



三聚氰胺檢驗技術之研究

作者簡介



謝明君上尉，中正理工學院60期、元智大學化學工程與材料科學所碩士，具有甲級毒性化學物質專責管理人員證照；曾任排長、核生化防護研究中心環保官，現任核生化防護研究中心化學戰劑檢驗官。

提要

- 一、中國爆發毒奶事件風暴延燒至台灣，目前國內受到三聚氰胺污染的食品已不只限於奶粉，連三合一咖啡、奶精、夾心餅乾及國軍野戰營養口糧等皆在可疑範圍，日前衛生署已公告食品不得驗出三聚氰胺殘留。
- 二、陸軍化學兵學校核生化防護研究中心具低偵測極限之液相層析串聯質譜儀，並獲環保署環境檢測機構認證。目前已參考美國食品及藥物管理局（U.S. FDA）標準建立完整檢測方法，偵測極限可達0.005ppm，其檢驗技術及設備可有效支援本次毒奶事件。
- 三、三聚氰胺為低毒性化學毒物，長期服用可能會造成泌尿系統結石、腎衰竭及膀胱癌等疾病。其對人體所造成之毒害，目前並沒有解毒劑。專家們建議，有效預防方法是大量喝水，且適當排尿；並選擇已完成食品檢驗合格之食品，避免食用來路不明的食物，若有身體不適，應立即就醫。

關鍵詞：毒奶、三聚氰胺、檢驗技術、Melamine

前言

2008年9月中國爆發了毒奶事件，由三鹿集團所出品之嬰幼兒奶粉被查出含三聚氰胺，造成飲用該產品的嬰幼兒產生泌尿系統結石、腎衰竭等疾病，甚至死亡，嚴重危害人體健康（如圖一）。其黑心食品風暴越演越烈，進一步追查下，發現有更多大陸乳品製造業違法添加三聚氰胺。在台灣，經衛生署檢測後發現，受到三聚氰胺污染的食品不僅限於奶粉，連三合一咖啡、奶精、夾心餅乾、奶茶、速食粥品、濃湯、速食麵湯料、速食麥片、保久乳、還原乳、調味乳、優格、調味醬等含乳製品皆有品項被檢出受三聚氰胺污染，甚至連國軍野戰營養口糧亦在可疑範圍^①。

一時之間，國內人心惶惶、人人自危，民眾紛紛將家中含奶粉原料食品送至各縣市衛生局或相關檢驗機構檢測，但食品是否被添加三聚氰胺，所含濃度又是

多少？在多數的檢驗機構其高效能液相層析儀僅具2.5ppm的偵測極限，無法提供更低濃度的偵測能力。行政院衛生署基於為人民「食的安全」原則把關下，進一步要求食品中三聚氰胺檢驗標準由2.5ppm降低到不得檢出，在此原則下有能力的提高具更低偵測極限的儀器屢被提出來作為檢測標準。例如一般液相串聯質譜儀（偵測極限可達0.05ppm）^②，但是國內具有此種設備機構少之又少，造成相關產品檢測嚴重塞車；對於國軍而言，官兵日常生活所食用的食品多達上千種，若只是等待廠商的檢驗報告，必然是緩不濟急，故建立自主精準檢驗技術實為當務之急。

本軍化學兵學校核生化防護研究中心（以下簡稱防研中心），除具低偵測極限之液相串聯質譜儀外，更具有環保署環境檢測機構認證，並於日前已建立完整檢測標準方法，且已完成國軍福利品供應站等多項產品檢測，其檢驗能力及設備皆可



圖一 中國毒奶事件新聞照片

資料來源：BBC中文網，http://news.bbc.co.uk/chinese/trad/hi/newsid_7620000/newsid_7624100/7624107.stml

註①：蘋果網站新聞，參見<http://1-apple.com.tw/>

註②：Water儀器網頁，參見<http://www.waters.com/>



效支援本次事件之檢測任務。

在國人陷入毒奶恐慌疑慮時，本文特將三聚氰胺之危害特性、國內三聚氰胺檢測現況及標準方法詳加說明外，並提出士官兵若不幸食入含三聚氰胺產品的處置方法，希望提供國人瞭解三聚氰胺的各項應變處理作業要點。

三聚氰胺的健康危害

一、三聚氰胺物性與化性

三聚氰胺 (Melamine, $C_3H_6N_6$)，俗稱蛋白精，是氨基聚體，為白色單斜晶體，幾乎無味，對人體有毒，微溶於水 ($3.1g/L$ ，常溫)^③。其用途主要在製作俗稱美耐皿的塑料碗碟 (如圖二)，但因三聚氰胺受熱後有可能分解造成毒性，不可以在微波爐中加熱。

由三聚氰胺的化學式可以得知其具6個氮原子，其平均含氮量高 (66%)，比蛋白質 (16%) 高^④，因此黑心廠商便利利用這個特性，將其添加於食品中，藉此形成食品中蛋白質含量較高之「高品質」假象，但因為三聚氰胺本身具有毒性，因此造成2007年美國寵物食品污染事件和2008年中國毒奶粉等事件。

二、三聚氰胺毒理特性

三聚氰胺本身為低毒性，對於一般成人而言，須服用大量的三聚氰胺才會造成急毒性；但是低毒性並不代表沒有毒性，若是長期食用含三聚氰胺的食品便有可能

引發泌尿系統結石、腎衰竭及膀胱癌等疾病。那麼食品中多少的劑量才是安全的呢？以下將就三聚氰胺之急毒性、慢毒性及各國食品中法定殘留含量等作一個簡要說明^⑤。

(一)急毒性

由物質安全資料表 (MSDS) 可查得三聚氰胺對老鼠的半致死量 (LD_{50}) 為 $3248mg/kg$ 。對於兔子半致死量 (LD_{50}) 則超過 $1000mg/kg$ 。若以老鼠的半致死量作為計算標準，假設食品中三聚氰胺含量為 $2.5mg/kg$ ，一隻體重1公斤的老鼠要達到半致死劑量必須一次攝入 $1300kg$ 左右的量，所以一次攝入三聚氰胺食品引發急毒性致死的可能性較低，我們所要考慮的是長期食用三聚氰胺會對人體造成怎樣的傷害。

(二)慢毒性

研究指出長期食入三聚氰胺可能造成生殖器官損害、膀胱或腎結石、膀胱癌等疾病 (如圖三)。其主要的原因是因為三聚氰胺若遇強酸會產生水解，氨基逐步被羥基取代，生成三聚氰酸二酰胺，再進一步水解生成三聚氰酸，而三聚氰酸會與三聚氰胺形成結晶沉積，從而造成腎結石^⑥，最後這些結晶可能造成腎衰竭而導致死亡。現實生活的案例有2007年美國寵物食品污染事件和2008年中國毒奶粉等事件。

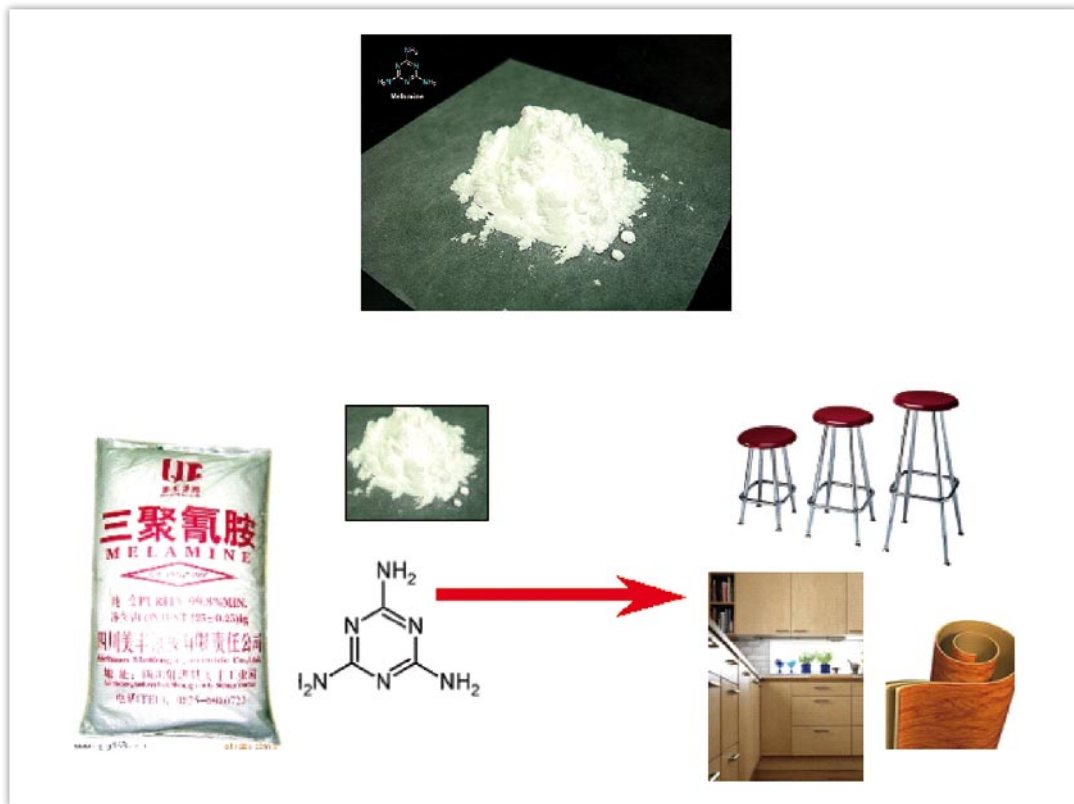
就致癌性而言，在1983年美國的

註③：Merck Index, 12th Edition, 5853.

註④：三聚氰胺MSDS，參見<http://cheman.chemnet.com/>

註⑤：Julius B. "Cohen Practical Organic Chemistry" 1910.

註⑥：於下頁。



圖二 三聚氰胺結構及美耐皿的塑料產品圖示

資料來源：<http://tw.myblog.yahoo.com/clarinase-1/article?mid=3616&prev=3673&next=3559>

一份三聚氰胺的動物實驗研究報告中指出，每天被餵食263mg的三聚氰胺的49隻雄鼠，在20週後，約16.7%的雄鼠身上會產生癌細胞；而經過103週（約2年），49隻雄鼠全部都帶有癌細胞。透過研究結果可以得知，長期大量服用三聚氰胺會對大鼠的膀胱、尿道和腎臟產生致癌效果，因此不排除會對人體致癌的可能性^⑦。

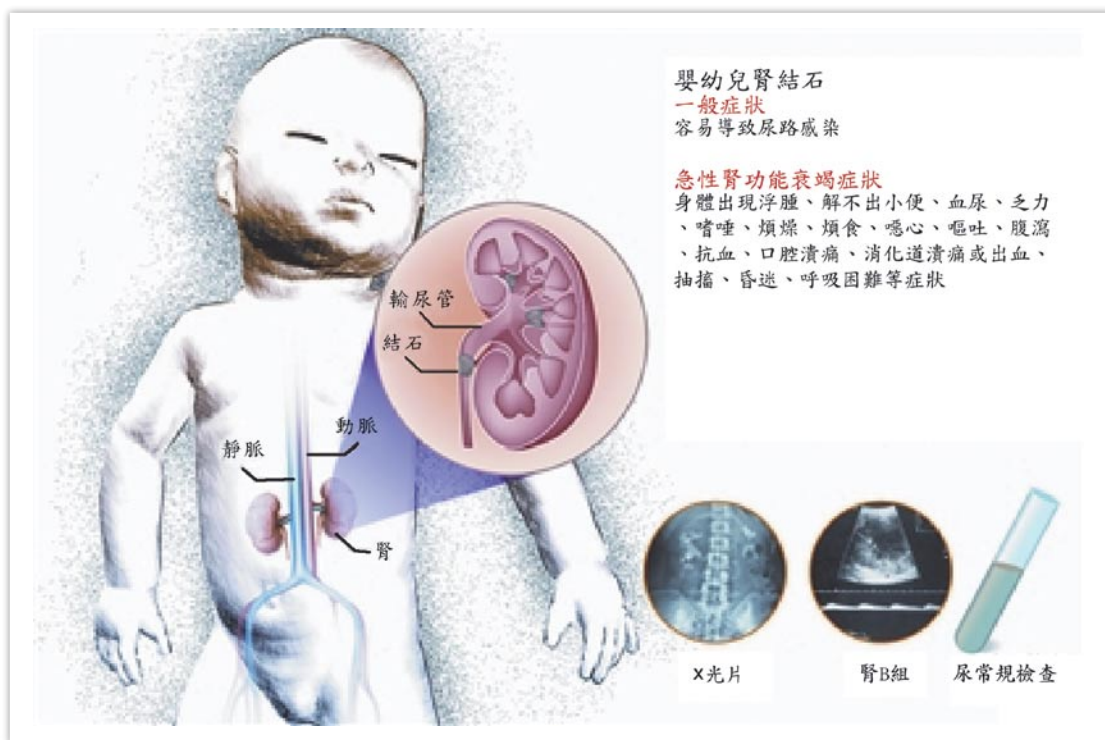
(三)各國食品中法定殘留標準

食品中三聚氰胺殘留量多少是安全的呢？以下將就中國、香港、紐西蘭、美國以及我國等食品中的法定殘留標準來作說明：

1. 中國：中國衛生部等部門公告，嬰兒奶粉中三聚氰胺的限量值1.0ppm，液態奶（包括原料乳）、奶粉、其他配方乳粉中三聚氰胺的限量值為2.5ppm，其

註⑥：Dobson RL, Motlagh S, Quijano M, Cambron RT, Baker TR, Pullen AM, Regg BT, Bigalow-Kern AS, Vennard T, Fix A, Reimschuessel R, Overmann G, Shan Y, Daston GP., (2008), Identification and Characterization of Toxicity of Contaminants in Pet Food Leading to an Outbreak of Renal Toxicity in Cats and Dogs., Toxicol Sci., 2008.

註⑦：U.S. Department of Health and Human Services: NTP Technical Report, TR 245, 1983.



圖三 三聚氰胺造成腎結石示意圖

資料來源：<http://baobao.sohu.com/20080913/n259541826.shtml>

他餅乾等含乳食品的三聚氰胺限量值則為2.5ppm（如圖四）。

2.香港：香港政府立法規定：嬰幼兒及孕婦食品，每公斤不能含有超過1.0mg（1.0ppm）的三聚氰胺，食物每公斤不能超過2.5mg（2.5ppm）^⑧。

3.紐西蘭：紐西蘭食品安全局則參考歐盟每日容許攝取量標準（每公斤體重每日0.5mg）決定，以一般食物5.0ppm、嬰兒食品1.0ppm為食品殘留三聚氰胺的暫定檢驗判定標準，而這個標準是會隨時變

動的^⑨。

4.美國：美國食品及藥物管理局（FDA）並未對食物中三聚氰胺的含量訂定最低的標準，但美國衛生部門在97年10月3日明白指出三聚氰胺是不應存在於食物中的物質，禁止食品中含有這種成分^⑩。

5.我國：2008年9月衛生署長葉金川正式公告：食品殘留三聚氰胺的檢驗判定標準，由2.5ppm更正為不得驗出三聚氰胺^⑪。

註⑧：2008年食物內有害物質（修訂）規例，香港特別行政區政府食物環境衛生署，2008年9月23日。

註⑨：紐西蘭食品安全局公告，參見<http://www.nzfsa.govt.nz/>

註⑩：US FDA公告，參見<http://www.usda.gov/>

註⑪：行政院衛生署網站公告，參見<http://www.doh.gov.tw/>



至於媒體報導美國的食品中三聚氰胺的限量值是2.5ppm，其實那是美國食品藥物管理局（FDA）於2007年5月25日所公布的一份風險評估報告¹²。報告中指出對於人類而言，三聚氰胺的每日可容忍

量是2.5ppm，亦指在這個濃度下，人體長期飲用不會造成傷害¹⁵。但這個實驗的前提是食物中有「外加」污染2.5ppm的三聚氰胺，不會引起健康問題，而不是允許食品添加三聚氰胺。

三聚氰胺標準檢驗方法

一、檢測儀器及參考方法檢測簡介

我國目前因衛生署並未公告標準檢測方法，國內各檢驗機構之檢測方法主要參照美國食品及藥物管理局（FDA）公告之方法施行¹⁴。檢測方法中規範可檢測三聚氰胺的儀器包含液相層析串聯質譜儀、液相層析儀及氣相層析質譜儀等三種儀器，以下將個別依儀器性能及前處理方法制定檢測程序，分述如下。

(一)液相層析串聯質譜儀

係使用高效能液相層析串聯質譜儀 (LC/MS/MS) (如圖五) 實施檢測，可檢測含量低於0.05ppm，此儀器定性及定量能力強，主要是串連質譜儀可同時實施母離子掃描及子離子掃描，此方式可增加對三聚氰胺辨識度，避免誤判，由於此型儀器價格較昂貴，擁有此型儀器單位較少，而國軍目前僅防研中心具有1台。

(二)液相層析儀

係使用高效能液相層析儀（HPLC）（如圖六）實施檢測，可測出三聚氰胺含量至2.5ppm，其定性及定量能力較差，容易因食品雜質產生訊

註⑫：US FDA網站資料，參見<http://www.cfsan.fda.gov/~dms/melamra.html>

註⑬：DA 對三聚氰胺安全/風險評估，參見<http://www.cfsan.fda.gov/>

註⑭：FFDA Laboratory Information Bulletin No.4396, May 2007.



號干擾，而造成結果誤差；但由於此型儀器價格較便宜，目前國內食品工業研究所及各檢測單位大部分均使用此型儀器。

(三)氣相層析質譜儀

係使用氣相層析質譜儀（GC/MS）（如圖七）實施檢測，可檢測三聚氰胺含量至0.5ppm，此方法須較繁複之前處理程序及檢測技術，檢測能力較液相層析串聯質譜儀差，以致較少應用於三聚氰胺檢測。

二、檢測能力比較

在FDA文件中指出，目前液相層析串聯質譜儀的最低偵測極限（lower limit of detection, LOD）可以低到10ppb，但那是最佳數值，一般情況下LOD約在50~100ppb之間¹⁵。目前建立的三聚氰胺標準檢驗方法所測得之最低偵測極限為5ppb（0.005ppm），其檢測能力與國際同步。

三、本校防研中心三聚氰胺標準檢驗方法

(一)標準檢驗法概述

遵循美國FDA的方法，完成標準檢測程序（SOP），主要方法概分為四大項，分別為樣品前處理、樣品淨化萃取、上機檢驗、數據處理等。其方法概述如下：

首先將樣品經過研磨均質，以三氯乙酸將樣品中之三聚氰胺溶出，再以固相萃取技術將樣品濃縮純化後，進入液相層析串聯質譜儀，在荷質比（m/z）127及68進行三聚氰胺定

性及定量檢測，所需儀器及藥品如表一及表二。

(二)樣品前處理方法

當收到樣品時，首先對樣品實施登錄，並區分為固態食品及液態食品，再對樣品實施均質、加藥混合、超音波振盪、離心分離、萃取淨化等前處理步驟，其簡



圖五 高效能液相層析串聯質譜儀

資料來源：陸軍化學兵學校核生化防護研究中心



圖六 高效能液相層析質譜儀

資料來源：陸軍化學兵學校核生化防護研究中心

註¹⁵：NOW今日新聞網，參見<http://www.nownews.com/>



圖七 氣相層析質譜儀

資料來源：陸軍化學兵學校核生化防護研究中心

單的流程示意圖（如圖八～圖十二），其詳細方法說明如後：

1. 樣品前處理

(1) 秤取100g樣品，置於均質樣品瓶中。

(2) 將樣品瓶裝置於均質器上，以間斷研磨方式，將樣品研磨均勻。

(3) 精秤均勻樣品5.0g至50mL離心管中，加入1%三氯乙酸溶液25mL，以離心管振盪器，振盪混合2分鐘，再以超音波

振盪器，振盪10分鐘。

(4) 將完全混合之樣品置入離心機，以5500rpm之轉速進行離心10分鐘。

(5) 取澄清液10mL進行固相萃取。

2. 固相萃取流程

(1) 架設20孔固相萃取裝置，將20個位置編號，於1～5號位置放置5支萃接管柱。固相萃取裝置下方20個位置，分別架設10mL玻璃試管。

(2) 平衡活化

A取4mL甲醇置入萃接管柱中，開啟抽氣機，將甲醇抽至下方玻璃試管後關閉抽氣機（抽氣速率控制在1滴／秒）。

B再取4mL去離子水置入萃接管柱中，開啟抽氣機，將去離子水抽至下方玻璃試管後關閉抽氣機（抽氣速率控制在1滴／秒）。

C將萃接管柱換至6～10號位置。

(3) 進樣

A取離心後之樣品澄清液10mL置入萃接管柱中，開啟抽氣機，將去離子水抽

表一 檢測三聚氰胺所需儀器表

項次	儀器名稱	稱
1	Waters液相層析串聯質譜儀 (UPLC/MS/MS)	
2	均質器	
3	離心管振盪器	
4	超音波振盪器	
5	分析天平：靈敏度至10 mg	
6	離心機：轉速可至5500 rpm	
7	50 mL離心管	
8	10 mL玻璃試管	
9	抽氣機	
10	Oasis MCX 20孔固相萃取裝置	
11	萃接管柱：Oasis MCX 6 c.c 150 mg或500 mg	

資料來源：作者自行繪製



表二 檢測三聚氰胺所需藥品表

項次	藥 品 名 稱	配 置 方 法
1	甲醇 (LC等級)	
2	2%甲酸溶液 (分析試藥級)	取2mL 甲酸 (分析試藥級) 至100mL 定量瓶中，以去離子水定量至刻度。
3	氨水—— 氟甲烷沖提液 (5:95)	取5mL 氨水 (分析試藥級) 至100mL 定量瓶中，以氟甲烷 (LC/MS等級) 定量至刻度
4	1%三氯乙酸溶液	取5g 三氯乙酸 (分析試藥級) 至500mL 定量瓶中，以去離子水定量至刻度。
5	三聚氰胺標準品 (分析試藥級以上)	
6	20%甲醇溶液	取200mL 甲醇 (LC級) 至1L 定量瓶中，以去離子水定量至刻度

資料來源：作者自行繪製

至下方玻璃試管後關閉抽氣機 (抽氣速率控制在1滴/秒)。

B將萃取管柱換至11~15號位置。

(4)清洗雜質

A取4mL 甲酸溶液 (2%) 置入萃取管柱中，開啟抽氣機，將甲醇抽至下方玻璃試管後關閉抽氣機 (抽氣速率控制在1滴/秒)。

B再取4mL 甲醇置入萃取管柱中，開啟抽氣機，將去離子水抽至下方玻璃試管後關閉抽氣機 (抽氣速率控制在1滴/秒)。

C將萃取管柱換至16~20號位置。

(5)沖提

A取4mL 氨水—— 氟甲烷沖提液置入萃取管柱中，開啟抽氣機將甲醇抽至下方玻璃試管後關閉抽氣機 (抽氣速率控制在1滴/秒)。

B取約1.5mL 沖提液置入2mL 樣品瓶，上機分析。

C上機分析

樣品前處理淨化完成後，便可上機

分析，所採用的分析儀器為偵測極限較低的液相層析串聯質譜儀，其設定條件說明如下：

1.液相層析串聯質譜儀設定條件

(1)管柱 (column) : Waters UPLC BEH HILIC 2.1*100mm。

(2)離子化模式 (Ionization mode) : ESI+。

(3)毛細管電壓 (Capillary voltage) : 3.2kV。

(4)去溶劑氣體流量 (Desolvation gas) : 600L/hr。

(5)氣體流量 (Cone gas) : 50L/hr。

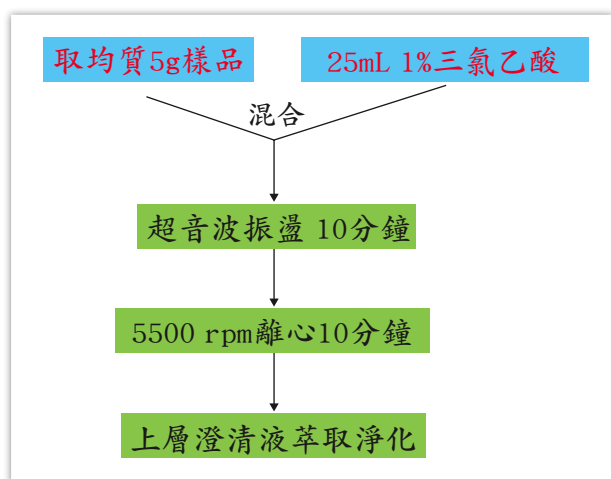
(6)離子溫度 (Source temp) : 120℃。

(7)去溶劑溫度 (Desolvation temp) : 350℃。

(8)分析模式 (Acquisition) : Multiple Reaction Monitoring (MRM)。

(9)碰撞氣體壓力 (Collision gas) : 3.5*10⁻³mBar。

為求精準定量，必須配置標準檢量



圖八 樣品前處理示意圖

資料來源：作者自製



圖九 樣品均質

資料來源：作者自製

濃度為1ppm。

(3)分別取1ppm三聚氰胺標準液0.01mL、0.025mL、0.05mL、0.10mL、0.25mL、0.50mL至100mL定量瓶，以20%甲醇溶液定量至刻度，濃度分別為10b、25b、50b、100b、250b、500b。

3.品質管制

在品質管制的部分，參考美國及國內方法，必須製作空白樣品及樣品作三聚氰胺添加，除樣品添加外，品管手法再增加添加重複以精準計算樣品回收率及定量，其品管配置說明如下：

(1)試劑空白：取一離心管，隨著樣



圖十 加藥混合

資料來源：作者自製

線及品管樣品，其檢量線相關係數須大於0.995以上，品管樣品回收率為70%，其配置說明如下：

2.檢量線配製

(1)取0.1g三聚氰胺標準品至100mL定量瓶，以20%甲醇溶液定量至刻度，濃度為1000ppm。

(2)取1000ppm三聚氰胺標準液1mL至1L定量瓶，以20%甲醇溶液定量至刻度，

品進行前處理及分析。

(2)樣品添加：取10ppm之三聚氰胺標準品100 μ L，於「加藥混合」程序時，加入樣品中，隨著樣品進行前處理及分析。

(3)添加重複：多作一瓶「樣品添加」樣品，隨著樣品進行前處理及分析，於數據計算時，兩瓶「樣品添加」進行重複品管。



圖十一 離心分離



圖十二 萃取淨化

資料來源：陸軍化學兵學校核生化防護研究中心前處理現場照片

(三)實例說明

目前防研中心已針對三聚氰胺檢測成立任務編組，由陳連松少校負責檢驗專案任務執行，自9月29日起開始抽檢陸軍化學兵學校、21砲指部、33化學兵群等部隊庫存野戰口糧4批次12項樣品及副食供應站含奶製品5項、國軍福利站含奶製品5項，共計22項樣品。檢驗結果副食供應站及福利站商品皆合格^⑯。

三聚氰胺造成病例及處置方法

一、食入造成腎結石

成人及嬰幼兒食入三聚氰胺食物可能造成腎結石，其具體症狀於成人而言，最明顯的是腎絞痛或是腰悶痛，也可能伴隨著血尿或泌尿系統疼痛等症狀；對於嬰幼兒而言，會語言的孩童會訴說腰或肚子疼

痛，不會語言的小孩行為會表現出哭鬧，臉色發白、出冷汗等行為，其生理症狀可能出現排尿不暢，排尿困難，甚至血尿等症狀，若有以上症狀，就有可能是有腎結石^⑰。

二、腎結石高危險群

最大風險者是長期食用中國大陸乳製品的人；其次為工作環境溫度較高、排汗量多且少飲水者，國軍弟兄便屬此一高危險群，平時最好的預防方法便是從事訓練時，正確且適量的飲水，並且適時的排尿^⑱。

三、腎結石診斷方式

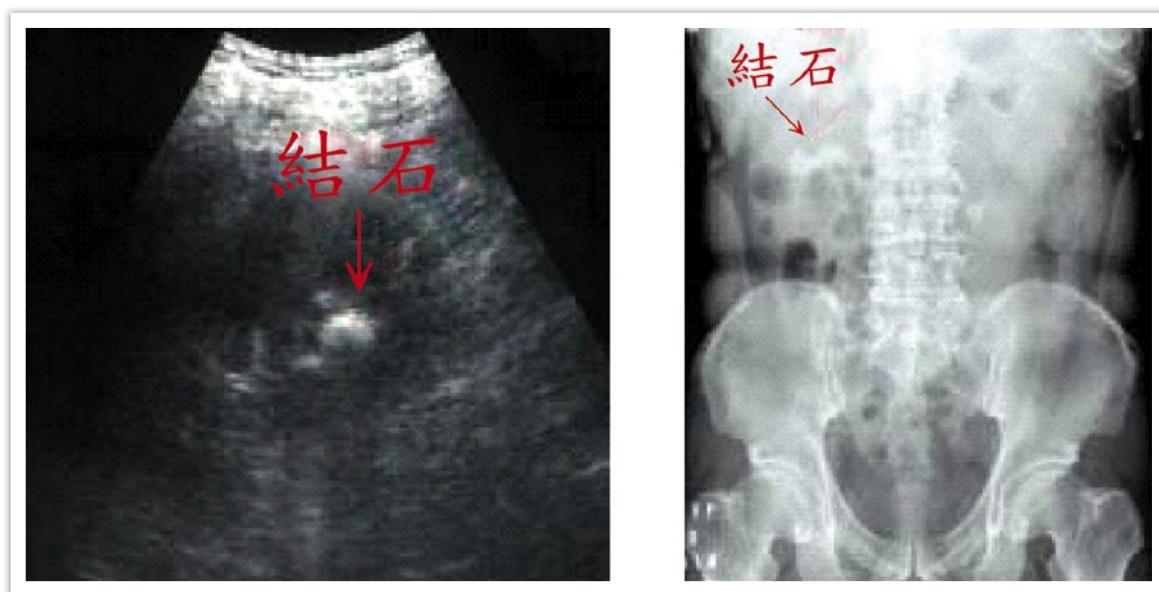
若不幸出現上述腎結石的症狀，應立即至具X光機或超音波檢查的醫院或是國軍醫院檢查，掛號可掛家庭醫學科、一般內科、腎臟科或泌尿科、小兒科等門診，

註⑯：陸軍化學兵學校核生化防護研究中心，「國軍副食供應站食品三聚氰胺檢驗報告」。

註⑰：Prevention of recurrent nephrolithiasis, Goldfarb DS, Coe FL, Am Fam Physician. 1999 Nov 15;608.:2269-76.

註⑱：啟新健康世界雜誌，參見<http://www.ch.com.tw/>

註⑲：〈預防和治療腎結石的飲食之道〉《馬偕院訊》，第1卷第200期，1996年，頁20。



圖十三 腎臟超音波及X光攝影檢查圖

資料來源：<http://www.tzuchi.com.tw/file/divintro/urine/urine2.htm>

並要求腎臟超音波及X光檢查，確認有無泌尿道結石、尿路結石（如圖十三）。

四、腎結石治療方式

腎結石治療方式須由專業醫師依據病人症狀、結石的大小、位置、腎水腫的嚴重程度，來決定病人治療方式^⑩。常見的腎結石治療方式，有自行排出、手術取出及震波碎石等。一般而言，若結石在0.5X0.5cm以下，可藉由大量的尿液將結石沖出體外自行排出；手術取出，則是藉由手術將結石由患處取出；震波碎石則是使用震波碎石機將結石擊碎並沖出體外。

五、腎結石預防辦法

三聚氰胺雖為低毒性化學毒物，但其對人體會造成結石之危害，而目前並沒有解毒特效藥劑，專家們建議，改善方法是大量喝水，每天至少飲水2,000c.c.以上且適當排尿，適當限制含鈣高的食物，不要吃含草酸鹽過多或來路不明之食物，選擇已完成食品檢驗合格之食品，若有身體不

適或有上述結石症狀者，應立即就醫。

結 論

本研究參考美國FDA標準檢驗方法，使用偵測能力較強的液相層析串聯質譜儀，完成國軍現行三聚氰胺標準檢驗方法。本儀器偵測極限可達0.005ppm（5ppb），檢驗技術達國際檢驗水準，每日可執行檢驗能量為16個樣品，檢驗技術能力及能量皆可有效支援國軍單位。液相層析串聯質譜儀，其精密度、穩定性、準確度及質量範圍，皆比國軍現有之各項檢驗儀器來得優異，面對可能發生各項化學緊急事故，皆可有效支援檢驗分析，提供各項防護、清除及後續處理等建議。

收件：97年12月12日

修正：97年12月16日

接受：97年12月17日