



三聚氰胺知多少

三聚氰胺是用途廣泛的特用化學品，正常的使用，提供方便舒適的生活；不法、不道德的添加，爆發了震驚中外的毒奶事件。

■張恩銓 黃福永 葉茂榮

正當秋颶輪番襲台之際，中國大陸進口的乳製品，也讓台灣陷入一個毒奶事件的風暴當中。什麼是毒奶事件的元兇呢？它就是目前最夯的三聚氰胺（melamine）。本文為大家報導一些三聚氰胺的家譜與故事。

卿本佳人 奈何變賊

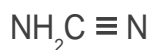
早期農民使用氰胺化鈣（calcium cyanamide）當作氮肥，因為它在土壤中遇水先水解生成氰胺，進一步水解生成尿素，再繼續水解則放出氨，氨

易溶於水且含氮量高，因而農民常用它做為氮肥。氰胺的三聚合體就是您不可不知的三聚氰胺。

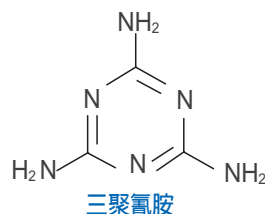
三聚氰胺是一種有機含氮雜環化合物，學名是2,4,6-三胺基-1,3,5-三氮胍或胺基三聚氰酸，簡稱為蜜胺。三聚氰胺微溶於水（攝氏20度，0.32%），像氰胺一樣，三聚氰胺含有66%的氮，製成三聚氰胺-甲醛樹脂後，一旦燃燒有釋放氮而阻止燃燒的功能。哺乳類動物會把賽諾嗎嗪（cyromazine）代謝成三聚氰胺，賽諾



氰胺化鈣



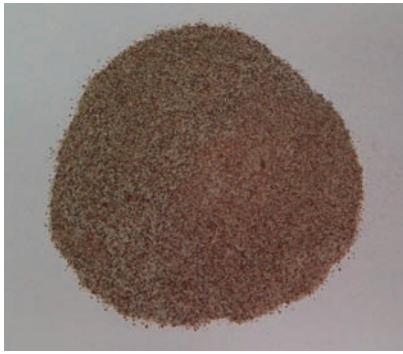
氰胺



三聚氰胺

嗎嗪是一種殺蟲劑，在植物中也會轉化成三聚氰胺。這也是一些蔬菜發現含有三聚氰胺的原因。

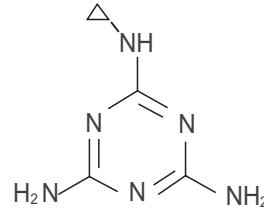
從今年8月中中國大陸驚爆三鹿奶粉造成眾多兒童中毒事件開始，毒奶事件震驚中外。在台灣經衛生署及相



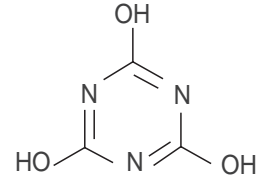
三聚氰胺是一種白色結晶粉末，沒有什麼味道，若摻雜在三合一咖啡、奶粉及蛋糕中，很難由外觀分辨出來。

$\text{HOC} \equiv \text{N}$

氰酸



賽諾嗎嗪



三聚氰酸

關單位嚴查之後，赫然陸續發現市面上的奶粉、奶精、三合一咖啡、麵包、起司、飼料等都受到三聚氰胺的污染，讓民眾相當恐慌，不知什麼是有毒食品，哪些才是安全食品。消費市場因而受到極大的衝擊，紛紛要求政府拿出對策，讓民眾吃得安心，重回安全活絡的消費市場。

三聚氰胺原是造福民生的特用化學品，為何一夕之間變成毒奶事件的元兇？一切要怪不肖商人，一味追求利潤，枉顧民眾的安危，竟把三聚氰胺或尿素非法添加在乳製品中，企圖瞞天（定氮測驗法）過海，假象地提高蛋白質成分，做了聰明反被聰明誤的勾當，造成傷天害理的驚世大事件。

合成及用途

三聚氰胺最初是由Liebig於1834年合成出來的。初期的生產過程是先把氰胺化鈣轉化成二氰二胺（dicyandiamide），之後再以超過其熔點的溫度加熱，便可合成出三聚氰胺。現今工業上是以尿素為原料來合成三聚氰

胺，這也是一些不法商人添加尿素，進而轉換成三聚氰胺的原因。

三聚氰胺是重要的特用化學品，若與甲醛進行聚合反應，則生成三聚氰胺甲醛樹脂，可做為熱固性樹脂的原料，廣泛使用於模製品、塗料、電氣零件、接著劑、纖維、木材或紙的防水加工。三聚氰胺樹脂無色透明，容易著色，質硬且具不燃性，有良好的耐水性、耐熱性、耐磨性、抗藥品性等，廣用於食器（美耐皿）、化妝板（美耐板）、與耐熱、耐火設備等日用品上，使我們生活更舒適，更多采多姿。三聚氰胺也是黃色150（yellow 150）染料的主要成分之一，是塑膠的著色劑。此外，三聚氰胺也用來當做肥料。

在非洲錐蟲病的治療上，含砷的三聚氰胺衍生物也具有潛在的重要性。早在1958年有一篇專利報導，三聚氰胺曾被用來當做牛的非蛋白質氮的來源。在1978年有研究指出，三聚氰胺可能不是一種可被反芻動物接受的非蛋白質氮的來源，因為比起其他來源，如棉花子粉（cottonseed meal）

三聚氰胺原是造福民生的特用化學品，為何一夕之間變成毒奶事件的元兇？一切要怪不肖商人利欲薰心，竟把三聚氰胺非法添加在乳製品中，假象地提高蛋白質成分，造成傷天害理的驚世大事件。



以三聚氰胺為原料可製成美觀的美耐皿餐具

與尿素之類的非蛋白質氮，三聚氰胺在牛體內的水解速率非常緩慢且較不完整。

由凱氏 (Kjeldahl) 定氮法或杜馬氏 (Dumas) 定氮法測得的氮含量轉換成蛋白質含量的檢測方式，因添加三聚氰胺可以誤導測試結果，使其誤認為富含氮的蛋白質，不道德商人便以三聚氰胺當作食品添加劑，企圖瞞天過海，獲取不法利潤。

蜜胺何辜 懷璧其罪

檢測乳製品或飼料中的蛋白質含量，通常假定蛋白質是含氮量的唯一來源，使用凱氏定氮法或元素分析

法，再把氮含量的檢測值乘上 6.25（也就是 1g 的蛋白質含有 0.16g 的氮），就是蛋白質的含量。三聚氰胺的最大特點是含氮量很高（66%），由於胺基酸的平均分子量是 110，而三聚氰胺的分子量是 126，因此加入 1% 的三聚氰胺約相當於增加 5% 的蛋白質。

由於三聚氰胺的生產簡單且成本不高，對造假者有極大

的誘因，在植物蛋白粉和飼料中使蛋白質增加 1 個百分點，使用三聚氰胺的量只有真實蛋白質原料的 1 / 5。為了「增加」產品的表觀蛋白質含量，以降低成本，獲取不法利益，不肖業者便添加三聚氰胺於食品原料中。三聚氰胺是一種白色結晶粉末，沒有什麼味道，摻雜後不易發現，也就成了摻假、造假者心存僥倖的原因。

毒性

急性毒性 以老鼠為研究對象指出，三聚氰胺口服的 LD_{50} 是 $>300\text{mg/Kg}$ ，這表示使 50% 的老鼠死

亡的口服量是每 Kg 體重吃 300mg 以上。也發現當它被吸入或接觸到皮膚、眼睛時具有刺激性。報告指出以兔子為研究對象時，其真皮 (dermal) 的 LD_{50} 是 1000mg/Kg 。在 1945 年的研究中，大劑量的三聚氰胺以口服方式投於老鼠、兔子與狗，看不出有明顯的中毒現象。

三聚氰胺 - 三聚氰酸鹽 (melamine-cyanurate) 是一種介於三聚氰胺與三聚氰酸間的鹽類，常用於滅火設備，蘇聯的研究員在 1980 年的研究中指出，三聚氰胺 - 三聚氰酸鹽比單獨的三聚氰胺或三聚氰酸更具毒性。對於大鼠與小鼠的研究也指出，若直接投於胃中，則三聚氰胺 - 三聚氰酸鹽的 LD_{50} 是 4.1g/Kg ，若經由吸入則是 3.5g/Kg 。這結果與三聚氰胺投於胃中的 6.0g/Kg 及經由吸入的 4.3g/Kg ，和三聚氰酸投於胃中的 7.7g/Kg 及經由吸入的 3.4g/Kg 相比，其毒性確實較大。



以三聚氰胺為原料製成的美耐皿茶杯

由定氮法測得的氮含量轉換成蛋白質含量的檢測方式，因添加三聚氰胺可以誤導測試結果，使其誤認為富含蛋白質，不道德商人便以三聚氰胺當作食品添加劑，企圖瞞天過海。



含三聚氰胺的實驗桌



在美國受三聚氰胺污染的寵物食品被要求下架後，對因為食用污染的寵物食品而中毒死亡的貓進行研究，發現三聚氰胺與三聚氰酸的結晶是導致貓急性腎衰竭而死亡的原因。

另根據美國食品藥物管理局報告指出，對老鼠連續投以三聚氰胺或其衍生物的實驗，發現看不出有害作用的劑量（no-observed-adverse-effect-levels, NOAELs）是63mg/kg bw/day，期間是13周。美國食品藥物管理局進一步指出，若把這數據以更保險的方式應用於人體上，即把這劑量減少100倍，則所得短期（13周）看不出有害作用的劑量是0.63mg/kg bw/day。這裡kg bw是指體重的公斤數。

因此，以體重60公斤的成年人為例，每天攝取37.8mg（0.63mg × 60 = 37.8mg）的三聚氰胺或其衍生物，在

短期內也許看不出身體有問題。換算為食用含2.5ppm三聚氰胺（每公克奶粉含0.0025mg）的奶粉，一位60公斤的成年人，每天攝取15.12公斤的受污染奶粉，短期內也許看不出有問題。

但這研究結果是以老鼠為研究對象而不是人，加以發現不同的實驗對象會顯現出不同的反應，因為人與老鼠不同，即使食用含2.5ppm三聚氰胺的毒奶粉，短期內也許看不出有問題，但長期就不得而知了。即使由動物實驗結果推算2.5ppm的含量似乎短期內不會有問題（根據動物實驗結果來預測），但民眾仍有權利要求政府為我們的健康把關，提供完全無污染的食品，讓人民食之安心。

慢性毒性 三聚氰胺的攝取可能會導致生殖功能的損害（reproductive damage）、造成膀胱或腎的結石，進而

可能導致膀胱癌。一份在1953年的報告指出，給狗餵食3%的三聚氰胺長達1年後，在牠的尿液中發現4種變化：尿液的比重降低，多尿，有三聚氰胺的尿結晶，有尿蛋白與血尿。密西根大學教授 Wilson Rumbeiha曾指出，三聚氰胺-三聚氰酸鹽的結晶不易溶解，甚至難以從身體排泄出去，因此有造成潛在性慢性中毒的可能。

多喝水可以微溶結石

目前普遍認為三聚氰胺毒性較輕微，基本上沒有腎毒性，但是在加工過程中常常使得三聚氰胺混有三聚氰酸，兩者會緊密結合形成不溶於水的網格結構。攝入人體後由於胃酸的作用，三聚氰胺和三聚氰酸相互解離，並分別藉由小腸吸收進入血液循環系統，最終進入腎臟。在腎細胞中兩者

以老鼠為研究對象所得到的數據，以更保險的方式應用於人體上，則所得短期看不出有害作用的劑量是0.63mg/kg bw/day。因此，以體重60公斤的成年人為例，每天攝取37.8mg的三聚氰胺或其衍生物，在短期內也許看不出有問題。

由於三聚氰胺結石微溶於水，成年人因經常喝水使得結石不容易形成。

對於三聚氰胺造成的輕度結石，相關單位推荐患者大量喝水的方法，也是基於這個原理。

再次結合沉積進而形成腎結石，堵塞腎小管，最終造成腎衰竭。

由於三聚氰胺結石微溶於水，成年人因經常喝水使得結石不容易形成。但哺乳期的嬰兒因喝水很少，且其腎臟比成年人的小，而容易形成結石，這就是為什麼中國嬰幼兒奶粉污染事件沒有成年人生病的原因。中國衛生部對於今年中國嬰幼兒奶粉污染事件指導治療方案中，對於三聚氰胺造成的輕度結石，推荐患者大量喝水的方法，也是基於這個原理。

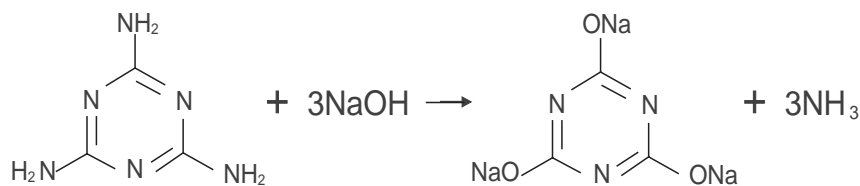
造成腎結石的證據

對因為食用被三聚氰胺污染的飼料而導致死亡的貓，進行解剖發現其腎臟有結晶晶體。針對不同貓的腎臟中的結晶晶體所做的紅外線光譜分析，發現其紅外線光譜都是一樣的。

爲了證明晶體與三聚氰胺有關，測定了人工合成的三聚氰胺與其衍生物三聚氰酸結晶的紅外線光譜。發現人工合成的三聚氰胺與其衍生物三聚氰酸的晶體的紅外線光譜。與取自貓腎臟中的晶體的紅外線光譜有相同的吸收特性。這結果證明三聚氰胺—三聚氰酸的結晶晶體是造成腎結石的原因。

奶粉中三聚氰胺的快速檢驗法

就理論上而言，依據三聚氰胺在攝氏 20 度下對水極低的溶解度 (0.32%)，可以先用熱開水沖泡奶粉並充分攪拌至不見固體後，放入冰箱靜



三聚氰胺的鹼性水解反應式

置，待牛奶冷卻後，再用深黑色紗布過濾。如果看到白色晶體則再用冷清水清洗，洗後若還有白色晶體且晶體會沉入水底，這奶粉就可能含有三聚氰胺。

進一步的確認則可利用三聚氰胺在鹼中水解會釋放出氨氣的特性，把片鹼（氫氧化鈉）溶液加入玻璃試管中，再加入少量上述晶體，經加熱後若聞到氨氣的刺鼻味，或用其他試紙檢驗呈陽性反應，則可確定含有三聚氰胺。

定量檢測

然而，就實際上的快速檢驗法而言，以含量 2.5ppm 三聚氰胺（每公克奶粉含 0.0025mg）的奶粉爲例，每 1,000 公斤的奶粉僅含 2.5 公克的三聚氰胺，如果以一杯平常喝的沖泡牛奶（約 400 c.c.）爲實驗樣品，是難以看到白色三聚氰胺晶體的。

三聚氰胺可用高效能液相層析儀（HPLC）、氣相層析質譜儀（GC-MS）、串聯式液相層析質譜儀（LC-MS/MS）等精密儀器定量檢測。萃取時只需取 5 公克的樣品，置入 50mL 的聚丙烯（polypropylene）離心管中，加入 24mL 的乙腈：水（acetonitrile：

water）溶液（50：50，v：v）與 1mL 1N 的鹽酸水溶液，再經由震盪、離心、過濾、定量等嚴謹費時的萃取與純化程序後，進行儀器分析。

一般而言，HPLC 可檢測的極限約爲 2.5 ppm，一個樣品所需的分析時間大約是 10 分鐘，優點在於分析時間短，但靈敏度較差。GC-MS 則可偵測到 0.01 ppm 左右，靈敏度較高，但分析時間約需 15 分鐘，雖可同時鑑定分子特徵，但須經衍生化處理，成本較高。目前最適宜用來分析三聚氰胺的檢測儀器是 LC-MS/MS，除了分析一個樣品約需 10 分鐘以內的特性外，靈敏度可達 0.005 ppm，且可同時鑑定分子特徵，避免誤判。

目前美國食品藥物管理局也推荐使用 LC-MS/MS 做爲三聚氰胺的檢測儀器，惟因 LC-MS/MS 價格昂貴，實驗室設置成本相當高，目前國內配置 LC-MS/MS 的實驗室數量較少。不論使用何種方式及儀器進行分析，都須經過審慎的數據查核及嚴格的品保品管程序，才能提供嚴謹的分析數據。□

張恩銓 黃福永 葉茂榮
成功大學化學系