

# การวิเคราะห์หาปริมาณสารกลุ่มพธาลเอสเตอร์ 4 ชนิดในตัวอย่างน้ำมันพืช

## Determination of Four Phthalate Esters in Vegetable Oil Samples

สุทธิรักษ์ อ้วนศิริ,<sup>1\*</sup> ปวีณา สาลีแสง,<sup>2</sup> วรณา กาญจนมยุร<sup>3</sup>

Sutthirak Uansiri,<sup>1\*</sup> Pawina Salisaeng,<sup>2</sup> Wanna Kanchanamayoon<sup>3</sup>

### บทคัดย่อ

พธาลเอสเตอร์ใช้เป็นสารเติมแต่งในพลาสติกเพื่อเพิ่มคุณสมบัติในการยืดหยุ่น โดยสารกลุ่มนี้สามารถหลุดออกจากผลิตภัณฑ์และแพร่กระจายเข้าสู่อาหารได้ ซึ่งส่งผลกระทบต่อสุขภาพมนุษย์ ดังนั้นผู้วิจัยจึงได้พัฒนาวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณสารพธาลเอสเตอร์ 4 ชนิด ได้แก่ ไดเมทิลพธาลเอ (DMP) ไดเอทิลพธาลเอ (DEP) ไดบิวทิลพธาลเอ (DBP) ได-2-เอทิลเฮกซิลพธาลเอ (DEHP) ในตัวอย่างน้ำมันพืช โดยการสกัดด้วยเฟสของแข็งระดับไมโครแบบเฮดสเปซและวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี ซึ่งเฟสของแข็งระดับไมโครที่ใช้คือ โพลีเอทิลีนไกลคอล (PEG) โดยพบว่า สภาวะในการสกัดที่เหมาะสมแก่การสกัดสารพธาลเอสเตอร์ทั้ง 4 ชนิด คือ อุณหภูมิในการสกัด 80 องศาเซลเซียส เวลาในการสกัด 30 นาที เวลาคายการดูดซับ 6 นาที โดยใช้อุณหภูมิการคายการดูดซับที่ 200 องศาเซลเซียส และไม่เติมเกลือ ผลการทดลองพบว่า ค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่ตรวจวัดได้อยู่ในช่วง 0.1-0.2 มิลลิกรัมต่อลิตร และค่าร้อยละการกลับคืนอยู่ในช่วง 34.2-84.6

**คำสำคัญ:** พธาลเอสเตอร์ การสกัดด้วยเฟสของแข็งระดับไมโครแบบเฮดสเปซ แก๊สโครมาโทกราฟี น้ำมันพืช

### Abstract

Phthalate esters are used primarily as plasticizers in polymeric materials to increase their flexibility. Phthalate esters can be released easily from products and migrate into the food and cause adverse effects on human health. Headspace solid-phase microextraction method was developed for determination of four phthalate esters; dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), dibutyl phthalate (DBP) and di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), in vegetable oil samples and analyzed by gas chromatography. The solid-phase microextraction absorbent is using polyethylene glycol (PEG). The optimum conditions for simultaneous extraction of four phthalate esters were; extraction temperature 80 °C, extraction time 30 min, desorption time 6 min at 200 °C and without salt. The limits of detection were found in the ranges of 0.1-0.2 mg L<sup>-1</sup>. The recoveries were found in the range of 34.2-84.6%.

**Keywords:** phthalate ester, headspace solid-phase microextraction, gas chromatography, vegetable Oil

### บทนำ

ปัจจุบันได้มีการนำพลาสติกมาใช้กันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากพลาสติกมีน้ำหนักเบาและราคาถูกจึงเป็นที่นิยมนำมาทำเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ เช่น ของเล่นเด็ก ขวดบรรจุน้ำ ขวดบรรจุน้ำมัน ถังบรรจุสิ่งของ เครื่องใช้ในครัวเรือน ภาชนะบรรจุอาหาร เป็นต้น โดยการผลิตพลาสติกนั้นจะต้องมีการเติมสารเติมแต่ง

หรือพลาสติกไซเซอร์ (plasticizer) เพื่อช่วยให้พลาสติกมีลักษณะเหมาะสมแก่การใช้งาน ซึ่งสารเติมแต่งนั้นอาจจะมีพิษต่อสิ่งมีชีวิตและสามารถปนเปื้อนสู่สิ่งแวดล้อมได้ เช่น น้ำอากาศ ดิน<sup>1,2</sup>

พธาลเอสเตอร์ (phthalate esters) เป็นสารเติมแต่งในพลาสติกชนิดหนึ่งที่ยิมนำมาใช้ในอุตสาหกรรม

<sup>1</sup> นิสิตปริญญาเอก, <sup>2</sup> นิสิตปริญญาตรี, <sup>3</sup> รองศาสตราจารย์, ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม อำเภอกันทรวิชัย จังหวัดมหาสารคาม 44150

<sup>1</sup> Ph.D. student, <sup>2</sup> Undergraduate student, <sup>3</sup> Assoc. Prof., Department of Chemistry Faculty of Science, Mahasarakham University, Kantharawichai District, Maha Sarakham 44150, Thailand.

\* Corresponding author: Sutthirak Uansiri, Department of Chemistry Faculty of Science, Mahasarakham University, Kantharawichai District, Maha Sarakham 44150, Thailand.



พลาสติกกันอย่างแพร่หลาย โดยสารเติมแต่งชนิดนี้จะช่วยให้พลาสติกมีความยืดหยุ่นและอ่อนนุ่ม ทำให้ง่ายต่อการขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ ซึ่งสารเติมแต่งชนิดนี้จะไม่ไต่ยึดติดกับพอลิเมอร์ของพลาสติกแต่จะแทรกเข้าไปอยู่ระหว่างโมเลกุลของพลาสติก ดังนั้นสารดังกล่าวจึงสามารถหลุดและแพร่กระจายเข้าสู่สิ่งแวดล้อมและอาจส่งผลเสียต่อสุขภาพของผู้บริโภคได้เมื่อร่างกายได้รับในปริมาณมากและเป็นระยะเวลานาน ทำให้เกิดมะเร็งในหลายระบบ โดยเฉพาะอย่างยิ่งมีผลกระทบต่อระบบการทำงานของตับ ไต และระบบสืบพันธุ์<sup>5-6</sup> พทาเลทเอสเทอร์ที่นิยมใช้เป็นสารเติมแต่งในพลาสติกได้แก่ ไดเมทิลพทาเลท (DMP) ไดเอทิลพทาเลท (DEP) ไดบิวทิลพทาเลท (DBP) ได-2-เอทิลเฮกซิลพทาเลท (DEHP) เป็นต้น ซึ่งสารแต่ละชนิดจะมีอันตรายต่อสุขภาพตามปริมาณที่ได้รับแตกต่างกัน โดยสำนักงานปกป้องสิ่งแวดล้อมของประเทศสหรัฐอเมริกา (US Environmental Protection Agency, USEPA) ได้กำหนดค่าการปนเปื้อนต่ำสุดของได-2-เอทิลเฮกซิลพทาเลทในน้ำดื่มไว้ไม่เกิน 6 ไมโคร กรัมต่อลิตร<sup>7</sup>

เครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวิเคราะห์สารเหล่านี้สามารถทำได้หลายเทคนิค ได้แก่ โครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (high performance liquid chromatography)<sup>8,9</sup> แคลปิลารีอิเล็กโทรโฟเรซิส (capillary electrophoresis)<sup>10,11</sup> ไอออนโครมาโทกราฟี (ion chromatography)<sup>10</sup> อีกวิธีหนึ่งที่มีนิยมนำมาใช้คือ แก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography) โดยเทคนิคนี้เป็นเทคนิคที่ใช้ในการแยกและวิเคราะห์องค์ประกอบของสารในของผสมที่สามารถระเหยกลายเป็นไอได้ที่อุณหภูมิพอเหมาะ จึงมีการประยุกต์ใช้ในหลายด้าน เช่น ด้านสิ่งแวดล้อม ด้านอาหาร และด้านการแพทย์ เป็นต้น<sup>5-9, 12-14</sup>

นอกจากนี้การเตรียมตัวอย่างก็มีความสำคัญสำหรับการวิเคราะห์เช่นกัน เนื่องจากขั้นตอนนี้จะมีผลให้สารที่จะวิเคราะห์มีความเข้มข้นเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้การวิเคราะห์ทำได้ง่ายขึ้น<sup>15,16</sup> โดยวิธีการที่นำมาใช้ในการศึกษาค้นคว้าครั้งนี้คือการสกัดด้วยเฟสของแข็งระดับไมโครแบบเฮดสเปซ (head-space solid-phase microextraction, HS-SPME) ซึ่งเทคนิคนี้มีความได้เปรียบตรงที่เป็นวิธีการสกัดที่ไม่ต้องใช้ตัวทำละลาย เหมาะกับสารที่ระเหยได้ง่าย และสามารถเพิ่มความเข้มข้นของสารได้ นอกจากนี้ยังสามารถวิเคราะห์สารในระดับความเข้มข้นต่ำๆ และใช้ได้กับตัวอย่างที่เป็นของแข็ง ของเหลว และแก๊สได้<sup>15, 17, 18</sup>

ดังนั้นในการวิจัยครั้งนี้จึงมีความสนใจที่จะพัฒนาเทคนิคการเตรียมตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์สารกลุ่มพทาเลทเอสเทอร์ทั้ง 4 ชนิดในตัวอย่างน้ำมันพืชโดยใช้การสกัดด้วยเฟสของแข็งระดับไมโครแบบเฮดสเปซและตรวจวัดด้วยแก๊ส

โครมาโทกราฟี ศึกษาเวลาและอุณหภูมิในการดูดซับ เวลาในการคายการดูดซับ และการเติมแก๊ส

## วัสดุอุปกรณ์และวิธีการศึกษา

### เครื่องมือและอุปกรณ์

แก๊สโครมาโทกราฟีรุ่น GC-17A (Shimadzu, Japan) คอลัมน์ DB-17 (30 m x 0.25 mm i.d., 0.25 µm film thickness) ตรวจวัดด้วย flame ionization detector (FID) อุณหภูมิการฉีด 200 องศาเซลเซียส อุณหภูมิเครื่องตรวจวัด 270 องศาเซลเซียส อุณหภูมิคอลัมน์แบบโปรแกรมอุณหภูมิเริ่มต้นที่ 150 องศาเซลเซียส คงที่เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 270 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 15 องศาเซลเซียสต่อนาที และคงที่เป็นเวลา 17 นาที

เฟสของแข็งระดับไมโครชนิด 60 ไมโครเมตร โพลีเอทิลีนไกลคอล (60 µm PEG) (Supelco, USA) ปรับสภาพเฟสของแข็งระดับไมโครด้วยการให้ความร้อนที่ระบบนำเข้าตัวอย่างของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที

### ตัวอย่างน้ำมันพืช

น้ำมันพืชชนิดน้ำมันถั่วเหลืองที่วางจำหน่ายตามร้านค้าทั่วไป ในพื้นที่จังหวัดมหาสารคาม

### สารเคมีและการเตรียมสารละลาย

สารมาตรฐานได้แก่ ไดเมทิลพทาเลท (DMP) ไดเอทิลพทาเลท (DEP) (Fluka, Switzerland) ไดบิวทิลพทาเลท (DBP) และได-2-เอทิลเฮกซิลพทาเลท (DEHP) (Supelco, USA) ตัวทำละลาย ได้แก่ เอทิลอะซิเตท (ethyl acetate) และอะซิโตน (acetone) เกรด HPLC ทั้งหมด และเกลือโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ชนิด AR grade จาก UNIVAR (Australia)

การเตรียมสารละลายมาตรฐาน ไดเมทิลพทาเลท ไดเอทิลพทาเลท ไดบิวทิลพทาเลท และได-2-เอทิลเฮกซิลพทาเลท ใช้เอทิลอะซิเตทเป็นตัวทำละลาย

### การสกัดด้วยเฟสของแข็งระดับไมโครแบบเฮดสเปซ (HS-SPME)

ปรับสภาพเฟสของแข็งระดับไมโครด้วยการให้ความร้อนที่ระบบนำเข้าตัวอย่างของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส เวลา 30 นาที จากนั้นนำตัวอย่างน้ำมันพืช 5 มิลลิลิตร ใส่ลงใน vial ขนาด 20 มิลลิลิตร เติมน้ำมันพืชมาตรฐานพทาเลทเอสเทอร์ผสมให้มีความเข้มข้น 5 มิลลิกรัมต่อลิตร ปิดฝา vial แล้วนำไปให้ความร้อนบน



เตาให้ความร้อน โดยศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสม และคนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็ก (magnetic bar) เพื่อช่วยแพร่สารที่ระเหยได้ในตัวอย่างเข้าสู่บริเวณเฮดสเปซได้ดีขึ้น จากนั้นนำเฟสของแข็งที่ปรับสภาวะแล้ว มาดูดซับสารที่ระเหยตรงบริเวณเฮดสเปซ โดยศึกษาเวลาและอุณหภูมิในการดูดซับ เวลาในการคายการดูดซับ และการเติมเกลือโซเดียมคลอไรด์ จากนั้น นำเฟสของแข็งที่ดูดซับสารแล้วไปคายการดูดซับสารด้วยการฉีดเข้าเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส

### ผลการทดลอง

การวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี พบว่า เวลารีเทนชันของไดเมทิลพธาลเอท ไดเอทิลพธาลเอท ไดบิวทิลพธาลเอท และได-2-เอทิลเฮกซิลพธาลเอท ที่ 9.4, 10.7, 13.4 และ 20.1 นาที ตามลำดับ

### ผลการหาสภาวะที่เหมาะสมในการสกัดด้วยเฟสของแข็งระดับไมโครแบบเฮดสเปซ

#### ผลการศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการสกัด

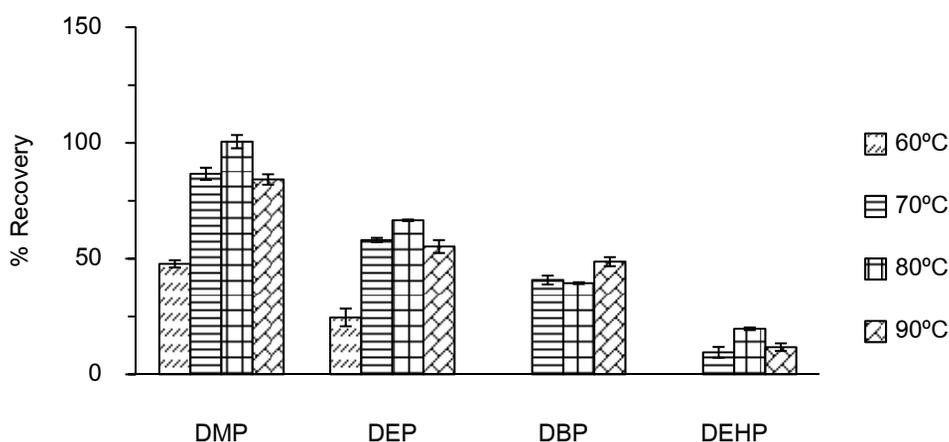
สกัดด้วยเฟสของแข็งระดับไมโครแบบเฮดสเปซ ด้วยเวลาในการสกัดคงที่ที่ 20 นาที เวลาคายการดูดซับ 10 นาที ศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการสกัดที่อุณหภูมิ 60, 70, 80,

และ 90 องศาเซลเซียส จากนั้นวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี คำนวณหาร้อยละการกลับคืนโดยเทียบกับสารละลายมาตรฐาน ผลที่ได้แสดงใน Figure 1

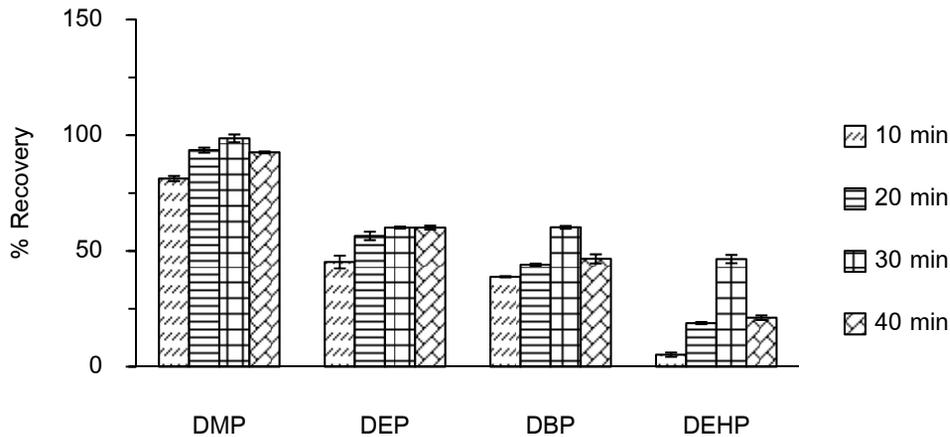
จากการศึกษาพบว่า ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ไม่สามารถสกัดสารไดบิวทิลพธาลเอท และได-2-เอทิลเฮกซิลพธาลเอท เนื่องจากสารทั้งสองมีจุดเดือดที่สูงจึงยังไม่มีการระเหยที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นทำให้ร้อยละการกลับคืนเพิ่มขึ้น ซึ่งการสกัดที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส จะให้ร้อยละการกลับคืนสูงสุดเนื่องจากเป็นอุณหภูมิที่ช่วยให้พธาลเอทเอสเทอร์เกิดการเคลื่อนที่ได้ดี ทำให้เกิดการถ่ายเทมวลได้ดีจากเฟสของเหลว เฟสแก๊ส และเฟสของแข็งบนไฟเบอร์ ซึ่งถือเป็นการเร่งการเกิดสมดุลของสารที่วิเคราะห์ระหว่างเฟสทั้งสาม เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 90 องศาเซลเซียส พบว่าร้อยละการกลับคืนมีค่าลดลง ทั้งนี้อาจเกิดจากอุณหภูมิที่สูงเกินไปจึงทำให้เฟสทั้งสามไม่อยู่ในสภาวะสมดุลกัน ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการสกัดสารกลุ่มพธาลเอทเอสเทอร์ในตัวอย่างไม่่นคือ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ซึ่งให้ร้อยละการกลับคืนที่สูงที่สุด

#### ผลการศึกษาเวลาที่ที่เหมาะสมในการสกัด

สกัดด้วยเฟสของแข็งระดับไมโครแบบเฮดสเปซ ด้วยอุณหภูมิในการสกัดคงที่ ที่ 80 องศาเซลเซียสเวลา



**Figure 1** Effect of extraction temperature on HS-SPME of spiked 5 mg L<sup>-1</sup> of four phthalate esters in vegetable oil sample. Extraction time of 30 min, desorption time of 10 min at 200 °C.



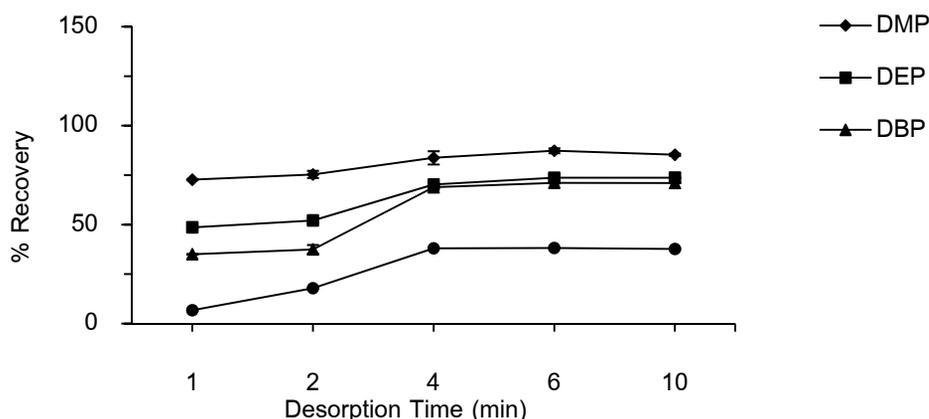
**Figure 2** Effect of extraction time on HS-SPME of spiked  $5 \text{ mg L}^{-1}$  of four phthalate esters in vegetable oil sample. Extraction temperature of  $80^\circ\text{C}$ , desorption time of 10 min at  $200^\circ\text{C}$ .

คายการดูดซับ 10 นาที ศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการสกัดที่เวลา 10, 20, 30, และ 40 นาทีจากนั้นวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี คำนวณหาร้อยละการกลับคืนโดยเทียบกับสารละลายมาตรฐาน ผลที่ได้แสดงใน Figure 2

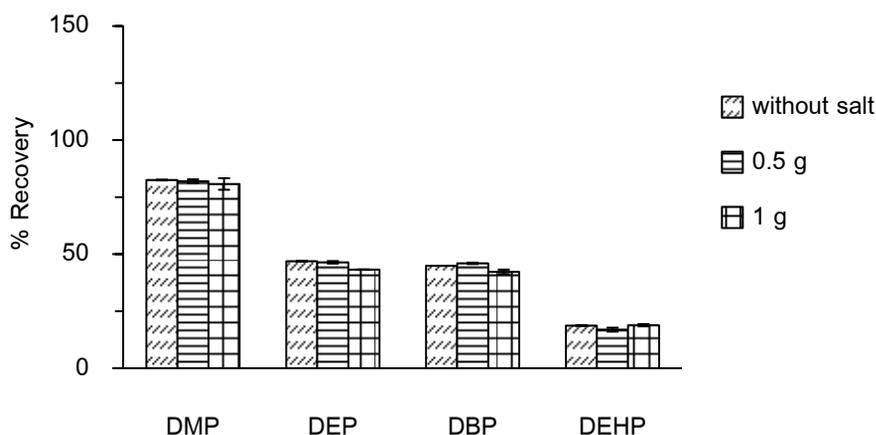
ผลการทดลองพบว่าร้อยละการกลับคืนเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาการสกัดจาก 10-30 นาที และเมื่อเพิ่มเวลาการสกัดเป็น 40 นาที พบว่าผลของร้อยละการกลับคืนลดลง ดังนั้นเวลาที่เหมาะสมในการสกัดสารกลุ่มพธาเลทเอสเทอร์ในตัวอย่างน้ำมันพืช คือ 30 นาที

#### ผลการศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการคายการดูดซับของสาร

สกัดด้วยเฟสของแข็งระดับไมโครแบบเฮดสเปซ ด้วยอุณหภูมิในการสกัดคงที่ที่  $80^\circ\text{C}$  องศาเซลเซียส และใช้เวลาในการสกัดคงที่ที่ 30 นาที ศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการคายการดูดซับที่เวลา 1, 2, 4, 6 และ 10 นาที จากนั้นวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี คำนวณหาร้อยละการกลับคืนโดยเทียบกับสารละลายมาตรฐาน ผลที่ได้แสดงใน Figure 3



**Figure 3** Effect of desorption time on HS-SPME of spiked  $5 \text{ mg L}^{-1}$  of four phthalate esters in vegetable oil sample. Extraction temperature of  $80^\circ\text{C}$ , extraction time of 30 min and desorption temperature of  $200^\circ\text{C}$ .



**Figure 4** Effect of NaCl addition on HS-SPME of spiked 5 mg L<sup>-1</sup> of four phthalate esters in vegetable oil sample. Extraction temperature of 80 °C, extraction time of 30 min and desorption time of 6 min at 200 °C.

ผลการทดลองพบว่าร้อยละการกลับคืนเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มเวลาในการคายการดูดซับ จาก 1-4 นาที และเริ่มคงที่เมื่อเพิ่มเวลาจาก 6-10 นาที ดังนั้น เวลาที่เหมาะสมในการคายการดูดซับสารกลุ่มพธาลเอทเอสเทอร์ในตัวอย่งน้ำมันพืช คือ 6 นาที

**ผลการศึกษาการเติมเกลือ โซเดียมคลอไรด์ ในการสกัด**

สกัดด้วยเฟสของแข็งระดับไมโครแบบเฮดสเปซ ด้วยอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เวลาในการสกัด 30 นาที เวลาคายการดูดซับสาร 6 นาที ศึกษาผลการเติมเกลือโซเดียมคลอไรด์ ปริมาณ 0.5 กรัม 1.0 กรัม และไม่เติมเกลือ จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี คำนวณหาร้อยละการกลับคืนโดยเทียบกับสารละลายมาตรฐาน ผลที่ได้แสดงใน Figure 4

โดยทั่วไปเมื่อเติมเกลือลงไปจะทำให้เกิดชั้นไฮเดรตของเกลือ ทำให้สารที่วิเคราะห์ถูกปล่อยและเกิดกระบวนการสกัดได้มากขึ้น แต่เนื่องจากเกลือโซเดียมคลอไรด์ไม่สามารถละลายได้ในน้ำมัน ส่งผลให้การเติมเกลือไม่มีผลต่อประสิทธิภาพการสกัด ดังนั้นในการสกัดสารกลุ่มพธาลเอทเอสเทอร์ในตัวอย่งน้ำมันจึงไม่เติมเกลือ โซเดียมคลอไรด์

จากการศึกษาพบว่า สภาวะที่เหมาะสมในการสกัดสารกลุ่มพธาลเอทเอสเทอร์ในตัวอย่งน้ำมันพืชด้วยเฟสของแข็งระดับไมโครแบบเฮดสเปซ คือ สกัดที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เวลาในการสกัด 30 นาที เวลาคายการดูดซับสาร 6 นาที และไม่เติมเกลือโซเดียมคลอไรด์ในการสกัด ผลการวิเคราะห์พบว่าร้อยละการกลับคืนจากการสกัดมีค่าอยู่ในช่วง 34.2-84.6 ดังแสดงใน Table 1

**Table 1** Percentage recovery of four phthalate esters

| สารมาตรฐาน | ร้อยละการกลับคืน ± SD |
|------------|-----------------------|
| DMP        | 84.6 ± 1.0            |
| DEP        | 49.9 ± 0.1            |
| DBP        | 44.7 ± 1.3            |
| DEHP       | 34.2 ± 0.2            |

จากตารางพบว่า ไตเมทิลพธาลเอทให้ค่าร้อยละการกลับคืนสูงที่สุด เนื่องจากสารมีขนาดโมเลกุลที่เล็ก และมีความเป็นขั้วสูงจึงจับกับเฟสของแข็งโพลีเอทิลีนไกลคอลที่มีขั้วได้ดี

**ผลการศึกษาการวิเคราะห์ซ้ำและความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถสกัดได้**

ผลการหาความเข้มข้นต่ำสุดและการวิเคราะห์ซ้ำ (repeatability) และการทดลองซ้ำ (reproducibility) ของสารกลุ่มพธาลเอทเอสเทอร์ที่สามารถสกัดได้ด้วยเฟสของแข็งระดับไมโครแบบเฮดสเปซ โดยสกัดด้วยสภาวะที่เหมาะสม แสดงใน Table 2

**Table 2** Repeatability, reproducibility and limit of detection (LOD) of HS-SPME method

| Standards | Repeatability (%RSD), n=3 | Reproducibility (%RSD), n=6 | LOD (mg/L) |
|-----------|---------------------------|-----------------------------|------------|
| DMP       | 1.2                       | 2.3                         | 0.2        |
| DEP       | 0.1                       | 3.2                         | 0.2        |
| DBP       | 0.1                       | 0.9                         | 0.1        |
| DEHP      | 0.7                       | 8.7                         | 0.1        |

จากผลการวิเคราะห์ซ้ำ 3 ซ้ำให้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) อยู่ในช่วง 0.1-1.2 % และการทดลองซ้ำ 6 ซ้ำให้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ อยู่ในช่วง 0.9-8.7 % ค่าการวิเคราะห์ความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถสกัดได้ด้วยเฟสของแข็งระดับไมโครแบบเฮดสเปซและวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟีสำหรับไดเมทิลพธาลาเลทและไดเอทิลพธาลาเลทมีค่าเท่ากับ 0.2 มิลลิกรัมต่อลิตร ไดบิวทิลพธาลาเลท และได-2-เอทิลเฮกซิล พธาลาเลทมีค่าเท่ากับ 0.1 มิลลิกรัมต่อลิตร

### วิจารณ์และสรุปผล

การวิเคราะห์สารกลุ่มพธาลาเลทเอสเทอร์ซึ่งประกอบไปด้วย ไดเมทิลพธาลาเลท ไดเอทิลพธาลาเลท ไดบิวทิลพธาลาเลท และได-2-เอทิลเฮกซิลพธาลาเลท ในตัวอย่างน้ำมันพืชโดยการสกัดด้วยเฟสของแข็งระดับไมโครแบบเฮดสเปซและวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการสกัดคือ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เนื่องจากเป็นอุณหภูมิที่ช่วยให้พธาลาเลทเอสเทอร์เกิดการเคลื่อนที่ได้ดีขึ้น ทำให้เกิดการถ่ายเทมวลได้ดีจากเฟสของเหลว เฟสแก๊ส และเฟสของแข็งบนไฟเบอร์ ซึ่งถือเป็นการเร่งการเกิดสมดุลของสารที่วิเคราะห์ระหว่างเฟสทั้งสาม สำหรับเวลาที่เหมาะสมในการสกัดคือเวลา 30 นาที เนื่องจากเป็นเวลาที่สารเข้าสู่สมดุลระหว่างเฟสทั้งสาม ส่วนเวลาที่เหมาะสมในการคายการดูดซับสารคือเวลา 6 นาที และการสกัดไม่เติมเกลือโซเดียมคลอไรด์ เนื่องจากเกลือโซเดียมคลอไรด์ไม่สามารถละลายได้ในตัวอย่างน้ำมันพืช ดังนั้นจึงไม่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการสกัด ผลการสกัดให้ค่าร้อยละการกลับคืนอยู่ในช่วง 34.2-84.6 โดยพธาลาเลทเอสเทอร์ที่มีขนาดใหญ่ขึ้นจะให้ร้อยละการกลับคืนลดลง เนื่องจากเฟสของแข็งโพลีเอทิลีนไกลคอลมีความเป็นขั้วสูงจึงจับกับสารที่มีขั้วได้ดีจึงทำให้จับกับพธาลาเลทเอสเทอร์ที่มีขนาดเล็กได้ดีกว่าพธาลาเลทเอสเทอร์ที่มีขนาดใหญ่ ค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถสกัดได้ต่ำกว่า 0.2 มิลลิกรัมต่อลิตร ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ของการวิเคราะห์ซ้ำมีค่าอยู่ในช่วง 0.1-1.2 และการทดลองซ้ำมีค่าอยู่ในช่วง 0.9-8.7 โดยเทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์กับตัวอย่างน้ำมันพืชได้ดี และหากต้องการเพิ่มประสิทธิภาพการสกัดสารพธาลาเลทเอสเทอร์ทั้ง 4 ชนิด ควรศึกษาในเฟสของแข็งระดับไมโครชนิดอื่น

### กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณหน่วยบริการวิชาการด้านเครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคามและภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม สำหรับเครื่องมือและสารเคมีที่ใช้ในการทำการวิจัย และขอขอบคุณทุนเรียนดีวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทย และกองส่ง

เสริมการวิจัย มหาวิทยาลัยมหาสารคาม งบประมาณเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ 2558 มหาวิทยาลัยมหาสารคามที่สนับสนุนทุนวิจัย

### เอกสารอ้างอิง

- Giam CS, Chan HS, Neff GS, Atlas EL. Phthalate ester plasticizer : a new class of marine pollutant. *Science* 1978;199:419-21.
- Lindström A. Environmentally friendly plasticizers for PVC- improved material properties and long-term performance through plasticizer design. Ph.D. Thesis. Sweden: Royal Institute of Technology; 2007.
- Nakajin Z, Shinoda S, Ohno S, Nakazawa H, Makino T. Effect of phthalate esters and alkylphenols on steroidogenesis in human adrenocortical H295R cells. *Environ Toxicol Pharmacol* 2001;10:103-10.
- Wang W, Wu FY, Huang MJ, Kang Y, Cheung KC, Wong MH. Size fraction effect on phthalate esters accumulation, bioaccessibility and *in vitro* cytotoxicity of indoor/outdoor dust, and risk assessment of human exposure. *J Hazard Mater* 2013;261:753-62.
- Zhang Q, Lu XM, Zhang XL, Sun YG, Zhu D M, Wang BL, Zhao RZ, Zhang ZD. Levels of phthalate esters in settled house dust from urban dwellings with young children in Nanjing, China. *Atmos Environ* 2013;69:258-64.
- Ganning AE, Brunk U, Edlund C, Elhammer Å, Dallner G. Effects of prolonged administration of phthalate ester on the liver. *Environ. Health Perspect.* 1987;73:251-58.
- US Environmental Protection Agency (EPA). "National primary drinking water regulations federal register". Washington DC : USA; 2002.
- Wang L, Jiang G, Cai Y, He B, Wang Y, Shen D. Cloud point extraction coupled with HPLC-UV for the determination of phthalate esters in environmental water samples. *J Environ Sci* 2007;19:874-78.
- Mtibe A, Msagati TAM, Mishra AK., Mamba BB. Determination of phthalate ester plasticizers in the aquatic environment using hollow fibre supported liquid membranes. *Phys Chemistry, Parts A/B/C* 2012;50-52:239-42.



10. Chen J, Preston PB, Zimmerman JM. Analysis of organic acids in industrial samples comparison of capillary electrophoresis and ion chromatography. *J Chromatogr A* 1997;781:205-13.
11. Wu CH, Lo YS, Nian HC, Lin YY. Capillary electrophoretic analysis of the derivatives and isomers of benzoate and phthalate. *J Chromatogr A* 2003;1003:179-87.
12. Jennings, W, Jennings, EC, Stremple, P. Analytical gas chromatography. 2<sup>nd</sup> ed. California : Elsevier, 1997.
13. Feng Y, Zhu J, Sensenstein R. Development of a headspace solid-phase microextraction method combined with gas chromatography mass spectrometry for the determination of phthalate esters in cow milk. *Anal Chim Acta* 2005;538:41-8.
14. Polo M, Llompert M, Garcia-Jares C, Cela R. Multivariate optimization of a solid-phase microextraction method for the analysis of phthalate esters in environmental waters. *J Chromatogr A* 2005;1072:63-72.
15. Thurman, EM, Mills, MS. Solid-phase extraction: principles and practice. 1<sup>st</sup> ed. New York : John Wiley & Sons, 1998.
16. Mester, Z, Sturgeon, R. Sample preparation for trace element analysis. 2<sup>nd</sup> ed. Netherlands : Elsevier, 2003.
17. Zhao, RS, Wang, X, Yuan, JP, Lin, JM. Investigation of feasibility of bamboo charcoal as solid-phase extraction adsorbent for the enrichment and determination of four phthalate esters in environmental water samples. *J Chromatogr A* 2008;1183:15-20.
18. Hiroyuki K, Heather LL, Janusz P. Applications of solid-phase microextraction in food analysis. *J Chromatogr A* 2000;880:35-62.