Thesis Title Health Risk Assessment of Exposure to Benzimidazole and Dithiocarbamate Fungicides in Vegetables from Chiang Mai Province, Thailand

Author Miss Buran Phansawan

Degree Doctor of Philosophy (Environmental Science)

Thesis Advisory Committee

Dr.Tippawan Prapamontol	Advisor
Assoc.Prof.Dr. Prasak Thavornyutikarn	Co-advisor
Assoc.Prof. Ampica Mangklabruks, M.D.	Co-advisor
Asst.Prof.Dr. Somporn Chantara	Co-advisor
Dr. Choochad Santasup	Co-advisor

ABSTRACT

The main aim of the present study was to develop simple and sensitive analytical methods for detecting residues of benzimidazole and dithiocarbamate fungicides in vegetables and then apply for health risk assessment among consumers from exposure via consumption of some vegetables. Carbendazim is a common benzimidazole fungicide used in vegetable growing and its residue was often detected. A simple method for detecting carbendazim residue in vegetables was developed using high performance liquid chromatography-UV detection (HPLC-UV). The residue was extracted with ethyl acetate and cleaned-up by SAX/PSA solid-phase

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

extraction (SPE) and analysed on a reversed phase HPLC (C_{18}) column with UV detection at 280 nm. The recoveries ranged from 92.5 to 96.0% with the relative standard deviation (RSD) of 2.1 to 5.9% at spiked levels of 0.05-0.30 mg/kg. The limit of detection (LOD) and limit of quantitation (LOQ) are 0.003 and 0.008 mg/kg, respectively which far below the Codex Maximum Residue Limits (MRLs) set at 0.03 mg/kg. Health risk assessment of exposure to carbendazim residue among 244 consumers from consumption of tomato, cucumber, kale, cauliflower, and ginger were 64.1, 59.6, 56.7, 19.3, and 0.9 % of ADI, respectively. Dithiocarbamates (DTCs) are groups of organosulfur fungicides such as mancozeb, propineb, and zineb can be hardly determined directly because they are strong complexes with metal ions and are insoluble in general solvents or water. Furthermore, they decompose easily to carbon disulfide (CS_2). A simple method for detecting mancozeb on behalf of DTC was developed using gas chromatography with flame photometric detection (GC-FPD). Mancozeb in vegetable sample (5 g) was transformed to CS_2 under acidic condition in tin chloride (0.5% $SnCl_2$) and CS_2 was then extracted by isooctane. The LOD and LOQ are 0.01 and 0.03 mg/kg of mancozeb, respectively. The health risk among 244 consumers from exposure to DTC via consumption of cucumber, ginger, and pepper were 293, 0.0, and 93% of ADI, respectively. Therefore, consumption of some vegetables could be a matter of health risk from exposure to fungicides residues. In addition, the developed methods were successfully applied to detect variety of vegetables without any problems encountered.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ การประเมินความเสี่ยงทางสุขภาพจากการสัมผัสสารฆ่าราตกค้างกลุ่มเบนซิมิดาโซลและไดไทโอคาร์บาเมตในผักจากจังหวัดเชียงใหม่ ประเทศไทย

ผู้เขียน นางสาวบุหรัน พันธุ์สวรรค์

ปริญญา วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (วิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ดร.ทิพวรรณ	ประภามณฑล	อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
รศ.ดร.ประศักดิ์	ถาวรยุติการต์	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
รศ.พญ.อัมพิกา	มังคละพฤกษ์	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
ผศ.ดร.สมพร	จันทระ	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
ดร. ชูชาติ	สันธทรัพย์	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

บทคัดย่อ

วัตถุประสงค์ของการศึกษาครั้งนี้เป็นการพัฒนาวิธีการที่ง่ายและว่องไวสำหรับการตรวจสอบสารตกค้างกลุ่มเบนซิมิดาโซลและไดไทโอคาร์บาเมตในตัวอย่างผัก และใช้สำหรับการประเมินวามเสี่ยงต่อสุขภาพจากการบริโภคพืชผักที่มีการปนเปื้อน คาร์เบนดาซิมเป็นสารเคมีกำจัดเชื้อรากลุ่มเบนซิมิดาโซลที่นิยมใช้ในเจริญเติบโตของพืชผักและมักจะถูกตรวจพบการตกค้างบ่อย การพัฒนาวิธีการที่ง่ายในการตรวจสอบสารคาร์เบนดาซิมตกค้างในผักโดยใช้เครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงกับตัวตรวจวัดแบบยูวี ทำโดยการนำผักมาทำการสกัดด้วยเอทิลอะซิเตทและทำความสะอาดสารตัวอย่างด้วยเฟสของแข็งชนิด SAX/PSA จากนั้นตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโตกราฟีวัฏภาคแบบผันกลับ หรือ reversed phase เฟสคงที่หรือคอลัมม์ที่ใช้ชนิด C_{18} และเฟสเคลื่อนที่ได้แก่ น้ำกับเมทานอลในอัตราส่วนที่คงที่ (25:75) ตรวจวัดด้วยแสงยูวีที่ความยาวคลื่น 280 นาโนเมตร จากการเติมสารละลายมาตรฐานคาร์เบนดาซิมลงในตัวอย่างผักผสมที่ระดับความเข้มข้น 0.05-0.30 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม พบร้อยละของการกลับคืนจากตัวอย่างผสมอยู่ในช่วง 92.5-96.0 และร้อยละส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) เท่ากับ 2.1-5.9 ซึ่งวิธีการดังกล่าวสามารถตรวจวัดคาร์เบนดาซิมตกค้างในพืชผักความเข้มข้นต่ำสุดที่ 0.003 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม และความเข้มข้นต่ำที่สุดที่วิธีนี้สามารถวิเคราะห์ได้ในตัวอย่างผักเท่ากับ 0.008 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ซึ่งเป็นค่าที่ต่ำกว่าค่าสารพิษตกค้างสูงสุด (MRLs) ที่โคเด็กซ์กำหนด โดยโคเด็กซ์กำหนดไว้ที่ 0.03

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม การประเมินความเสี่ยงต่อสุขภาพของการสัมผัสสารตกค้างเบนดาซิมในกลุ่มผู้บริโภค 244 คน พบว่าร้อยละของการรับสัมผัสสารคาร์เบนดาซิมจากการบริโภคต่อวันกับปริมาณการรับสัมผัสจากการบริโภคที่ยอมรับได้ต่อวัน (ADI) จากการบริโภคมะเขือเทศ แตงกวา คะน้า กะหล่ำดอก และขิง เป็น 64.1, 59.6, 56.7, 19.3 และ 0.9 ตามลำดับ จากการบริโภคมะเขือเทศ แตงกวา ผักคะน้า กะหล่ำ และขิง เป็น 64.1, 59.6, 56.7, 19.3, และ 0.9% ของ ADI ตามลำดับ สารกลุ่มไดไธโอคาร์บาเมทเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบ เช่น แมนโคเซป โพรพิเนป และไซเนป ซึ่งทำการตรวจวิเคราะห์โดยตรงได้ยากเนื่องจากเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีไอออนของโลหะประกอบอยู่ และน้ำหรือตัวทำละลายทั่วไปสามารถละลายได้น้อย แต่สามารถสลายตัวเป็นคาร์บอนไดซัลไฟด์ (CS_2) ได้ง่าย การพัฒนาวิธีการที่ง่ายในการตรวจสอบสารแมนโคเซปซึ่งเป็นตัวแทนของสารกลุ่มไดไธโอคาร์บาเมทโดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีกับตัวตรวจวัดแบบเอฟพีดี โดยแมนโคเซปที่ตกค้างในผัก (5 กรัม) จะถูกเปลี่ยนรูปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ซัลไฟด์ภายใต้สภาวะกรด (กรดสแตนนัสคลอไรด์ 0.5%) ซึ่งคาร์บอนไดออกไซด์ซัลไฟด์จะถูกสกัดออกมาอยู่ในชั้นของไอโซออกเทน ซึ่งวิธีการดังกล่าวสามารถตรวจวัดแมนโคเซปตกค้างในผักความเข้มข้นต่ำสุดที่ 0.01 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม และความเข้มข้นต่ำที่สุดที่วิธีนี้สามารถวิเคราะห์ได้ในตัวอย่างผักเท่ากับ 0.03 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ตามลำดับ การประเมินความเสี่ยงต่อสุขภาพของการสัมผัสสารแมนโคเซปในกลุ่มผู้บริโภค 244 คน พบว่าร้อยละของการรับสัมผัสสารแมนโคเซปจากการบริโภคต่อวันกับปริมาณการรับสัมผัสจากการบริโภคที่ยอมรับได้ต่อวัน (ADI) จากการบริโภคแตงกวา ขิง และพริกไทยสด เป็น 293, 0.0 และ 93 ตามลำดับ ดังนั้นการบริโภคผักบางชนิดอาจจะมีความเสี่ยงต่อสุขภาพจากการสัมผัสสารฆ่าเชื้อตกค้าง นอกจากนี้การพัฒนาวิธีดังกล่าวสามารถประยุกต์ใช้กับการตรวจสอบสารตกค้างในผักชนิดอื่นๆ โดยไม่พบปัญหาใด ๆ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved