใช้ภายในรูปแบบต่างๆ โดยเฉพาะมาตรการด้านความปลอดภัยของอาหาร มาตรการนี้ทำให้สหภาพยุโรปมีการยกเครื่อง กฎ ระเบียบด้านความปลอดภัยอาหารและเพิ่มความเข้มงวดมากขึ้นโดยออกกฎ ระเบียบด้านวัสดุและสิ่งของที่สัมผัสอาหาร (Food Contact Materials) เนื่องจากพบว่า มีสารที่เป็นอันตรายหลายชนิด สามารถหลุดลอกออกจากวัสดุ สิ่งของที่สัมผัสอาหาร และบรรจุภัณฑ์บนเป็นอันลงสู่อาหารได้

ขณะนี้ มีสารอันตรายที่กำลังเป็นที่จับตามองคือ สารพลาสติไซเซอร์ (Plasticizers) ที่มากับอาหารแปรรูปที่บรรจุขวดแก้วที่มีฝาปิดเป็นโลหะ ภายในของฝาโลหะ มีแผ่นรองพลาสติกชนิดพีวีซี หรือพอลิไวนิลคลอไรด์

(Polyvinyl chloride, PVC) ที่เรียกว่าปะเก็น (gasket) ซึ่งมีลักษณะอ่อนนุ่มเพื่อช่วยให้ปิดฝาโลหะได้แน่นขึ้น เดิมทีวิธีมีลักษณะแข็งไม่ยืดหยุ่นที่อุณหภูมิห้องเพื่อให้เหมาะกับการใช้งานจึงจำเป็นต้องใช้สารเติมแต่งประเภทพลาสติกไซเซออร์เติมลงไปพลาสติก ประมาณร้อยละ 25-45 โดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์พลาสติก แต่เนื่องจากพลาสติกไซเซออร์ที่เติมลงไปมีขนาดเล็ก น้ำหนักโมเลกุลน้อย และไม่ได้ทำปฏิกิริยาโดยตรงเพียงแต่จะแทรกอยู่ระหว่างโมเลกุลพลาสติก ดังนั้นสารดังกล่าวจึงอาจหลุดออกจากภาชนะบรรจุลงสู่อาหารได้ โดยเฉพาะอาหารที่มีไขมันเป็นส่วนประกอบและใช้อุณหภูมิสูงในกระบวนการผลิต เนื่องจากสารดังกล่าวละลายได้ดีในไขมันและน้ำมันที่ร้อน โดยพลาสติกไซเซออร์ที่นิยมใช้ ได้แก่ สารกลุ่มพทาเลท (Phthalates) พอลิออดีเพท (Polyadipate) อีพ็อกซิไดซ์ซอเยบีนออย (epoxidized soybean oil, ESBO) และสารกลุ่มโมโน-เมอริกพลาสติกไซเซออร์อื่น เช่น DBS, (Dibutyl sebacate), ATBC (Acetylated tri-n-butyl citrate), DINCH (Di-isononyl-cyclohexane-1,2-dicarboxylate) จากการศึกษาความเป็นพิษของสารพลาสติกไซเซออร์ พบว่าสารกลุ่มพทาเลทมีความเป็นพิษสูง และถูกจัดให้เป็นสารเคมีที่เป็นอันตรายมาก (Substance of very high concern) ตามระเบียบสารเคมีของสหภาพยุโรป (Registration Evaluation and Authorization of Chemicals, REACH) โดยพบว่าเมื่อได้รับสารกลุ่มนี้เข้าไปในร่างกายจะไม่แสดงความเป็นพิษอย่างเฉียบพลัน แต่จะแสดงในลักษณะพิษเรื้อรัง เป็นผลให้เกิดอาการตกเลือดในปอด ตับโต มีความเป็นพิษต่อเซลล์ในร่างกาย เป็นสารที่ก่อให้เกิดมะเร็ง การกลายพันธุ์ และทารกในครรภ์มีรูปร่างผิดปกติ ดังนั้นข้อกำหนดของกลุ่มสหภาพยุโรป (Directive 2007/19/EC) จึงได้มีการห้ามใช้สารพลาสติกไซเซออร์ กลุ่มพทาเลทในภาชนะสำหรับบรรจุอาหารที่มีไขมันเป็นส่วนประกอบ ยกเว้นสารกลุ่มพทาเลท 2 ชนิดคือ ไดเอทิลเฮกซิลพทาเลท (Di-(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP) และไดบิวทิลพทาเลท

(Dibutyl phthalate, DBP) ห้ามใช้เป็นพลาสติกไซเซออร์ในวัสดุสัมผัสอาหารทุกชนิด

พลาสติกไซเซออร์ในกลุ่มพทาเลทผลิตขึ้นครั้งแรกในปี 1920 และใช้กันเป็นจำนวนมากในปี 1950 เป็นสารอินทรีย์ที่ประกอบโมเลกุลที่เป็นโพลาร์ และนอนโพลาร์ (polar and non-polar) เป็นของเหลวไม่มีสี ไม่มีกลิ่น มีสมบัติในการระเหยต่ำ ผลิตโดยปฏิกิริยาเคมีอย่างง่ายระหว่างแอลกอฮอล์ (alcohol) พทาเลทแอนไฮไดรด์ (phthalate anhydride) โดยปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์ กับพทาเลทแอนไฮไดรด์ หรือ กรด พทาลิก (phthalic acid) ได้เป็นพทาเลท-เอสเตอร์ (esters) ซึ่งเป็นพลาสติกไซเซออร์ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในโลก

ในปี 1999 สหภาพยุโรปมีการพักใช้ชั่วคราวสำหรับสารพทาเลท 6 ชนิด DINP (Di-isononyl phthalate) DBP DIDP (Diisodecyl phthalate) DNOP (Di-n-octyl phthalate) DEHP และ BBP (Butyl benzyl phthalate) ในของเด็กเล่นที่สามารถนำเข้าปากได้ และสำหรับเด็กอายุต่ำกว่า 3 ปี และได้พักใช้อย่างถาวรในปี 2005

ในเดือนกรกฎาคม 2005 สหภาพยุโรปประกาศห้ามใช้ DEHP DBP BBP ในของเด็กเล่น และ DINP DIDP DNOP ในของใช้สำหรับเด็กซึ่งสามารถนำเข้าปากได้อย่างถาวร ซึ่งมีผลบังคับใช้ในวันที่ 16 มกราคม 2007 การจำกัดการใช้พทาเลทในยุโรปมีผลต่อภูมิภาคอื่น ๆ ของโลกด้วย มีการพักใช้พทาเลทในซานฟรานซิสโก สหรัฐอเมริกา ในวันที่ 1 มกราคม 2007 ได้ห้ามห้ามใช้พทาเลท 2 ชนิด หลังจากยุโรปห้ามใช้ในเวลาไม่นานนัก บริษัทเครื่องสำอางขนาดใหญ่ในสหรัฐอเมริกาไม่ใช้ BBP ในผลิตภัณฑ์เครื่องสำอางของตน



ภาพที่ 1 แสดงลักษณะของฝาและขอบของฝาขวดสัมผัสกับอาหาร

การทดสอบสารพลาสติกไซเซอร์ในอาหาร

สารเคมี

1. Dibutyl phthalate (DBP) 99% ของ Aldrich
2. Di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) 99% ของ Fluka
3. Dipentyl phthalate (DPP) 99% ของ Fluka
4. Diheptyl phthalate (DHP) 97% ของ Aldrich
5. Di isononyl phthalate (DINP) 99% ของ Aldrich
6. Di isodecyl phthalate (DIDP) 99% ของ Fluka
7. Ethanol HPLC grade ของ BDH
8. MTBE AR grade ของ Merck
9. Hexane HPLC grade ของ BDH

อุปกรณ์

GC ของ Thermo รุ่น GC TRACE ULTRA ต่อกับ MS รุ่น DSQ II ซึ่งมีส่วนนำสารเข้า (inlet) ที่สามารถควบคุมอุณหภูมิแบบนี้เป็นระดับขั้น (Programed temperature vaporizing ; PTV) และระบบ Backflush ใช้ฟริคอลัมน์ ยาว 0.5 เมตร ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.25 มิลลิเมตร เคลือบภายในด้วย 100% dimethyl polysiloxane หนา 0.1 ไมโครเมตร ต่อกับคอลัมน์ยาว 15 เมตร ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.25 มิลลิเมตร เคลือบภายใน 50% cyanopropylmethyl/50% phenylmethyl polysiloxane หนา 0.25 ไมโครเมตร โดยมีสภาวะการทดสอบ ดังนี้ คือ แก๊สฮีเลียมเป็นแก๊สพาในอัตรา 1.5 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ injector 60 °C เป็นเวลา 20 นาที และเพิ่มอุณหภูมิในอัตรา 14.5 °C จนถึง 250 °C เป็นเวลา 16.8 นาที เพิ่มอุณหภูมิในอัตรา 14.5 °C ต่อนาที จนถึง 350 °C เป็นเวลา 5 นาที อุณหภูมิ Oven 90 °C เป็นเวลา 4 นาที และเพิ่มอุณหภูมิในอัตรา 25 °C ต่อนาที จนถึง 190 °C เพิ่มอุณหภูมิในอัตรา 15 °C ต่อนาที จนถึง 300 °C เป็นเวลา 5 นาที

วิธีทดสอบ

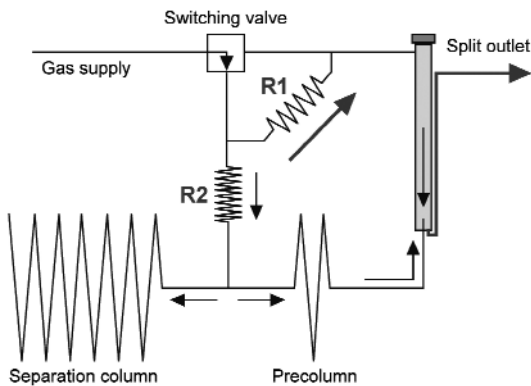
การทดสอบหาปริมาณสารพลาสติกไซเซอร์ที่ปนเปื้อนในอาหารประเภทเครื่องปรุงรสต่างๆ ได้แก่ น้ำพริกเผา เครื่องแกง ซอสผัดไทย มีขั้นตอนในการเตรียมตัวอย่างที่ยุงยาก เนื่องจากต้องมีการนำตัวอย่างมาสกัดด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสมและทำการกำจัดสิ่งรบกวน (clean up) สารละลายที่สกัดได้ด้วยเทคนิคต่างๆ ที่อาจส่งผลต่อการทดสอบก่อนจะนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโตกราฟีต่อไป โดยทั่วไปการหาปริมาณสารกลุ่มพทาเลทในอาหารที่มีไขมันเป็นส่วนประกอบนิยมใช้เทคนิค Gel Permeation Chromatography (GPC) เพื่อกำจัดสิ่งรบกวน เช่น น้ำมัน และสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงออกไปก่อนที่จะนำไปทดสอบด้วยเครื่อง GC-MS ซึ่งมีขั้นตอนในการเตรียมตัวอย่างหลายขั้นตอนและอาจทำให้เกิดการสูญหายของสารที่ต้องการวิเคราะห์ระหว่างการเตรียมตัวอย่างได้ ในการทดสอบนี้จึงใช้เทคนิคที่เรียกว่า Injector-internal thermal desorption เพื่อลดขั้นตอนในการเตรียมตัวอย่าง โดยมีขั้นตอนในการทดสอบ ดังนี้

1. ชั่งตัวอย่างอาหารที่ผสมเป็นเนื้อเดียวกัน 1 กรัม ลงในขวดที่มีฝาปิด ขนาด 20 มิลลิลิตร
2. เติมหทานอล 20 มิลลิลิตร และ internal standard DHP ความเข้มข้น 100 ppm ปริมาตร 100 ไมโครลิตร
3. ปิเปตสารละลายในข้อที่ 2 ปริมาตร 2 มิลลิลิตร ลงในขวดที่มีฝาปิด ขนาด 10 มิลลิลิตร
4. เติมสารละลายร้อยละ 20 MTBE ในเฮกเซน ปริมาตร 5 มิลลิลิตร
5. เติมน้ำ 3 มิลลิลิตร สารละลายแยกเป็น 2 ชั้น
6. นำสารละลายชั้นบนใส่ในขวดสำหรับฉีด GC-MS เติมน้ำมัน 1 หยด เพื่อลดการสูญเสียสารตัวอย่างจากการระเหยเมื่อเพิ่มความร้อนในส่วนนำสารตัวอย่างเข้า
7. ฉีดสารสกัดตัวอย่างในข้อ 6 ลงบน glass wool ของ liner ที่อยู่ในส่วนนำสารตัวอย่างเข้า เมื่อมีการ

เพิ่มอุณหภูมิของส่วนนำสารตัวอย่างเข้า สารตัวอย่างที่อยู่บน glass wool จะค่อย ๆ ระเหยกลายเป็นไอตามสมบัติการกลายเป็นไอของสารตัวนั้น ๆ (boiling point) และถูกก๊าซตัวพานำเข้าสู่คอลัมน์ตามลำดับ

8. เพิ่มอุณหภูมิของ inlet ให้สูงเพื่อกำจัดน้ำมันและสารที่มีจุดเดือดสูงที่ยังตกค้างอยู่ เมื่อสารที่ต้องการวิเคราะห์เข้าสู่คอลัมน์แยก (Separation Column) หมดแล้วและเปิดระบบการไหลย้อนกลับของก๊าซตัวพา (Backflush) เพื่อไล่สารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงออกจากคอลัมน์

9. หาปริมาณของสารพลาสติกไซเซออร์ที่ปนเปื้อนในอาหารโดยการทำการพามาตรฐาน



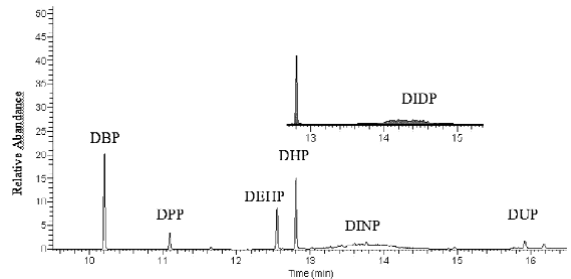
ภาพที่ 2 เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีแมสสเปกโตรมิเตอร์ (GC-MS) และระบบ Backflush

ผลการทดสอบ

ตารางที่ 1 ผลการทดสอบปริมาณพลาสติกไซเซออร์ในอาหารบรรจุขวดแก้วของประเทศไทยที่ส่งไปจำหน่ายในตลาดสหภาพยุโรป จำนวน 65 ตัวอย่าง

รายการ	จำนวนตัวอย่างที่ตรวจพบ		ปริมาณพลาสติกไซเซออร์ในอาหาร มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม			
	จำนวน	ร้อยละ	สูงสุด	ต่ำสุด	เฉลี่ย	เกณฑ์กำหนด
DBP	0	0	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	ห้ามใช้
DEHP	0	0	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	ห้ามใช้
DIDP	0	0	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	9*
BBP	0	0	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	30*
DINP	2	3	788	637	713	9*
PA	13	20	12	2	4	30
ATBC	7	11	104	4	37	60
acPG	9	14	45	2	17	60

* ห้ามใช้เป็นพลาสติกไซเซออร์ในปะเก็นพลาสติกของฟ้าโลหะสำหรับสัมผัสอาหารที่มีไขมัน



ภาพที่ 3 โครมาโทแกรมของพลาสติกไซเซออร์กลุ่มพทาเลท

หมายเหตุ DINP และ DIDP มีไอโซเมอร์ (isomer) จึงทำให้โครมาโทแกรมของ peak ที่ได้ broad

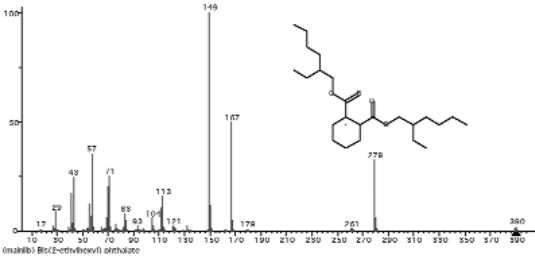
ทดสอบหาปริมาณสารปนเปื้อนในอาหารนั้นยังมีความจำเป็นต้องตรวจสอบเพื่อเป็นการยืนยันว่าไม่มีการใช้สารต้องห้ามตาม กฎ ระเบียบของประเทศคู่ค้า

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะ

1. ผู้ประกอบการไทยต้องติดตามการเปลี่ยนแปลงข้อกำหนดของสหภาพยุโรปอย่างใกล้ชิดเพื่อให้ทราบข่าวสารปนเปื้อน และวัสดุชนิดใดบ้างที่สหภาพยุโรปอนุญาตให้ใช้หรือไม่อนุญาตให้ใช้ แล้วทำความเข้าใจต่อข้อกำหนดที่เกี่ยวข้องทั้งหลายเพื่อนำมาสร้างระบบในการเลือกใช้ภาชนะบรรจุและวัสดุต่างๆ ที่สัมผัสอาหารให้สอดคล้องกับข้อกำหนดของสหภาพยุโรป

2. ผู้ประกอบการควรพิจารณาวิธีการตกค้างของสารกลุ่มพทาเลทจากกระบวนการผลิตอาหาร ซึ่งมีได้เกิดจากฝาโลหะที่มีปะเก็นพลาสติกพีวีซีเพียงอย่างเดียว เพื่อให้เกิดความมั่นใจในสินค้าที่ผลิตจะไม่มีสารพทาเลทไซเซอรัตกค้าง หรือมีตกค้างอยู่ในระดับที่ไม่เกินมาตรฐานที่สหภาพยุโรปกำหนด

3. หน่วยงานภาครัฐจำเป็นต้องมีบทบาทเกี่ยวข้องและสนับสนุนความปลอดภัยด้านอาหารของประเทศ กรมวิทยาศาสตร์บริการเป็นหน่วยงานแรกและหน่วยงานเดียวของประเทศที่สามารถตรวจวิเคราะห์สารพทาเลทไซเซอรัได้ และเล็งเห็นความสำคัญในการพัฒนาศักยภาพของห้องปฏิบัติการจึงดำเนินการขอการรับรองระบบคุณภาพห้องปฏิบัติการ ISO/IEC 17025 เพื่อให้เป็นที่ยอมรับของสหภาพยุโรปต่อไป



ภาพที่ 4 fragment pattern ของพทาเลทไซเซอรัชนิด DEHP

อภิปรายและสรุปผลการทดสอบ

โครงการวิทยาศาสตร์ชีวภาพ กรมวิทยาศาสตร์บริการ ได้ทำการสำรวจปริมาณสารกลุ่มพทาเลทในอาหารที่บรรจุในขวดแก้วประเภทเครื่องปรุงรสต่างๆ ได้แก่ น้ำพริกเผา เครื่องแกง ซอสผัดไทย ของประเทศไทย ที่ส่งไปจำหน่ายยังตลาดสหภาพยุโรป จำนวน 65 ตัวอย่าง พบว่ามีปริมาณสารกลุ่มพทาเลท 1 ชนิดคือ DINP เกินเกณฑ์ที่กำหนดคือ 9 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม จำนวน 2 ตัวอย่าง คิดเป็นร้อยละ 3 โดยมีปริมาณอยู่ในช่วง 637 - 788 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ส่วนสารกลุ่มพทาเลทอื่นๆ ได้แก่ DBP DEHP DIDP BBP ไม่พบปริมาณสารตกค้างในอาหาร ทั้งนี้เนื่องจากผู้ประกอบการอาหารส่งออกมีการเตรียมพร้อมและปรับตัวโดยการใช้สารพทาเลทไซเซอรัในปะเก็นพลาสติกชนิดอื่นๆ ถึงแม้ว่าสารกลุ่มพทาเลทบางชนิดเป็นสารที่ถูกห้ามใช้ในสหภาพยุโรป แต่การ

เอกสารอ้างอิง

European Community. Amending Directive 2002/72/EC relating to plastic materials and articles intended to come into contact with food and Council Directive 85/576-2/EEC laying down the list of simulants to be used for testing migration of constituents of plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. **Commission Directives 2007/19/EC**. 30 March 2007.

Fankhauser-Noti, A.and Grob, K. Injector-internal thermal desorption from edible oils performed by programmed temperature vaporizing (PTV), **J. Sep. Sci.**, 2006, vol.29, p.2365-2374.

Fankhauser-Noti, A.and Grob, K. Migration of plasticizers from PVC gaskets of lids for glass jars into oily foods : Amount of gasket material in food contact, proportion of plasticizer migrating into food and compliance testing by simulation, **Trends in Food Science & Technology**, 2006, vol.17, p.241-251.

สุมาลี ทั้งพิทยกุล. การศึกษาปริมาณพลาสติกไซเซอร์ที่เคลื่อนย้ายจากปะเก็น PVC ลงสู่อาหาร. **เอกสารผลงานที่เสนอให้ประเมินเพื่อแต่งตั้งให้ดำรงตำแหน่ง นักวิทยาศาสตร์ 9 ชข.** กรุงเทพมหานคร : กรมวิทยาศาสตร์บริการ, 2551.