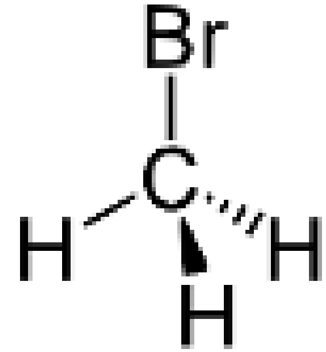
เมทธิลโบรไมด์
และ
โบรไมด์ไอออน
(Methyl bromide and Bromide Ion)

ประภัสสรา พิมพ์พันธุ์
ผู้เชี่ยวชาญด้านวัตถุอันตรายทางการเกษตร
กรมวิชาการเกษตร

เมทธิลโบรไมด์
Methyl bromide



Common Name : Methyl bromide

Chemical name : bromomethane

Main Uses : Fumigant (used for insecticide, acaricide, pathogen and rodenticide

Form : colorless, odorless gas at room temp.

Toxicity class : (formulation) II

ภาพรวมของ เมทธิลโบรไมด์

- มีการใช้เมทธิลโบรไมด์ในการป้องกันกำจัดศัตรูพืชกันอย่างกว้างขวาง สารนี้สามารถควบคุมแมลง ไส้เดือนฝอย วัชพืช โรคพืช และสัตว์กัดแทะ
- ในสหรัฐอเมริกา มีการใช้สารนี้ทางการเกษตรสำหรับกำจัดแมลงในดินและในผลผลิต
- แต่การใช้เมทธิลโบรไมด์ ซึ่งเป็นสารระเหยฟุ้งไปในบรรยากาศ ไปทำลายบรรยากาศชั้นโอโซน
- USA ได้เลิกใช้สารนี้ตั้งแต่ 1 มกราคม 2005 ภายใต้ความตกลงตาม Montreal Protocol และกฎหมาย Clean Air Act
- AUS และไทย กำหนดเลิกใช้ในปี 2015

PROPERTIES OF Methyl Bromide

Odour	Nil at low concentrations; strong musty or sickly sweet at high concentrations
Chemical formula	CH_3Br
Boiling point	3.6°C (38.5°F)
Freezing point	-93°C
Molecular weight	94.95
Specific gravity gas (air=1)	3.27 at 0°C
liquid (water at 4°C=1)	1.732 at 0°C
Latent heat of vaporization	61.52 cal/g
Flammability limits in air	Nonflammable
Solubility in water	1.34 g/100 ml at 25°C
Commercial purity	99.4%

http://www.fao.org/docrep/x5042e/x5042e08.htm
Available on-line : 17 July 2013

การใช้ประโยชน์ เมทธิลโบรไมด์

- methyl bromide เป็นสารรมที่ใช้กันอย่างกว้างขวางในการควบคุมแมลงศัตรูในโรงเก็บ ไส้เดือนฝอย วัชพืช โรคพืช รวมทั้งสัตว์กัดแทะ
- ในสหรัฐอเมริกา ออสเตรเลีย รวมทั้งประเทศไทย มีการใช้สารนี้ในการรมข้าวก่อนการส่งออก ตามความต้องการของประเทศคู่ค้า
- methyl bromide สลายตัว อย่างรวดเร็วในรูปของแก๊ส จึงไม่เกิดปัญหาสารตกค้าง

การได้รับพิษจาก เมทธิลโบรไมด์

- เมทธิลโบรไมด์ สามารถเข้าสู่ร่างกายได้โดยการหายใจเอาอากาศที่มีสารนี้แพร่กระจายอยู่ หรืออาจซึมผ่านทางผิวหนังและตา

Bromide Ion

- Bromide ion มีอยู่ทั่วไปในธรรมชาติ ในน้ำ ดิน พืช แร่ เป็นต้น สามารถตรวจวิเคราะห์ได้ ด้วยวิธีที่แตกต่างจากการวิเคราะห์ methyl bromide
- Bromide ion (Total bromide) ภายหลังการรมด้วย methyl bromide เป็นผลรวมจาก bromide ion ที่อยู่ในธรรมชาติ และที่เกิดปฏิกิริยาของ methyl bromide กับสารอื่นๆ ในพืช ซึ่งสามารถวิเคราะห์ bromide ion ได้ และมีความเป็นพิษน้อยกว่า methyl bromide มาก โดยพิจารณาจากค่า ADI ของ bromide ion = 1 mg/kg body weight

Codex MRL of Methyl bromide

Commodity	MRL	Note
bread and other cooked cereal product	0.01	At point of retail sale
cereal grains	5	At point of entry
dried fruits	0.01	At point of retail sale
dried fruits	1	At point of entry
peanut	0.01	At point of retail sale
peanut	10	At point of entry

หน่วย : มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม

Codex MRL of Bromide Ion

Commodity	MRL (mg/kg)
Avocado	75
Cabbage, head	100
Celery	300
Lettuce, head	100
Okra	200
Pepper chilli, dried	200
Pepper sweet	20
Strawberry	30
Tomato	75
Wheat wholemeal	50

ADI = 1 mg/kg body weight

- **MRL = Maximum Residue Limit**
  - ปริมาณสูงสุดของสารพิษตกค้างที่ยอมให้มีได้ในอาหาร
  - หน่วยเป็น มิลลิกรัม (ของสารพิษ) ต่อน้ำหนักพืช 1 กิโลกรัม
- **ADI = Acceptary Daily Intake**
  - ปริมาณสูงสุดที่สามารถบริโภคได้อย่างปลอดภัยใน 1 วัน
  - หน่วยเป็น มิลลิกรัม (ของสารพิษ) ต่อน้ำหนักตัว 1 กิโลกรัม ต่อวัน

สารพิษตกค้างของเมทธิลโบรไมด์ในอาหาร

- จากการรมอาหารด้วยเมทธิลโบรไมด์ ปริมาณสารส่วนใหญ่ของสารนี้จะแพร่กระจายไปสู่อากาศได้อย่างรวดเร็ว
- ภายใต้สภาวะปกติแก๊สเมทธิลโบรไมด์จะไม่มีการตกค้างในอาหาร
- อย่างไรก็ตาม อาจมีสารตกค้างหลงเหลืออยู่เล็กน้อยและตกค้างในอาหารอยู่ได้อันเนื่องมาจากปฏิกิริยาระหว่างสารรมควันนี้กับองค์ประกอบบางอย่างในอาหาร
- ตามปกติปริมาณสารตกค้างของโบรไมด์ ไม่ได้มีผลต่อสุขภาพของคนจากการบริโภคอาหารนั้นๆ ในปริมาณปกติ

วิธีวิเคราะห์ปริมาณเมทธิลโบรไมด์และโบรไมด์ไอออน

- Determination of Vapors
  - Gas Detector Tubes
  - Infra-red Analyzer
  - Gas Chromatography
  - Thermal Conductivity Analyzer
  - Chemical Analysis

Bromide ion ในอาหาร ที่ผ่านการรมด้วย methyl bromide

- จากการศึกษาของ Cova et al. (1986) ได้ตรวจวิเคราะห์ bromide ion และ methyl bromide ใน pasta ทั้งก่อนและหลังการรมด้วย methyl bromide
- การทดลองที่ 1 หา bromide ion จากแป้งที่นำมาทำ pasta ที่รมและไม่ได้รมด้วย methyl bromide พบว่าส่วนใหญ่ไม่แตกต่างกัน แต่มีบ้างที่พบ pasta ที่ทำจากแป้งที่รม มีค่าสูงกว่า pasta ที่ทำจากแป้งที่ไม่ได้รม

Residues after fumigation with methyl bromide: bromide ion and methyl bromide in middlings and final cereal foodstuffs.

Cova D, Molinari GP, Rossini L.
Food Addit Contam. 1986 Jul-Sep;3(3):235-40.

- การทดลองที่ 2 ตรวจวิเคราะห์ bromide ion ในข้าว, แป้ง, pasta จากแป้ง, pasta+ไข่, และ pasta+ไข่+ผัก ก่อนและหลังรมด้วย methyl bromide ได้ผลดังนี้

หลังรม	เปรียบเทียบกับก่อนรม
ข้าว	สูงกว่า ก่อนรม
แป้งขาว	สูงกว่า ก่อนรม
Pasta+ไข่	สูงกว่า ก่อนรม 10 เท่า (จาก 4 mg/kg เป็น 40 mg/kg)
Pasta+ไข่+ผัก	สูงกว่า ก่อนรม

Bromide ion ที่ตรวจพบทุกตัวอย่างทั้งก่อนและหลังรม ต่ำกว่าค่า MRL

การดำเนินการของกรมวิชาการเกษตร

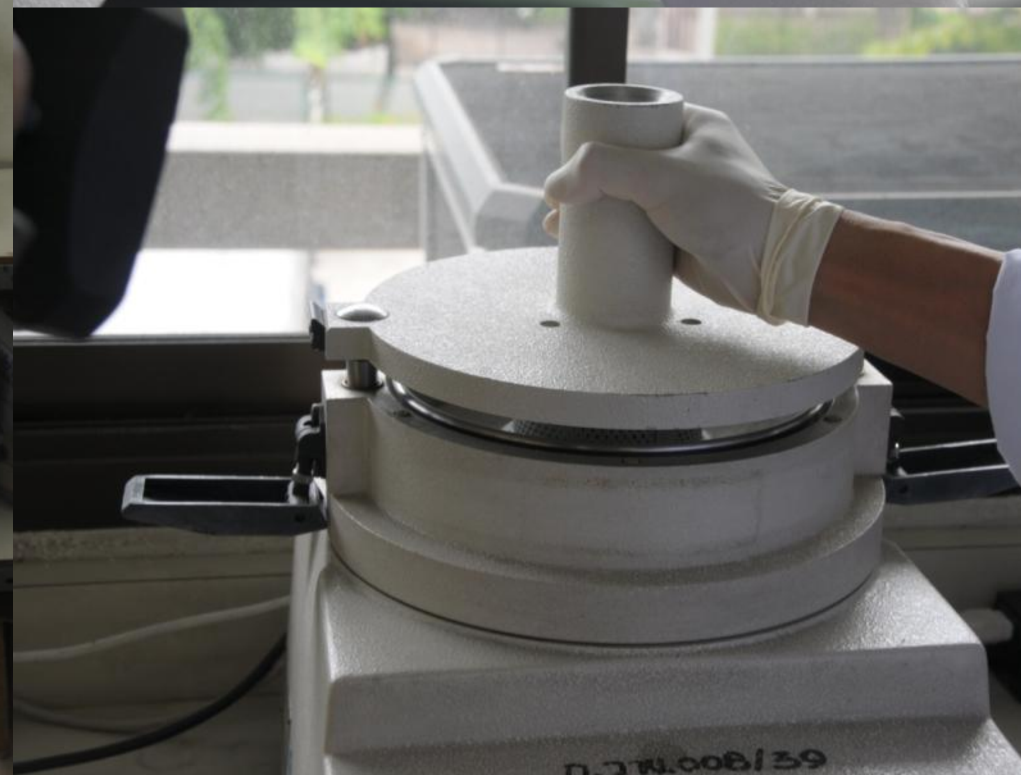
- วิเคราะห์สารพิษตกค้างของสารป้องกันกำจัดศัตรูพืชทุกกลุ่ม (99 ชนิด)
- วิเคราะห์สารพิษตกค้างเมทธิลโบรไมด์ (MB) และโบรไมด์ไอออน (Br^-) ในตัวอย่างที่ สคว. สุ่มตัวอย่างยี่ห้อเดียวกับที่ Thai-PAN รายงาน
- วิเคราะห์ MB และ Br^- ในตัวอย่างข้าวสารซึ่งรมด้วย MB อัตรา 80 กรัมต่อลบ.ม. (มากกว่าปกติถึง 3 เท่า) นาน 1 ชม. และ 24 ชม.
- ตัวอย่างข้าวที่รมด้วย MB นาน 24 ชม. ซาวน้ำ 1 และ 2 ครั้ง นำไปหุงให้สุก แล้วตรวจ MB และ Br^- เปรียบเทียบกับไม่ซาวน้ำ
- ตรวจวิเคราะห์ Br^- ในผัก 13 ชนิด

วิธีวิเคราะห์ปริมาณเมทธิลโบรไมด์และโบรไมด์ไอออน

- Determination of Vapors ด้วย Gas Chromatography ตามวิธี Community Reference Laboratory for Single Residue Method, Germany

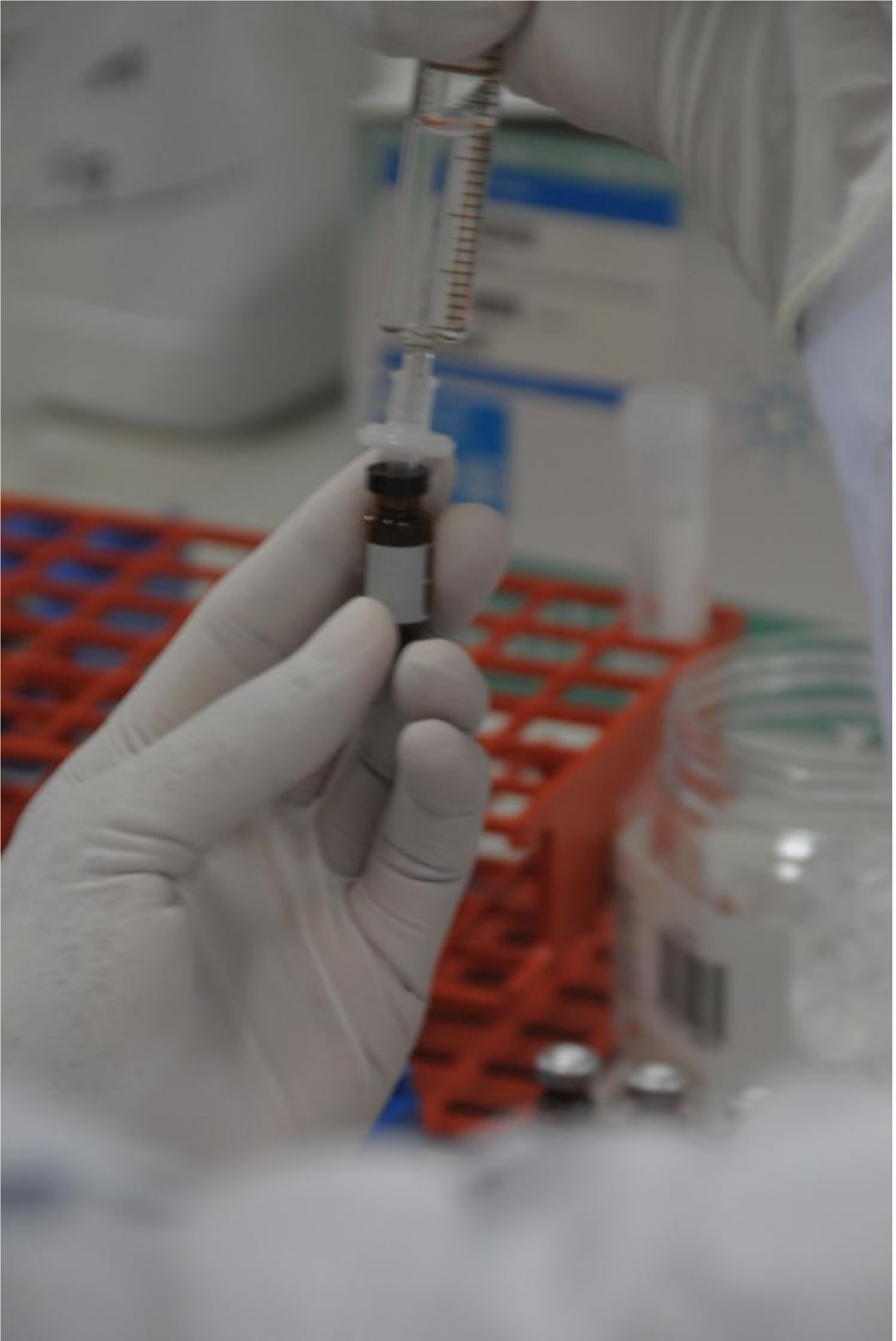
- เครื่องมือ : GC-ECD, GC-FPD, GC-MS และ LC-MS-MS สำหรับตรวจ MB, Br- และสารพิษตกค้างชนิดอื่นๆ

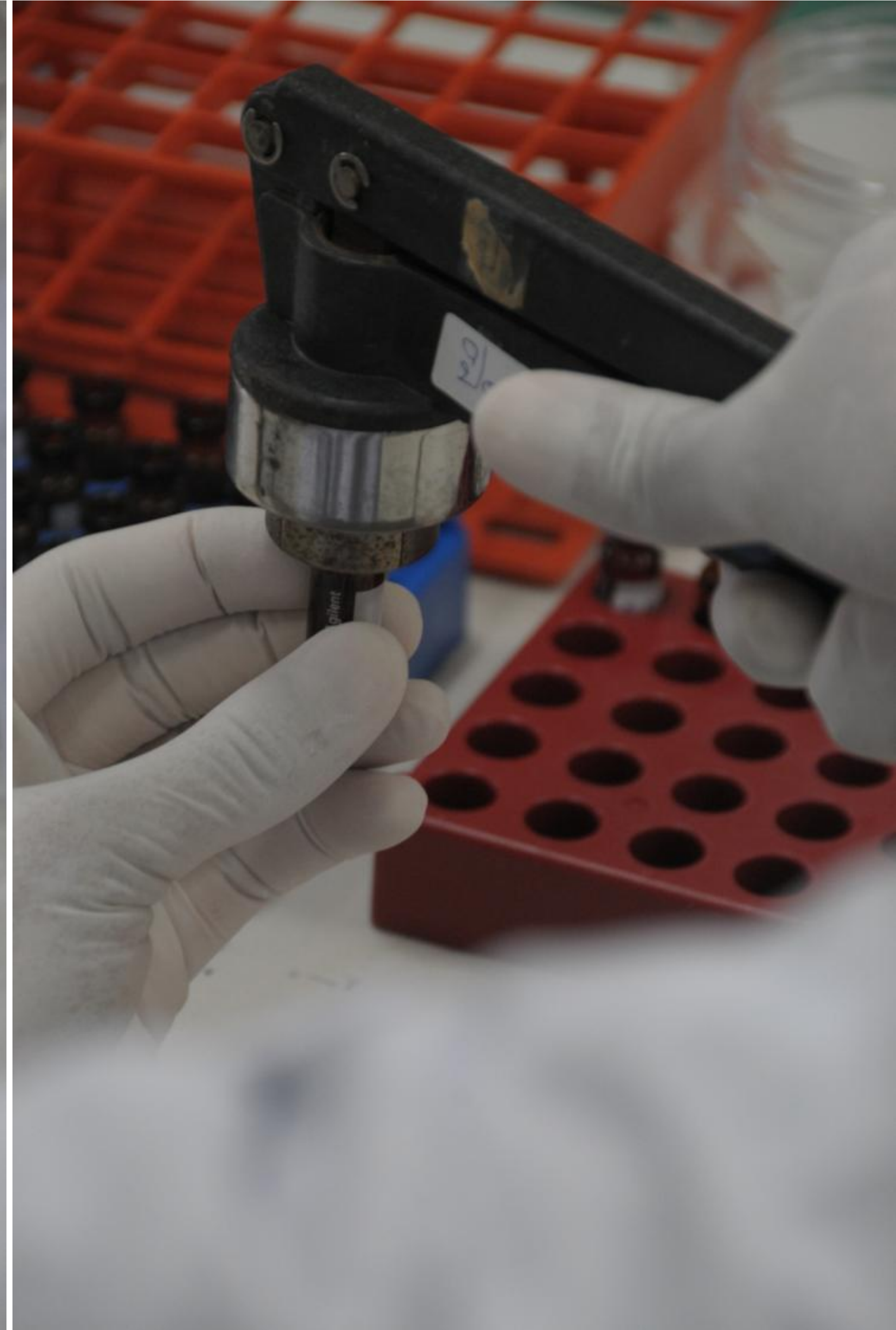

"KO-KO" THAI WHITE RICE
005/1
006/1
007/1
008/1
ISO 9001,
001/1
ข้าวขาว 15%
SANDEE RICE
003/1
White Rice
002/1
5 kg
004/1




002-1/51
METTLER TOLEDO
→0/T←
002-1/51


ACN





วิเคราะห์
สารพิษตกค้าง
99 ชนิด


GC/MS
GC-MS
GC-MS
Agilent Technologies
Agilent Technologies

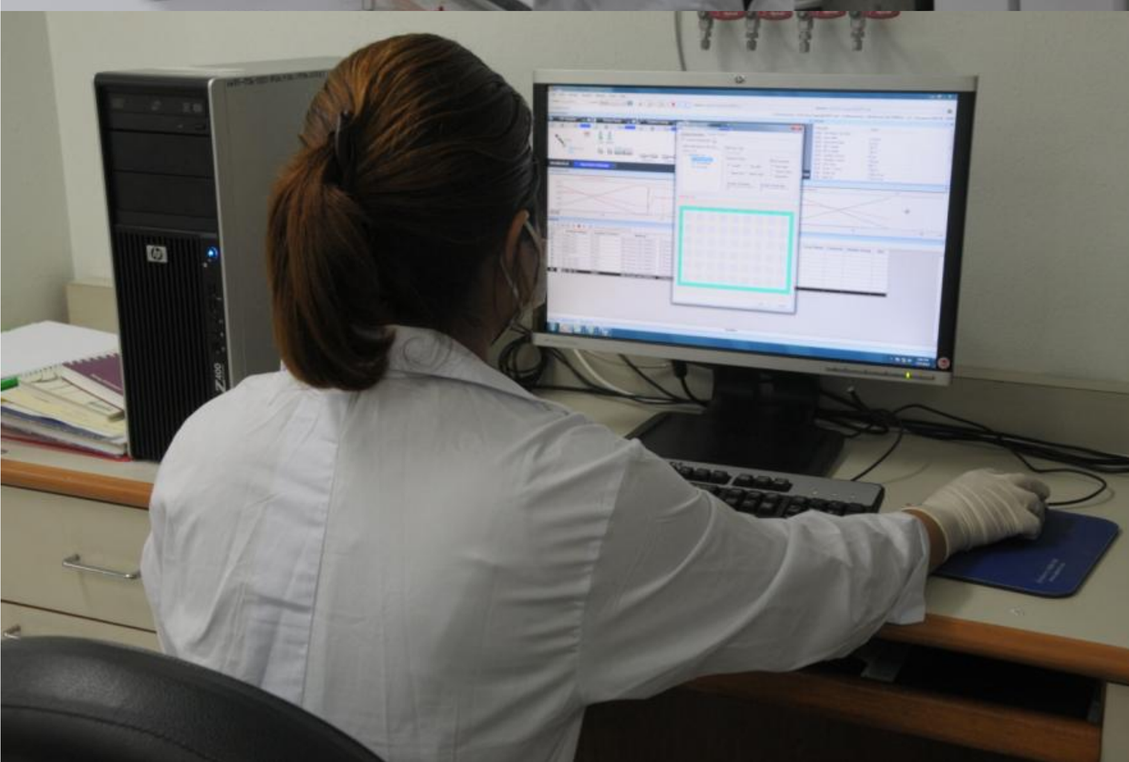
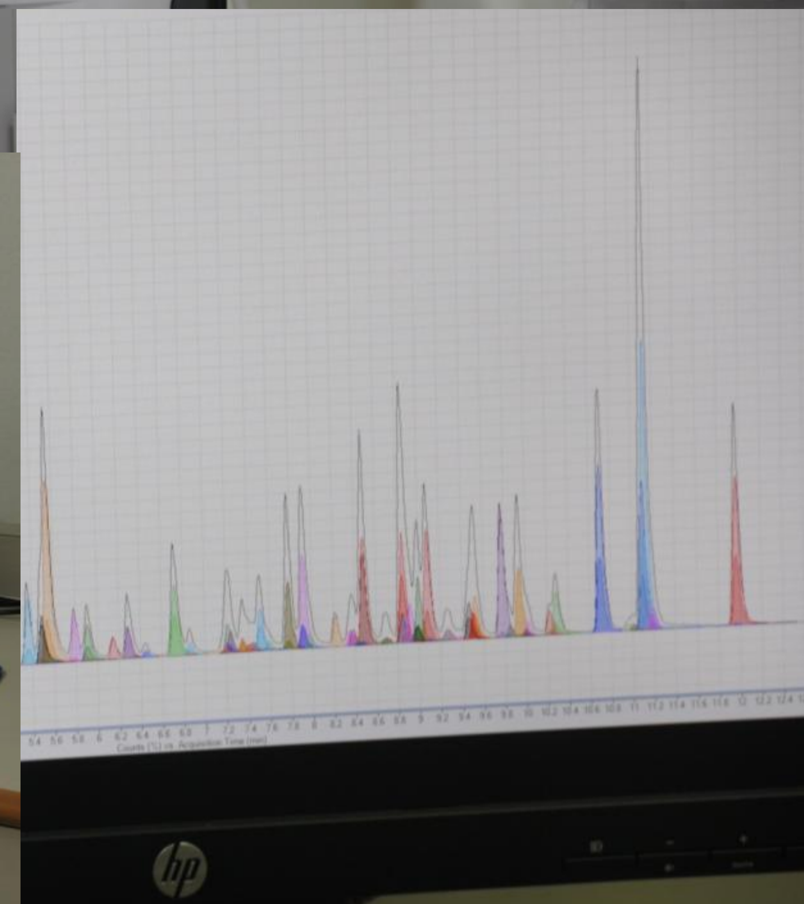

GC

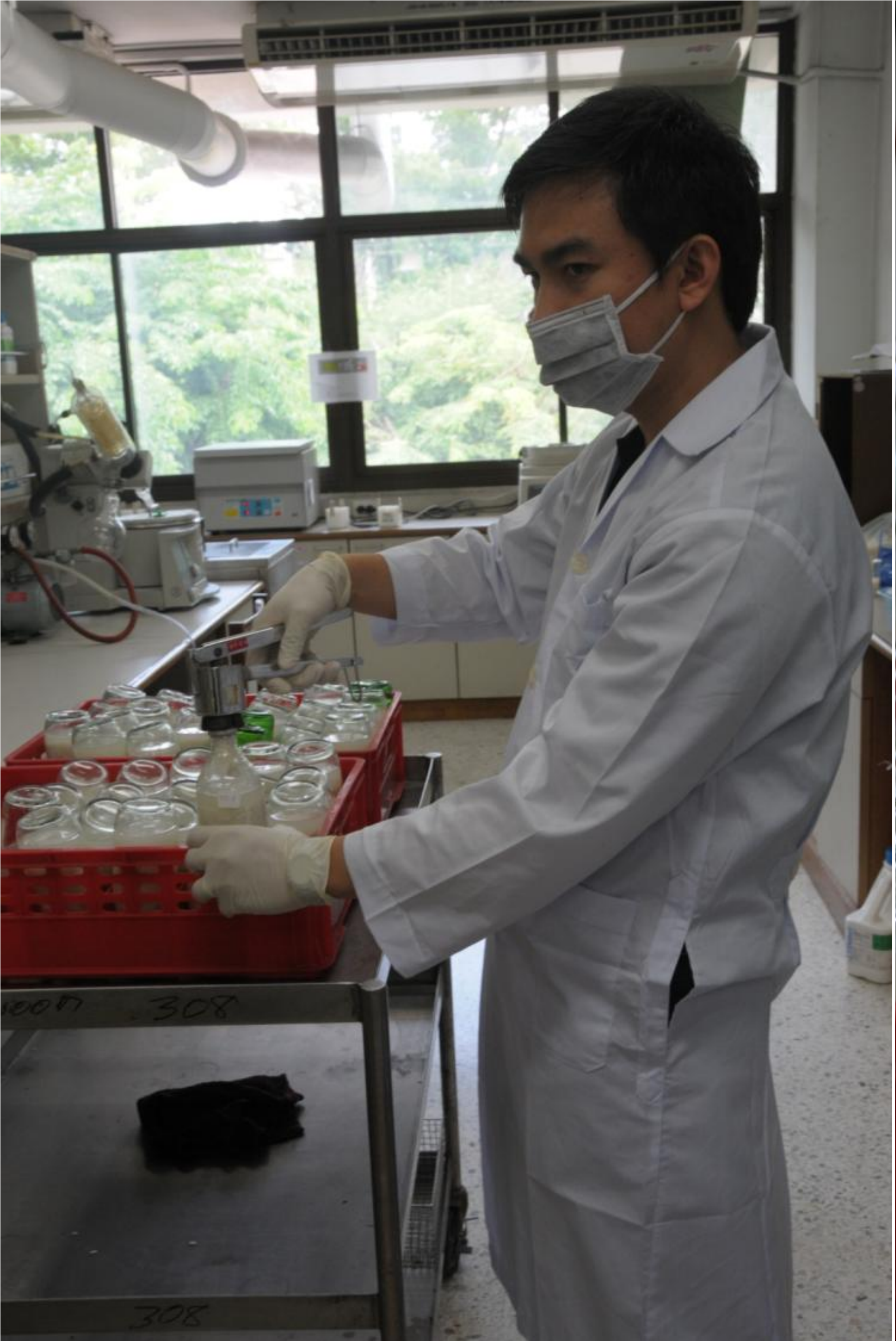

30.50
300
150
230
280
1.0
241
LG
DELL


0.00
127
150
230
280
1.0
206
DELL

LC/MS/MS

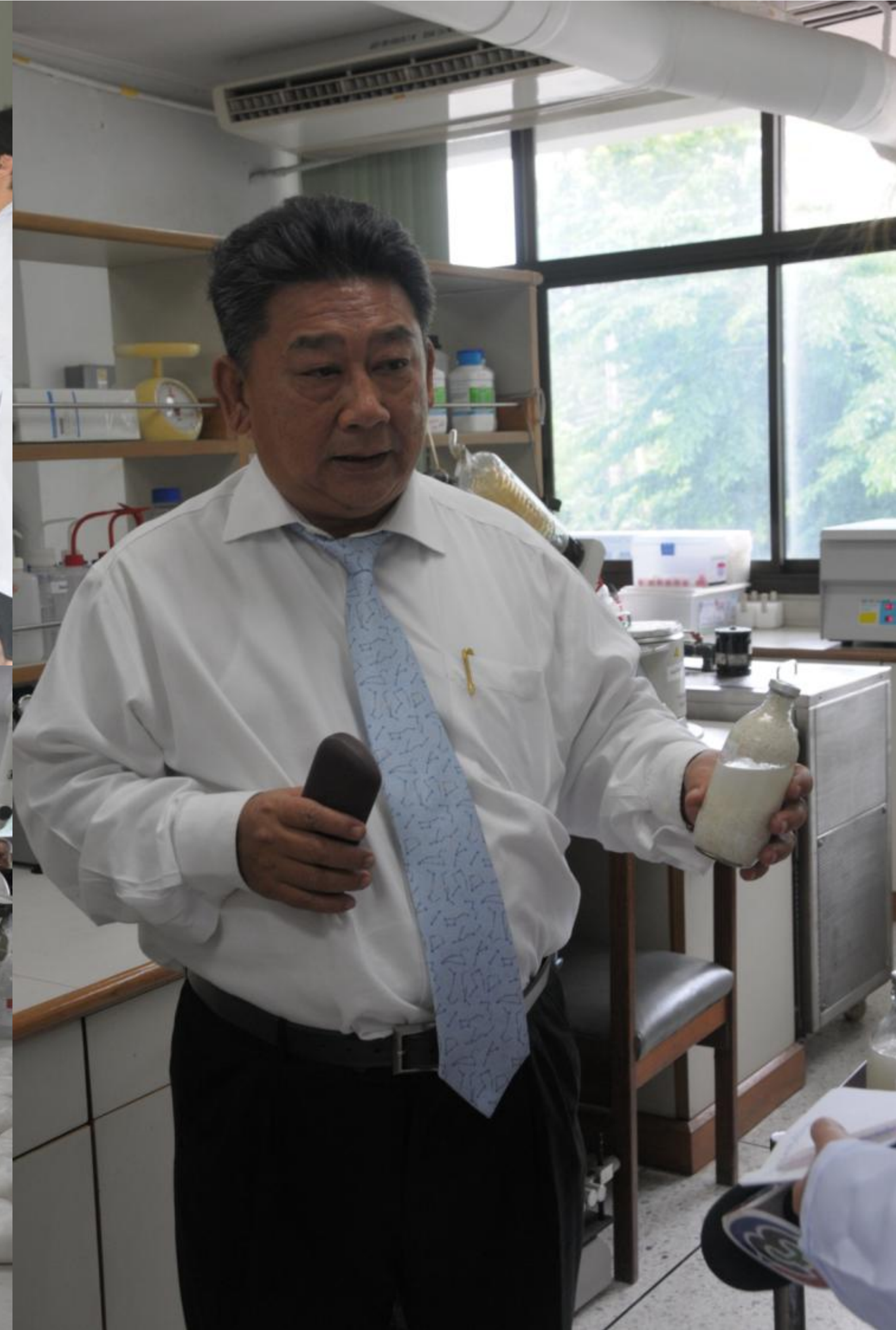

UHP


308
308



GC/ECD
วิเคราะห์
MB และ Br
GC
20 4:01PM




"KO-KO" THAI WHITE RICE
KO-KO
005/1
005/1


White Rice
Net Weight 5 kg
002/1
SANDEE RICE
003/1
R 002
R 003
R 004

ผลการวิเคราะห์

MB และ Br-ion ในข้าวสารถุง

ที่	รหัส	ตัวอย่างข้าวสาร	ยี่ห้อ	MB 19กค56	Br-ion 19กค56	หลัง4 วัน 23กค56
1	R001	ข้าวขาว 15%	พนมรุ้ง	ไม่พบ	2.7	-
2	R002	ข้าวเสาไห้ 35%	คุ้มค่า	ไม่พบ	5.6	-
3	R003	ข้าวหอมทุ่งกุลา 100%	ข้าวแสนดี	ไม่พบ	1.4	-
4	R004	ข้าวขาวหอมมะลิ 100%	ปิ่นเงินเพชร	ไม่พบ	11.1	10.1
5	R005	ข้าวขาวพิมพา	โค-โค่	ไม่พบ	77.2	20.9
6	R006	ข้าวขาวตาแห้ง 100%	ดอกบัว	ไม่พบ	3.0	-
7	R007	ข้าวหอมมะลิ 100%	ดอกบัว	ไม่พบ	1.4	-
8	R008	ข้าวขาวเกรด 100%	มาบุญครอง	ไม่พบ	5.9	-
9	R009	ข้าวหอมปทุมธานี	ท็อปส์	ไม่พบ	1.4	-
10	R010	ข้าวเสาไห้ 35%	คุ้มค่า	ไม่พบ	7.9	3.7
11	R011	ข้าวเสาไห้	ดอกบัว	ไม่พบ	28.1	8.8
12	R012	ข้าวหอมมะลิ 100%	เอโร่	ไม่พบ	1.3	-
13	R013	ข้าวเสาไห้	ดอกบัว	ไม่พบ	25.9	9.0

(หน่วย : มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม) MRL=1 MRL=50

ผลการดำเนินการ 1

- ตรวจไม่พบสารพิษตกค้างของสารป้องกันกำจัดศัตรูพืชทุกกลุ่ม (99 ชนิด) ในตัวอย่างข้าวสารที่สุ่มมาตรวจยี่ห้อเดียวกับที่ Thai-PAN รายงาน
- ตรวจไม่พบสารพิษตกค้างเมทธิลโบรไมด์ (MB) ในทุกตัวอย่าง
- ตรวจพบโบรไมด์ไอออน (Br^-) ในทุกตัวอย่าง (13 ยี่ห้อ) ในปริมาณ 1.3 - 77.2 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม โดยพบเกินค่ามาตรฐาน Br^- (50 มก./กก.) จำนวน 1 ตัวอย่าง (ยี่ห้อ โค-โค่)
- วิเคราะห์ Br^- ในตัวอย่างยี่ห้อ โค-โค่ ถุงเดิมอีกครั้ง หลังจากทิ้งไว้ 4 วัน พบว่าลดลงเหลือ 20.9 มก./กก.

ผลการทดลอง
MB และ Br-ion ในข้าว

1

- ข้าวสารที่ไม่ได้รมด้วยเมทธิลโบรไมด์

    - วิเคราะห์ทันที ตรวจไม่พบ MB
      พบ Br-ion = 11.7 mg/kg
    - วิเคราะห์หลังจาก 24 ชั่วโมง
      ตรวจไม่พบ MB
      พบ Br-ion = 6.0 mg/kg

ผลการทดลอง
MB และ Br-ion ในข้าว

2

- ข้าวสารที่รมด้วยเมทธิลโบรไมด์ 80 กรัม ต่อ ลบ.ม.

- รมนาน 1 ชั่วโมง	พบ MB	= 0.001 mg/kg
	พบ Br-ion	= 36.0 mg/kg
- รมนาน 24 ชั่วโมง	พบ MB	= 0.018 mg/kg
	พบ Br-ion	= 173.2 mg/kg
-รม 24 ชม. แล้วทิ้งไว้ 4 วัน		
	พบ Br-ion	= 54.8 mg/kg

ผลการทดลอง

MB และ Br-ion ในข้าว

3

ตัวอย่างข้าวสาร ที่รม MB 80 ก./ลบ.ม. นาน24 ชม.

ที่	กรรมวิธี		MB	Br-ion	หลัง4 วัน
1	รม MB80 24 ชม.		0.018	173.2	54.8
2	หุงแบบไม่ซาวน้ำ	หลังหุง	-	23.6	-
3	ซาวน้ำ1ครั้ง	ก่อนหุง	0.003	105.0	-
		หลังหุง	-	26.8	5.1
4	ซาวน้ำ2ครั้ง	ก่อนหุง	ไม่พบ	80.1	-
		หลังหุง	-	26.6	3.7

(หน่วย : มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม) MRL=1 MRL=50

ผลการดำเนินการ 2

- พบสารตกค้าง MB ในตัวอย่างข้าวสารซึ่งรมด้วย MB อัตรา 80 กรัมต่อลบ.ม. ในปริมาณ 0.001 และ 0.018 มก/กก เมื่อรมนาน 1 ชม. และ 24 ชม. ตามลำดับ
- พบสารตกค้าง Br^- ในตัวอย่างข้าวสารซึ่งรมด้วย MB อัตรา 80 กรัมต่อลบ.ม. ในปริมาณ 36 และ 173.2 มก/กก เมื่อรมนาน 1 ชม. และ 24 ชม. ตามลำดับ

ผลการดำเนินการ 3

- พบสารตกค้าง Br^- ในตัวอย่างข้าวสารซึ่งรมด้วย MB อัตรา 80 กรัมต่อลบ.ม. ในปริมาณ 173.2 มก/กก เมื่อรมนาน 24 ชม.
- ตัวอย่างข้าวที่รมด้วย MB นาน 24 ชม. ซาวน้ำ 1 ครั้ง ก่อนหุงพบสารตกค้าง Br^- 105 มก/กก นำไปหุงให้สุก แล้วตรวจ Br^- พบ 26.8 มก/กก
- ซาวน้ำ 2 ครั้ง ก่อนหุงพบสารตกค้าง Br^- 80.1 มก/กก นำไปหุงให้สุก แล้วตรวจ Br^- พบ 26.6 มก/กก
- หุงแบบไม่ซาวน้ำ แล้วตรวจ Br^- พบ 23.6 มก/กก

มีความปลอดภัยต่อการบริโภค

- จากการทดลองพบว่า ไม่ว่าจะซาวน้ำ 1 หรือ 2 ครั้ง หรือไม่ซาวน้ำ (ใส่น้ำแล้วหุงทันที) ก็ตรวจพบสารตกค้างในปริมาณ 26.8, 26.6 และ 23.6 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม (ไม่แตกต่างกัน) และต่ำกว่าค่ามาตรฐาน (50 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม)
- ปริมาณที่ตรวจพบ Br^- มีค่าลดลงจากก่อนการหุงข้าว มากกว่าร้อยละ 80
- ตรวจวิเคราะห์ Br^- ในผัก 13 ชนิด พบ 0.7 – 5.9 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม

ผลการวิเคราะห์
Br-ion ในตัวอย่างผัก 13 ชนิด

ที่	ตัวอย่างผัก	Br-ion
1	มะเขือเทศเชอรี่	2.5
2	ถั่วแขก	1.3
3	ถั่วลันเตาหวาน	1.4
4	พริกหวาน	0.7
5	Radish	1.9
6	Celery	1.0
7	แครอท	0.9
8	มะเขือเทศเนื้อ	1.8
9	กะหล่ำปลี	1.6
10	ผักกาดแก้ว	0.9
11	คึ่นช่าย	5.9
12	พริกขี้หนูสด	0.9
13	แตงกวา	2.0

(หน่วย : มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม) Std=50

โอกาสพบสารตกค้าง Br^- เกินค่ามาตรฐาน

- ใช้ปริมาณ MB ในการรมข้าวสารมากกว่าปกติ (มากกว่า 32 กรัม ต่อ ลบ.ม.)
- รมนานเกินกว่าปกติ
- ระยะเวลาที่ทิ้งไว้ภายหลังการรม น้อยเกินไป (น้อยกว่า 24 ชั่วโมง)


ขอขอบคุณ