การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบปริมาณ แมงกานีส สังกะสี นิกเกิล โครเมียม โมลิบดินัม แคดเมียม และตะกั่วที่แพร่ออกมาจากภาชนะหุงต้มอะลูมิเนียม

Method validation for determination of manganese, zinc, nickel, chromium, molybdenum, cadmium and lead released from aluminium cooking utensils

6

จิตวิไล เวฬุวนารักษ์[1], วันดี ลือสายวงศ์[1*]
Jitwilai Waluvanarak[1], Wandee Luesaiwong[1*]
รับบทความ: 3 มกราคม 2566 แก้ไขบทความ: 27 กุมภาพันธ์ 2566 ยอมรับตีพิมพ์: 27 มีนาคม 2566

บทคัดย่อ

ภาชนะหุงต้มอะลูมิเนียมได้รับความนิยมอย่างแพร่หลายในประเทศไทยและประเทศในภูมิภาคอาเซียนเนื่องจากมีน้ำหนักเบา นำความร้อนได้ดี และราคาถูก อย่างไรก็ตามมีข้อด้อยของภาชนะหุงต้มอะลูมิเนียม คือ เมื่อภาชนะสัมผัสกับอาหารที่เป็นกรด สามารถเกิดการแพร่หรือละลายออกมาของโลหะต่าง ๆ เข้าไปสู่อาหารการพัฒนาวิธีทดสอบปริมาณโลหะที่แพร่ออกมาสู่สารที่เป็นตัวแทนอาหารจำเป็นต้องมีการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบการศึกษานี้จึงเป็นการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบปริมาณแมงกานีส สังกะสี นิกเกิล โครเมียม โมลิบดินัม แคดเมียม และตะกั่วที่แพร่ออกมาจากภาชนะหุงต้มอะลูมิเนียม ด้วยเทคนิคอินดักทีฟลีคัพเพิลพลาสมาออฟติคอลอิมิสชันสเปกโทรเมตรี (ICP-OES) ตาม Metals and alloys used in food contact materials and article. A practical guide for manufactures and regulators [1] พบว่าช่วงการใช้งานของเครื่องมือสำหรับการทดสอบแมงกานีส นิกเกิล โครเมียม โมลิบดินัม แคดเมียม ตะกั่ว เท่ากับ 0.05 – 1.0 มิลลิกรัมต่อลิตร และสังกะสี เท่ากับ 0.10 – 1.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ค่าขีดจำกัดการตรวจหาของแมงกานีส สังกะสี นิกเกิล โครเมียม โมลิบดินัม แคดเมียม และตะกั่ว เท่ากับ 1.0, 7.4, 0.6, 0.3, 0.3, 0.2 และ 2.1 ไมโครกรัมต่อลิตร ค่าขีดจำกัดในการวัดเชิงปริมาณของสังกะสีเท่ากับ 0.10 มิลลิกรัมต่อลิตร และธาตุที่เหลือ เท่ากับ 0.05 มิลลิกรัมต่อลิตร การศึกษาค่าความโอนเอียงและ ความเที่ยงมีช่วงร้อยละการคืนกลับ และร้อยละของค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ของทั้งเจ็ดธาตุอยู่ในช่วง 83.8 - 98.4 และ 0.45 - 4.17 ตามลำดับ และค่าความไม่แน่นอนขยายของแต่ละธาตุมีค่าไม่เกินร้อยละ ± 15 ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ดังนั้น วิธีทดสอบปริมาณธาตุทั้งเจ็ดที่แพร่ออกมาจากภาชนะหุงต้มอะลูมิเนียมด้วยเทคนิค ICP-OES ผ่านการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี และเหมาะสมกับวัตถุประสงค์การใช้งาน

คำสำคัญ: ภาชนะหุงต้มอะลูมิเนียม วัสดุสัมผัสอาหาร ธาตุที่แพร่หรือละลาย

[1]กองเคมีภัณฑ์และผลิตภัณฑ์อุปโภค กรมวิทยาศาสตร์บริการ

Abstract

Aluminium cooking utensils are widely used in Thailand and other ASEAN countries due to their lightweight, transferring heat quickly and cheap prices. There is a trade-off, however, because almost all aluminium cooking utensils can release metals through food when they contact with acidic foodstuffs. The method for determination of manganese, zinc, nickel, chromium, molybdenum, cadmium and lead released from aluminium cooking utensils by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) was validated according to Metals and alloys used in food contact materials and article. A practical guide for manufactures and regulators [1]. Results showed that instrument working ranges of manganese, nickel, chromium, molybdenum, cadmium and lead were 0.05 - 1.0 mg/L and zinc was 0.10 - 1.0 mg/L. The limit of detections of manganese, zinc, nickel, chromium, molybdenum, cadmium and lead were 1.0, 7.4, 0.6, 0.3, 0.3, 0.2 and 2.1 µg/L. The limit of quantitations of zinc was 0.10 mg/L and the others were 0.05 mg/L. The bias and precision studies showed that percentage of recovery and relative standard deviations of seven elements were 83.8 - 98.4 and 1.17 - 4.17, respectively. While the expanded uncertainties of all elements were less than ± 15%, at the confidence level of 95%. Therefore, this test method for determination of seven released elements from aluminium cooking utensils by ICP-OES is valid and fits for intended use.

Keywords: Aluminium cooking utensils, Food contact materials, Release element

[1]Chemicals and Consumer Products Division, Department of Science Service
*Corresponding author e-mail address : jitwilai@dss.go.th

1. บทนำ (Introduction)

ภาชนะหุงต้ม คือ ภาชนะซึ่งผลิตขึ้นให้ทนต่อความร้อนที่ใช้ในการประกอบอาหาร วัสดุหลักที่นำมาใช้ผลิตภาชนะหุงต้มส่วนใหญ่ คือ โลหะต่าง ๆ เช่น เหล็ก เหล็กกล้าไร้สนิม และอะลูมิเนียม โดยภาชนะหุงต้มอะลูมิเนียมได้รับความนิยมอย่างแพร่หลายในประเทศไทยและประเทศในภูมิภาคอาเซียนเนื่องจากการมีน้ำหนักเบา นำความร้อนได้ดี ทำให้ประหยัดเชื้อเพลิง และราคาถูกกว่าภาชนะหุงต้มเหล็กกล้าไร้สนิม อย่างไรก็ตามข้อด้อยของภาชนะหุงต้มอะลูมิเนียม คือ เมื่อภาชนะสัมผัสกับอาหารที่เป็นกรดหรือมีรสเค็ม สามารถเกิดการแพร่หรือละลายออกมาของอะลูมิเนียมและโลหะต่าง ๆ เข้าไปสู่อาหาร ส่งผลให้ผู้บริโภคเกิดความเสี่ยงอันตรายจากการรับปริมาณโลหะเข้าสู่ร่างกายโดยไม่ตั้งใจ ดังนั้น ความปลอดภัยจากภาชนะหุงต้มโลหะและโลหะผสมจึงมีความสำคัญไม่ด้อยกว่าความปลอดภัยของอาหาร ปัจจุบันประเทศในสหภาพยุโรปหลายประเทศมีการแนะนำไม่ให้ใช้ภาชนะหุงต้มที่ผลิตจากอะลูมิเนียมและอะลูมิเนียมโลหะผสมที่ไม่มีการเคลือบแล้ว ในปี 2004 สหภาพยุโรปได้ออกระเบียบที่ 1935/2004 ซึ่งเป็นระเบียบเกี่ยวกับการป้องกันการปนเปื้อนสารเคมีจากบรรจุภัณฑ์สู่อาหารในระดับที่เป็นอันตรายต่อสุขภาพมนุษย์ หรือมีผลทำให้ส่วนประกอบอาหารเปลี่ยนแปลง หรือทำลายรสชาติและกลิ่นของอาหาร และระเบียบนี้ได้ระบุถึงวัสดุสัมผัสอาหาร 17 ประเภทโดยมีโลหะและโลหะผสมด้วย [2] อย่างไรก็ตามปัจจุบันสหภาพยุโรปยังไม่มีวิธีทดสอบมาตรฐานสำหรับวัสดุสัมผัสอาหารประเภทโลหะและโลหะผสม มีเพียงแนวทางปฏิบัติตาม Metals and alloys used in food contact materials and articles, A practical guide for manufacturers and regulators [1] ที่จัดพิมพ์โดย Committee of Experts on Packaging Materials for Food and Pharmaceutical Products (P-SC-EMB) ซึ่งให้ข้อมูลเกี่ยวกับ 1) specific release limits (SRLs) หรือปริมาณสูงสุดที่ยอมให้ไอออนโลหะหรือไอออนโลหะผสม ในหน่วยมิลลิกรัมสามารถแพร่หรือละลายออกมาจากวัสดุหรือบรรจุภัณฑ์ (ที่ถูกกำหนดพื้นที่ผิว) สู่อาหารในหน่วยกิโลกรัม หรือสารที่เป็นตัวแทนอาหาร (food simulants) 2) แนวทางการทดสอบปริมาณโลหะที่แพร่ออกมา (release test) สู่สารที่เป็นตัวแทนอาหารโดยวิธีทดสอบที่ใช้ต้องผ่านการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี และ 3) เกณฑ์การยอมรับของขีดจำกัดการตรวจหา (LOD) ขีดจำกัดการวัดปริมาณ (LOQ) ร้อยละของค่าคืนกลับ และร้อยละของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์

ดังนั้นการศึกษานี้เพื่อพัฒนาวิธีทดสอบสำหรับประเมินคุณภาพผลิตภัณฑ์ภาชนะหุงต้มอะลูมิเนียมโดยตรวจสอบคุณลักษณะความปลอดภัยเกี่ยวกับปริมาณโลหะที่แพร่ออกมาสู่สารตัวแทนอาหารประเภทกรดตาม Metals and alloys used in food contact materials and articles. A practical guide for manufacturers and regulators โดยการพัฒนาวิธีทดสอบครั้งนี้ได้ตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบปริมาณแมงกานีส สังกะสี และนิกเกิล (ซึ่งเป็นองค์ประกอบรองในโลหะอะลูมิเนียม) โครเมียม โมลิบดินัม แคดเมียม และตะกั่ว (ซึ่งเป็นสารปนเปื้อน) ที่แพร่ออกมาจากภาชนะหุงต้มอะลูมิเนียม โดยกำหนดค่าความไม่แน่นอนเป้าหมายของผลการทดสอบโลหะแต่ละชนิดไม่เกินร้อยละ 15 การศึกษาคุณลักษณะเฉพาะของวิธีได้แก่ ช่วงการใช้งานของเครื่องมือ (Instrument working range) ขีดจำกัดการตรวจหา (LOD) ขีดจำกัดการวัดปริมาณ (LOQ) ความโอนเอียง (Bias) และความเที่ยงระหว่างกลาง (Intermediate precision) อ้างอิงแนวทางตามเอกสาร The fitness for purpose of analytical methods. A laboratory guide to method validation and related topics. [3] และการประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัด ตามเอกสาร VAM project 3.2.1 development and harmonisation of measurement uncertainty principles. part (d): protocol for uncertainty evaluation from validation data. [4]

การพัฒนาวิธีทดสอบนี้ครอบคลุมการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบหาปริมาณโลหะที่เป็นองค์ประกอบรอง (แมงกานีส สังกะสี และนิกเกิล)ด้วย เนื่องจากผู้วิจัยมีความเห็นว่าโลหะกลุ่มนี้มีความเข้มข้นสูงกว่าโลหะที่เป็นสารปนเปื้อนเช่นแคดเมียมและตะกั่วที่ผู้มีศึกษากันแล้วจึงมีโอกาสที่จะแพร่ออกมาสู่อาหารได้มากกว่า รวมทั้งเป็นที่ทราบกันดีว่าแมงกานีสและนิกเกิลเป็นโลหะหนักที่มีผลกระทบต่อหลายระบบของร่างกาย สำหรับการเลือกใช้กรดซิตริกเป็นตัวแทนอาหารประเภทกรดและภาวะการทดสอบที่ใช้เป็นการเลือกลักษณะการทดสอบในภาวะที่แย่ที่สุด (Worst-case conditions) นอกจากนี้เหตุผลที่ไม่รวมการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบปริมาณอะลูมิเนียมซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของภาชนะหุงต้ม เนื่องจากที่ผ่านมามีการศึกษาหลายเรื่องเกี่ยวกับการแพร่ออกมาของอะลูมิเนียมจากภาชนะหุงต้มและวัสดุสัมผัสอาหารที่ผลิตจากอะลูมิเนียมแล้ว [5-7] ซึ่งผลการศึกษาระบุว่าอะลูมิเนียมสามารถแพร่ออกมาสู่สารตัวแทนอาหารที่เป็นกรดในปริมาณที่สูงกว่า Specific release limit (SRL) ของอะลูมิเนียมหลายเท่าขึ้นกับชนิดของตัวแทนสารอาหารและภาวะการทดสอบที่ใช้ โดยแนวทางปฏิบัติ Metals and alloys used in food contact materials and articles. A practical guide for manufacturers and regulators กำหนดให้ Specific release limit (SRL) ของอะลูมิเนียมเท่ากับ 5 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัมอาหาร

2. วิธีการวิจัย (Experimental methods)

2.1 ตัวอย่าง

ภาชนะหุงต้มที่ใช้ในการศึกษา คือ หม้อด้ามอะลูมิเนียม ขนาดความจุ 600 มิลลิลิตร โดยมีหมายเลขการผลิตเดียวกัน

2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

2.2.1 เครื่องอินดักทีฟลีคัพเพิลพลาสมาออฟติกคอลอิมิสชันสเปกโทรมิเตอร์ (ICP-OES) ยี่ห้อ Thermo Scientific รุ่น iCAP PRO Series ผลิตจากประเทศเยอรมนี

2.2.2 แท่นให้ความร้อน (Hot plate)

2.2.3 กระบอกตวง

2.3 สารเคมี

2.3.1 สารละลายมาตรฐานระดับอ้างอิง (Reference solution) ยี่ห้อ High Purity ผลิตจากประเทศสหรัฐอเมริกา ความเข้มข้น 1,000 มิลลิกรัมต่อลิตร สำหรับสร้างเส้นโค้งการสอบเทียบ

2.3.1.1 สารละลายมาตรฐานแมงกานีส

2.3.1.2 สารละลายมาตรฐานสังกะสี

2.3.1.3 สารละลายมาตรฐานนิกเกิล

2.3.1.4 สารละลายมาตรฐานโครเมียม

2.3.1.5 สารละลายมาตรฐานโมลิบดินัม

2.3.1.6 สารละลายมาตรฐานแคดเมียม

2.3.1.7 สารละลายมาตรฐานตะกั่ว

2.3.2 สารละลายมาตรฐานระดับอ้างอิง 7 ธาตุ ตามข้อ 2.3.1 ยี่ห้อ Perkin Elmer ผลิตจากประเทศสหรัฐอเมริกา ความเข้มข้น 1,000 มิลลิกรัมต่อลิตร แต่เป็นคนละแหล่ง สำหรับการหาค่าขีดจำกัดการวัดปริมาณ การหาค่าความโอนเอียงและการหาความเที่ยง

2.3.3 กรดซิตริก (AR grade) ผลิตจากประเทศเยอรมนี

2.3.4 น้ำปราศจากไอออน

2.3.5 แก๊สอาร์กอนความบริสุทธิ์ร้อยละไม่น้อยกว่า 99.995

2.4 วิธีการดำเนินงาน

2.4.1 ช่วงการใช้งานของเครื่องมือ (Instrument working range)

สร้างเส้นโค้งการสอบเทียบ (Calibration curve) ระหว่างค่าความเข้มแสงและความเข้มข้นของสารละลายตามตารางที่ 1 แล้วนำค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (Coefficient of determination, R^2) มาหาค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (Correlation coefficient, r)

ตารางที่ 1 ค่าความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานผสม

ขวดที่	ความเข้มข้น (มิลลิกรัม/ลิตร)
	แมงกานีส สังกะสี นิกเกิล โครเมียม โมลิบดินัม แคดเมียม และตะกั่ว
สารละลายแบลงค์ (สารละลายกรดซิตริกความเข้มข้นร้อยละ 0.5)	-
สารละลายมาตรฐานขวดที่ 1	0.05
สารละลายมาตรฐานขวดที่ 2	0.10
สารละลายมาตรฐานขวดที่ 3	0.20
สารละลายมาตรฐานขวดที่ 4	0.50
สารละลายมาตรฐานขวดที่ 5	1.0

2.4.2 การเตรียมและการทดสอบตัวอย่าง

2.4.2.1 ทำความสะอาดตัวอย่างหม้ออะลูมิเนียมด้วยสารละลายดีเทอร์เจนต์ร้อน เพื่อกำจัดคราบสิ่งสกปรกและไขมัน จากนั้นล้างออกด้วยน้ำประปาและ น้ำปราศจากไอออน

2.4.2.2 เติมสารละลายกรดซิตริก (สารละลายตัวแทนอาหารประเภทกรด) ความเข้มข้นร้อยละ 0.5 ปริมาตร 2 ใน 3 ของความจุภาชนะ (สำหรับการศึกษานี้ใช้ปริมาตร 400 มิลลิลิตร) ลงในหม้ออะลูมิเนียมที่ทำความสะอาดแล้ว โดยต้มเดือดนาน 2 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นปรับปริมาตรของสารละลายให้มีปริมาตรคงเดิม และนำไปวัดด้วยเครื่อง ICP-OES

2.4.3 การหาขีดจำกัดการตรวจหา (LOD) และขีดจำกัดการวัดปริมาณ (LOQ)

เตรียมและทดสอบตัวอย่างตามข้อ 2.4.2 โดยใช้สารละลายกรดซิตริกความเข้มข้นร้อยละ 0.5 จำนวน 8 ซ้ำ

2.4.4 การยืนยันขีดจำกัดการวัดปริมาณ (LOQ)

เตรียมและทดสอบตัวอย่างตามข้อ 2.4.2 โดยใช้ตัวอย่างหม้ออะลูมิเนียมจำนวน 8 ซ้ำ เติมสารละลายมาตรฐานผสมของแมงกานีส นิกเกิล โครเมียม โมลิบดินัม แคดเมียม และตะกั่ว ที่ความเข้มข้น 0.05 มิลลิกรัมต่อลิตร และเติมสารละลายมาตรฐานสังกะสีที่ความเข้มข้น 0.10 มิลลิกรัมต่อลิตร

2.4.5 การหาค่าความโอนเอียง (Bias)

เตรียมและทดสอบตัวอย่างตามข้อ 2.4.2 เติมสารละลายมาตรฐานผสมของแมงกานีส สังกะสี นิกเกิล โครเมียม โมลิบดินัม แคดเมียม และตะกั่ว ที่ 3 ระดับความเข้มข้น (ต่ำ กลาง สูง) ตามตารางที่ 2 โดยใช้ตัวอย่างหม้ออะลูมิเนียมจำนวน 8 ซ้ำ ต่อหนึ่งสารละลายมาตรฐานผสม

ตารางที่ 2 ค่าความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานผสมที่ 3 ระดับความเข้มข้น

สารละลาย	ความเข้มข้น (มิลลิกรัม/ลิตร)	
	แมงกานีส นิกเกิล โครเมียม โมลิบดินัม แคดเมียม และตะกั่ว	สังกะสี
สารละลายกรดซิตริก ความเข้มข้นร้อยละ 0.5	-	-
สารละลายมาตรฐานผสมที่ความเข้มข้นระดับต่ำ	0.05	0.10
สารละลายมาตรฐานผสมที่ความเข้มข้นระดับกลาง	0.50	0.50
สารละลายมาตรฐานผสมที่ความเข้มข้นระดับสูง	1.0	1.0

2.4.6 การหาค่าความเที่ยงระหว่างกลาง (Intermediate precision)

เตรียมและทดสอบตัวอย่างตามข้อ 2.4.2 เติมสารละลายมาตรฐานผสมของแมงกานีส สังกะสี นิกเกิล โครเมียม โมลิบดินัม แคดเมียม และตะกั่ว ที่ 3 ระดับความเข้มข้น (ต่ำ กลาง สูง) ตามตารางที่ 2 โดยแต่ละวันเตรียมสารละลายใช้ตัวอย่างจำนวน 4 ซ้ำ และ 3 ซ้ำ และทำการทดสอบแบ่งเป็น 2 วัน

3. ผลและวิจารณ์ (Results and discussion)

3.1 ช่วงการใช้งานของเครื่องมือ (Instrument working range)

ช่วงการใช้งานของเครื่องมือเป็นคุณลักษณะเฉพาะสำหรับการวัดด้วยเครื่องมือทดสอบเพื่อหาปริมาณโดยใช้เส้นโค้งการสอบเทียบ โดยเกณฑ์การพิจารณา คือ ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (r) ต้องมีค่าไม่น้อยกว่า 0.995 ตารางที่ 3 แสดงช่วงความเป็นเส้นตรง ค่าความชัน ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R^2) และค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (r) ของแมงกานีส สังกะสี นิกเกิล โครเมียม โมลิบดินัม แคดเมียม และตะกั่ว ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ของทุกธาตุมีค่ามากกว่า 0.995

ตารางที่ 3 ช่วงความเป็นเส้นตรง ความชัน ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R^2) และค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (r)

ธาตุ	ช่วงความเป็นเส้นตรง (มิลลิกรัม/ลิตร)	ความชัน	R^2	r
แมงกานีส	0.05 - 1.0	61603	0.9998	0.99990
สังกะสี	0.10 - 1.0	5217	0.9992	0.99960
นิกเกิล	0.05 - 1.0	2734	0.9999	0.99995
โครเมียม	0.05 - 1.0	5136	0.9999	0.99995
โมลิบดินัม	0.05 - 1.0	2699	0.9999	0.99995
แคดเมียม	0.05 - 1.0	15361	0.9985	0.99925
ตะกั่ว	0.05 - 1.0	1074	0.9999	0.99995

3.2 ขีดจำกัดการตรวจหา (LOD) และขีดจำกัดการวัดปริมาณ (LOQ)

นำผลการทดสอบจากข้อ 2.4.3 มาคำนวณค่าขีดจำกัดการตรวจหาตามสมการที่ 1 และคำนวณค่าขีดจำกัดการวัดปริมาณตามสมการที่ 2 โดยค่า LOD และ LOQ ของแมงกานีส สังกะสี นิกเกิล โครเมียม โมลิบดินัม แคดเมียม และตะกั่ว แสดงดังตารางที่ 4

$$LOD = 3(S'_0) \quad (1)$$

$$LOQ = 10(S'_0) \quad (2)$$

$$S'_0 = S_0 \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{n_b}}$$

เมื่อ S_0 คือ ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) คำนวณจากผลการทดสอบค่า LOD จำนวน 8 ซ้ำ

n คือ จำนวนซ้ำของตัวอย่างที่ห้องปฏิบัติการใช้สำหรับรายงานผลการทดสอบ สำหรับการทดสอบนี้ กำหนดให้เท่ากับ 2

n_b คือ จำนวนซ้ำของแบลงค์ที่ห้องปฏิบัติการใช้ในการทดสอบ สำหรับการทดสอบนี้กำหนดให้เท่ากับ 1

ตารางที่ 4 ค่า LOD และ LOQ ของแมงกานีส สังกะสี นิกเกิล โครเมียม โมลิบดินัม แคดเมียม และตะกั่ว

ธาตุ	LOD (มิลลิกรัม/ลิตร)	Calculated LOQ (มก./ลิตร)
แมงกานีส	0.0010	0.0038
สังกะสี	0.0074	0.0245
นิกเกิล	0.0006	0.0021
โครเมียม	0.0003	0.0010
โมลิบดินัม	0.0003	0.0011
แคดเมียม	0.0002	0.0006
ตะกั่ว	0.0021	0.0070

ผลจากการศึกษาค่าขีดจำกัดการตรวจหาและค่าขีดจำกัดการวัดปริมาณของแมงกานีส สังกะสี นิกเกิล โครเมียม โมลิบดินัม และแคดเมียม พบว่า สอดคล้องกับเกณฑ์กำหนดค่าขีดจำกัดการตรวจหาและค่าขีดจำกัดการวัดปริมาณของธาตุเหล่านี้ตาม Metals and alloys used in food contact materials and articles, A practical guide for manufacturers and regulators [1] ยกเว้นตะกั่วที่ค่าขีดจำกัดการตรวจหาและค่าขีดจำกัดการวัดปริมาณสูงกว่าเกณฑ์กำหนด (LOD 0.001 และ LOQ 0.002 มก./ลิตร)

3.3 การยืนยันขีดจำกัดการวัดปริมาณ (LOQ)

นำผลการทดสอบจากข้อ 2.4.4 ที่ระดับความเข้มข้นของแมงกานีส นิกเกิล โครเมียม โมลิบดินัม แคดเมียม ตะกั่ว เท่ากับ 0.05 มิลลิกรัม/ลิตร และสังกะสีความเข้มข้น 0.10 มิลลิกรัม/ลิตร มาคำนวณค่าร้อยละการคืนกลับ (%recovery) และร้อยละค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) แล้วเปรียบเทียบกับเกณฑ์กำหนด แสดงดังตารางที่ 5 ซึ่งสามารถสรุปค่าขีดจำกัดการวัดปริมาณของแมงกานีส นิกเกิล โครเมียม โมลิบดินัม แคดเมียม ตะกั่ว เท่ากับ 0.05 มิลลิกรัม/ลิตร และ สังกะสี เท่ากับ 0.10 มิลลิกรัม/ลิตร เนื่องจากมีค่าความถูกต้อง ความเที่ยง และค่าความไม่แน่นอนของการวัดเป็นไปตามเกณฑ์ที่กำหนด

ตารางที่ 5 ค่าร้อยละการคืนกลับ (%recovery) และร้อยละค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) ของแมงกานีส นิกเกิล โครเมียม โมลิบดินัม แคดเมียม ตะกั่ว เท่ากับ 0.05 มิลลิกรัม/ลิตร และ สังกะสีความเข้มข้น 0.10 มิลลิกรัม/ลิตร (คำนวณจากผลการทดสอบ 8 ซ้ำ)

ธาตุ	ความเข้มข้นเฉลี่ย (มิลลิกรัม/ลิตร)	ร้อยละการคืนกลับ (%recovery)	ร้อยละส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD)
แมงกานีส	0.0492	98.4	0.96
สังกะสี	0.0871	87.1	2.52
นิกเกิล	0.0491	98.2	0.83
โครเมียม	0.0487	97.3	0.63
โมลิบดินัม	0.0473	94.5	0.24
แคดเมียม	0.0480	96.0	0.70
ตะกั่ว	0.0419	83.8	1.89
เกณฑ์กำหนด		80 - 120	≤ 10

3.4 ค่าความโอนเอียง (Bias)

นำผลการทดสอบของสารละลายตัวอย่างจากข้อ 2.4.5 ความเข้มข้นละ 8 ซ้ำ มาคำนวณค่าร้อยละการคืนกลับ (% recovery) เพื่อประเมินค่าความโอนเอียง โดยค่าร้อยละการคืนกลับของแมงกานีส สังกะสี นิกเกิล โครเมียม โมลิบดินัม แคดเมียม และตะกั่ว ผ่านเกณฑ์กำหนด แสดงดังตารางที่ 6

ตารางที่ 6 ค่าร้อยละการคืนกลับของแมงกานีส สังกะสี นิกเกิล โครเมียม โมลิบดินัม แคดเมียม และตะกั่ว ในสารละลาย ตัวอย่างสำหรับการศึกษาความโอนเอียง (คำนวณจากผลการทดสอบ 8 ซ้ำ)

ธาตุ	สารละลาย	ร้อยละการคืนกลับ
แมงกานีส	ตัวอย่าง + 0.05 มก./ลิตร	98.4
	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	95.8
	ตัวอย่าง + 1.0 มก./ลิตร	91.9
สังกะสี	ตัวอย่าง + 0.10 มก./ลิตร	87.1
	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	96.8
	ตัวอย่าง + 1.0 มก./ลิตร	90.3
นิกเกิล	ตัวอย่าง + 0.05 มก./ลิตร	98.2
	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	97.1
	ตัวอย่าง + 1.0 มก./ลิตร	91.8
โครเมียม	ตัวอย่าง + 0.05 มก./ลิตร	97.3
	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	97.9
	ตัวอย่าง + 1.0 มก./ลิตร	94.1
โมลิบดินัม	ตัวอย่าง + 0.05 มก./ลิตร	94.5
	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	94.0
	ตัวอย่าง + 1.0 มก./ลิตร	89.8
แคดเมียม	ตัวอย่าง + 0.05 มก./ลิตร	96.0
	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	97.2
	ตัวอย่าง + 1.0 มก./ลิตร	91.8
ตะกั่ว	ตัวอย่าง + 0.05 มก./ลิตร	83.8
	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	93.2
	ตัวอย่าง + 1.0 มก./ลิตร	89.7
เกณฑ์กำหนด		80 - 120

3.5 ค่าความเที่ยงระหว่างกลาง (Intermediate precision)

นำผลการทดสอบของสารละลายตัวอย่างจากข้อ 2.4.6 ความเข้มข้นละ 7 ซ้ำ คำนวณค่าร้อยละของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) เพื่อประเมินค่าความเที่ยงของแมงกานีส สังกะสี นิกเกิล โครเมียม โมลิบดินัม แคดเมียม และตะกั่ว ผ่านเกณฑ์กำหนด

$$\%RSD = \frac{SD}{\bar{X}} \times 100 \qquad (3)$$

ตารางที่ 7 ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ของแมงกานีส สังกะสี นิกเกิล โครเมียม โมลิบดินัม แคดเมียมและ ตะกั่ว ในสารละลายตัวอย่างสำหรับการศึกษาความเที่ยง (คำนวณจากผลการทดสอบ 7 ซ้ำ)

ธาตุ	สารละลาย	%RSD
แมงกานีส	ตัวอย่าง + 0.05 มก./ลิตร	1.78
	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	0.45
	ตัวอย่าง + 1.0 มก./ลิตร	1.07
สังกะสี	ตัวอย่าง + 0.10 มก./ลิตร	4.17
	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	1.30
	ตัวอย่าง + 1.0 มก./ลิตร	1.89
นิกเกิล	ตัวอย่าง + 0.05 มก./ลิตร	1.27
	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	0.85
	ตัวอย่าง + 1.0 มก./ลิตร	0.68
โครเมียม	ตัวอย่าง + 0.05 มก./ลิตร	1.57
	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	0.71
	ตัวอย่าง + 1.0 มก./ลิตร	1.39
โมลิบดินัม	ตัวอย่าง + 0.05 มก./ลิตร	1.10
	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	1.21
	ตัวอย่าง + 1.0 มก./ลิตร	1.66
แคดเมียม	ตัวอย่าง + 0.05 มก./ลิตร	0.93
	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	0.71
	ตัวอย่าง + 1.0 มก./ลิตร	1.17
ตะกั่ว	ตัวอย่าง + 0.05 มก./ลิตร	3.42
	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	0.79
	ตัวอย่าง + 1.0 มก./ลิตร	0.80
เกณฑ์กำหนด	0.1 มก./ลิตร ≤ 22.6, 1 มก./ลิตร ≤ 16	

3.7 การประมาณค่าความไม่แน่นอน

การศึกษานี้ใช้วิธีการประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัดโดยใช้ Method validation approach ตามเอกสารอ้างอิง [3] โดยแหล่งของค่าความไม่แน่นอนมาจากการทดสอบความโอนเอียง (u(R)) และการทดสอบความเที่ยง (u(P)) และประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัดได้ ดังนี้

$$u_c = C\sqrt{u(R)^2 + u(P)^2} \qquad (4)$$

เมื่อ C คือ ความเข้มข้นของสารละลาย

u_c คือ ค่าความไม่แน่นอนมาตรฐานรวม

และ ค่าความไม่แน่นอนขยาย U เท่ากับ

$$U = k \times u_C \qquad (5)$$

เมื่อ k คือ ค่า coverage factor มีค่าเท่ากับ 2 ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95

ตารางที่ 8 สรุปแหล่งความไม่แน่นอนของการวัดและค่าความไม่แน่นอนขยายที่คำนวณได้ของแมงกานีส สังกะสี นิกเกิล โครเมียม โมลิบดินัม แคดเมียม และตะกั่ว ซึ่งค่าความไม่แน่นอนขยายของทุกธาตุไม่มากกว่าร้อยละ 15 และเป็นไปตามเกณฑ์ค่าความไม่แน่นอนเป้าหมายที่ตั้งไว้

แหล่งของค่าความไม่แน่นอน		แมงกานีส	สังกะสี	นิกเกิล	โครเมียม	โมลิบดินัม	แคดเมียม	ตะกั่ว
ความโอนเอียง	u(R)	0.0407	0.0552	0.0406	0.0237	0.0398	0.0322	0.0587
ความเที่ยง	u(P)/P	0.0178	0.0417	0.0127	0.0157	0.0166	0.0117	0.0342
ความไม่แน่นอนรวม, uc mg/L		0.0222	0.0346	0.0213	0.0142	0.0216	0.0171	0.0340
ความไม่แน่นอนขยาย (U) ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 (k = 2)		0.0444	0.0692	0.0425	0.0284	0.0431	0.0342	0.0680
ความเข้มข้น (มิลลิกรัม/ลิตร)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ความไม่แน่นอนขยายคิดเป็นร้อยละ		8.9	13.8	8.5	5.7	8.6	6.8	13.6

4. สรุป (Conclusion)

การศึกษานี้แสดงถึงการพัฒนาวิธีทดสอบปริมาณโลหะที่แพร่ออกมาจากภาชนะหุงต้มอะลูมิเนียมด้วยเครื่องอินดักทีฟลีคัพเพิลพลาสมาออพทิคัลอิมิสชันสเปกโทรมิเตอร์ โดยใช้แนวทางปฏิบัติตาม Metals and alloys used in food contact materials and article. A practical guide for manufactures and regulators โดยทำการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบปริมาณแมงกานีส สังกะสี นิกเกิล โครเมียม โมลิบดินัม แคดเมียม และตะกั่วที่แพร่ออกมาจากภาชนะหุงต้มอะลูมิเนียม ผลจากการตรวจสอบคุณลักษณะเฉพาะต่าง ๆ ได้แก่ช่วงการใช้งานของเครื่องมือ ขีดจำกัดในการตรวจหา ขีดจำกัดการวัดปริมาณ ความโอนเอียง ความเที่ยง และการประมาณค่าความไม่แน่นอน เป็นไปตามเกณฑ์การยอมรับที่แนวทางปฏิบัติกำหนด (ยกเว้นขีดจำกัดในการตรวจหาและขีดจำกัดการวัดปริมาณของตะกั่วที่มีค่ามากกว่าเกณฑ์กำหนด) และค่าความไม่แน่นอนเป้าหมายที่ตั้งไว้ แสดงว่าวิธีทดสอบนี้เหมาะสมกับการใช้งานตามวัตถุประสงค์ ดังนั้นวิธีทดสอบที่ผ่านการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีนี้สามารถนำมาใช้ในการทดสอบปริมาณโลหะทั้งเจ็ดที่แพร่ออกมาจากภาชนะหุงต้มอะลูมิเนียมเพื่อให้บริการแก่ลูกค้า และสามารถพัฒนาเพิ่มเติมเพื่อให้เป็นวิธีทดสอบมาตรฐานสำหรับประเทศ รวมถึงสามารถใช้เป็นแนวทางในการพัฒนาวิธีทดสอบปริมาณโลหะที่แพร่ออกมาจากวัสดุสัมผัสอาหารประเภทโลหะและโลหะผสมอื่น ๆ ต่อไป

5. เอกสารอ้างอิง (References)

[1] The Committee of Experts on Packaging Materials for Food and Pharmaceutical Products (P-SC-EMB), European Directorate for the Quality of Medicines & HealthCare. Metals and alloys used in food contact materials and article: A practical guide for manufactures and regulators. Strasbourg: Council of Europe; 2013.

[2] The European Parliament and The Council of the European Union. REGULATION (EC) No 1935/2004 of the European Parliament and of the council of 27 October 2004 on materials and articles intended to come into contact with food and repealing Directives 80/590/EEC and 89/109/EEC [Internet]. 2004 [cited 2022 Dec 20]. Available from: https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2004:338:0004:0017:en:PDF

[3] Eurachem Method Validation Working Group. Eurachem guide the fitness for purpose of analytical methods- A laboratory guide to method validation and related topics. 2nd ed. Belgium: Eurachem Secretary; 2014.

[4] Barwick VJ, Ellison SLR. VAM Project 3.2.1 development and harmonisation of measurement uncertainty principles part (d): Protocol for uncertainty evaluation from validation data version 5.1 [Internet]. Teddington(UK): LGC (Teddington) Limited; 2000 [cited 2022 Dec 20]. Available from: http://www.demarcheiso17025.com/private/Protocol%20for%20uncertainty%20evaluation%20from%20validation%20data.pdf

[5] ศศิธร หอมดำรงวงศ์, จตุรงค์ สินแก้ว, อุมา บริบูรณ์. การวิเคราะห์ตะกั่ว แคดเมียม และอะลูมิเนียมที่ละลายออกมาจากภาชนะหุงต้ม. วารสารกรมวิทยาศาสตร์การแพทย์. 2558;57:37-47.

[6] Sander S, Kappenstein O, Ebner I, Fritsch K-A, Schmidt R, Pfaff K, et al. Release of aluminium and thallium ions from uncoated food contact materials made of aluminium alloys into food and food simulant. PLoS ONE [Internet]. 2018 [cited 2022 Dec 20];13:1-15. Available from: https://doi.org/10.1371/journal.pone.0200778

[7] Stahl T, Falk S, Rohrbeck A, Georgii S, Herzog C, Wiegand A, et al. Migration of aluminum from food contact materials to food – a health risk for consumers? Part III of III: migration of aluminum to food from camping dishes and utensils made of aluminum. Environ Sci Eur. 2017;29:17. doi: 10.1186/s12302-017-0117-x.