

九十九年乳品中三聚氰胺檢驗之能力試驗

江爾蓁 李婉嬪 李明鑫 陳惠芳

風險管理組

摘要

99年舉辦實驗室對於食品中三聚氰胺之檢驗能力試驗，測試樣品係以乳品為基質，參與測試之實驗室有18家，包括2縣市衛生局及16家民間實驗室。

測試結果以Robust-Z值為判定標準， $|Z|$ 值 ≤ 2 為滿意， $2 < |Z| < 3$ 為應注意， $|Z| \geq 3$ 為不滿意。評列為「滿意」有14家，佔77.8%，「應注意」有1家，佔5.5%，「不滿意」有3家實驗室，佔16.7%。對於少數評列為「不滿意」之實驗室，除了請實驗室提供矯正報告外，並以盲樣檢體進行複測。透過本次能力試驗，不僅了解絕大多數實驗室對三聚氰胺之檢驗能力表現良好，也提供實驗室間檢驗技術能力比較之機會，可作為實驗室持續改進其品質管理系統之參考。

關鍵詞：能力試驗、乳品、三聚氰胺

前言

三聚氰胺主要用途是和甲醛反應聚合成美耐皿樹脂，常用於製造日用器皿，但不肖業者因三聚氰胺的高含氮量及廉價，添加在奶粉或其他食品原料中，捏造產品中蛋白質含量較高的假象，而引發食品安全的問題⁽¹⁾。

民國96年美國FDA證實寵物飼料遭三聚氰胺污染，造成貓、狗，腎臟病變、死亡，民國97年爆發三聚氰胺非法使用於乳製品，導致以牛乳為主食之嬰兒發生腎結石甚至死亡之重大食品安全事件⁽²⁾，此事件造成國民之恐慌，也突顯三聚氰胺檢驗之重要性。為了解政府機關及民間實驗室等有關乳品中三聚氰胺檢測能力，本局於民國99年舉辦三聚氰胺能力試驗⁽⁴⁻⁵⁾，藉以評估實驗室對於乳品中三聚氰胺的檢驗能力。針對測試結果不滿意之實驗室，除請實驗室自行矯正外，亦協助輔導改善，以提升實驗室之檢驗能力，保障國民食品安全。

材料與方法

一、測試日期及參與之實驗室

能力試驗測試日期為99年6月22日，分別送至參加實驗室，包括2縣市衛生局及16家民間實驗室等18家實驗室進行三聚氰胺檢驗，測試時間為期2週，參與實驗室北區10家、中區1家及南區7家。

二、試驗特性及設計

- (一)本試驗以乳品為基質，實驗室收到3瓶不同濃度(低、中及高濃度)三聚氰胺之測試樣品I、II及III及1瓶空白樣品。樣品編號以隨機編碼分配，並隨測試樣品附上說明書及紀錄表。
- (二)參與本能力試驗計畫實驗室之安排，以實驗室位處地點為區隔方式，以北、中、南區域交錯方式隨機分配次序，各實驗室均以代碼表示，對外一律保密，且實驗室會個別接到能力試驗總體表現報告。

三、樣品配製及運送

(一)標準溶液之配製

精確稱取三聚氰胺100 mg，置於100 mL 定量瓶中，以50%乙腈溶液溶解並定容，作為1000 µg/mL標準溶液。

(二)空白乳品之配製

取奶粉288 g，置於2000 mL定量瓶中，加入50°C溫水500 mL溶解並混合均勻，再以去離子水定容，作為空白乳品。

(三)樣品之配製

1. 配製下列3種不同濃度之測試樣品：

(1)測試樣品I:

精確量取標準溶液0.1 mL，置於500 mL 定量瓶中，以空白乳品定容，混合均勻，作為低濃度測試樣品，其濃度為0.2 ppm。

(2)測試樣品II:

精確量取標準溶液1.5 mL，置於500 mL 定量瓶中，以空白乳品定容，混合均勻，作為中濃度測試樣品，其濃度為3.0 ppm。

(3)測試樣品III:

精確量取標準溶液3.0 mL，置於500 mL 定量瓶中，以空白乳品定容，混合均勻，作為高濃度測試樣品，其濃度為6.0 ppm。

2. 樣品均一性及穩定性評估：

測試樣品貯存於-18°C，由配製日起，於貯存1天、1週、2週及3週分別進行三重複分析，評估其均一性及穩定性，變異係數(CV%)小於10%為合格標準。

(四)運送

測試樣品以宅急便低溫冷凍運輸方式統一配送至各實驗室。實驗室收到樣品時，應立即貯存於冰箱冷凍。開封後須立即進行測試。

四、測試方法

樣品測試方法參照本局公布之三聚氰胺參考方法檢驗。

五、統計方法與結果

(一)結果之判定

以Robust-Z值進行統計，評估實驗室間之表現。其判定基準為： $|Z|$ 值 ≤ 2 為滿意， $2 < |Z| < 3$ 為應注意， $|Z| \geq 3$ 為不滿意。計算公式為Robust-Z值=(測試值－中位數)/常態化四分位全距。

(二)名詞解釋及計算公式

1. 中位數(Median)：參加實驗室之測試結果排序後，取其位於1/2處之值
2. 低四分位數(Q1)：參加實驗室之測試結果排序後，取其位於1/4處之值
3. 高四分位數(Q3)：參加實驗室之測試結果排序後，取其位於3/4處之值
4. 四分位全距(IQR)： $Q3 - Q1$
5. 常態化四分位全距(nIQR)： $(Q3 - Q1) \times 0.7413$
6. 變異係數(CV%)：(標準差/平均值) $\times 100$

(三)直方圖

以測試實驗室之代碼為橫軸、Z值為縱軸，依Z值大小次序作圖，藉以比較參加測試實驗室間的表現。

(四)Youden圖

製作方式為將成對之測試樣品結果，以其中一個樣品之測試結果為縱軸，同一實驗室之另一個樣品之測試結果為橫軸得到一個點，再將所有實驗室之結果標示於圖上，以95%信賴區間下繪製橢圓圖形，即為Youden圖，位於橢圓圖形外之實驗室，其可能存在系統性或隨機性誤差。

結果與討論

本次辦理乳品中三聚氰胺檢驗分析能力試驗，共有18個實驗室參加，本試驗以乳品為基

質，每個實驗室收到3瓶不同濃度之測試樣品。

一、樣品均一性及穩定性

樣品配製完畢，進行均一性及穩定性評估，變異係數小於10%為合格標準。

三種濃度樣品貯存1天之三重複分析結果，變異係數皆小於3.33% (表一)，顯示添加之三聚氰胺於乳品基質中均一性良好，而貯存3週後變異係數皆小於6.19%，顯示添加之三聚氰胺於乳品基質中穩定性良好(表一)。

表一、均一性及穩定性測試結果

三聚氰胺(ppm, 貯存/1 天)			
測試樣品 次數	I	II	III
1	0.21	2.93	6.04
2	0.20	2.94	5.83
3	0.21	2.99	6.17
Mean	0.21	2.95	6.01
SD	0.007	0.032	0.172
CV%	3.33	1.08	2.86
三聚氰胺 (ppm, 貯存 1 週)			
1	0.20	2.96	6.15
2	0.20	3.06	6.20
3	0.19	3.04	6.20
三聚氰胺 (ppm, 貯存 2 週)			
1	0.22	2.90	6.42
2	0.21	3.05	6.22
3	0.22	3.11	6.09
三聚氰胺 (ppm, 貯存 3 週)			
1	0.19	2.99	6.29
2	0.20	2.97	5.84
3	0.22	3.06	5.98
Mean	0.21	3.02	6.15
SD	0.013	0.065	0.170
CV%	6.19	2.15	2.76

二、各實驗室測試結果

(一)測試樣品I：18家實驗室測試結果介於0.11-0.40 ppm，Robust-Z值介於 -4.50至10.00，如表二及圖一(A)所示，除實驗室代碼 09 及15外，其餘實驗室皆為滿意結果，滿意之實驗室佔88.9%。

(二)測試樣品 II：18家實驗室測試結果介於 0.62-3.16 ppm，Robust-Z值介於-7.52 至1.24，如表二及圖一(B)所示，除實驗室代碼 15外，其餘實驗室皆為滿意結果，滿意之實驗室佔94.4%。

(三)測試樣品 III：18家實驗室測試結果介於 0.89-7.79 ppm，Robust-Z值介於-5.82至 2.60，如表二及圖一(C)所示，除實驗室代碼02、09、14及15外，其餘實驗室皆為滿意結果，滿意之實驗室佔77.8%。

本次測試結果之總評定結果詳如表三及表四，評列為「滿意」有14家，佔 77.8%，「應注意」有1家，佔5.5%，「不滿意」有3家實驗室，佔16.7%。評列為「不滿意」之實驗室，已請實驗室提供矯正報告，並以盲樣檢體進行複測。測試結果Youden圖(圖二)表示各實驗室不同濃度之三聚氰胺成對測試結果之分布位置，以Youden圖分析，位於橢圓圖形外之實驗室，其可能存在系統性或隨機性誤差。

結 論

民國97年因發生三聚氰胺事件，為了解實驗室對該項目之檢測能力，本局即於當年度舉辦三聚氰胺實驗室間比對試驗，並以遭蓄意添加三聚氰胺之奶粉作為測試樣品，參加實驗室包括政府機關及民間實驗室，共計6家，測試結果未有不滿意之實驗室。99年度本局廣邀各界實驗室參加三聚氰胺檢測能力試驗，以乳品為基質，添加三聚氰胺作為測試樣品，其均一性與穩定性評估結果良好，本次能力試驗參加實驗室18家之測試結果，評列為滿意者佔9成，而針對少數評列為不滿意之實驗室，已請實驗室提供矯正報告後，並以

表二、三聚氰胺樣品測試結果

實驗室	測試樣品-I			測試樣品-II			測試樣品-III		
	ppm	Robust-Z	評定結果	ppm	Robust-Z	評定結果	ppm	Robust-Z	評定結果
D-01	0.19	-0.50	●	2.74	-0.21	●	5.24	-0.51	●
D-02	0.17	-1.50	●	2.28	-1.79	●	1.47	-5.11	○
D-03	0.16	-2.00	●	2.72	-0.28	●	5.90	0.29	●
D-04	0.16	-2.00	●	2.79	-0.03	●	5.57	-0.11	●
D-05	0.20	0.00	●	2.50	-1.03	●	5.00	-0.80	●
D-07	0.21	0.50	●	2.85	0.17	●	5.34	-0.39	●
D-08	0.17	-1.50	●	2.66	-0.48	●	5.32	-0.41	●
D-09	0.11	-4.50	○	2.51	-1.00	●	7.36	2.07	▲
D-11	0.20	0.00	●	3.04	0.83	●	5.93	0.33	●
D-12	0.17	-1.50	●	2.63	-0.59	●	5.02	-0.78	●
D-13	0.21	0.50	●	3.16	1.24	●	6.23	0.70	●
D-14	0.20	0.00	●	3.12	1.10	●	7.79	2.60	▲
D-15	0.40	10.00	○	0.62	-7.52	○	0.89	-5.82	○
D-16	0.23	1.50	●	2.80	0.00	●	4.93	-0.89	●
D-17	0.20	0.00	●	3.16	1.24	●	6.64	1.20	●
D-18	0.19	-0.50	●	2.89	0.31	●	6.08	0.51	●
D-19	0.19	-0.50	●	2.98	0.62	●	5.75	0.11	●
D-20	0.20	0.00	●	3.10	1.03	●	6.24	0.71	●
Median		0.20			2.80			5.66	
Q3		0.20			3.03			6.19	
Q1		0.17			2.64			5.08	
IQR		0.03			0.39			1.11	
nIQR		0.02			0.29			0.82	

註：|Z| ≤ 2.00 為滿意，2.00 < |Z| < 3.00 為應注意，|Z| ≥ 3.00 為不滿意

Median 為中位數；Q3 為高四分位數；Q1 為低四分位數；IQR 為四分位全距；nIQR 為常態化四分位全距

●：滿意；○：不滿意；▲：應注意

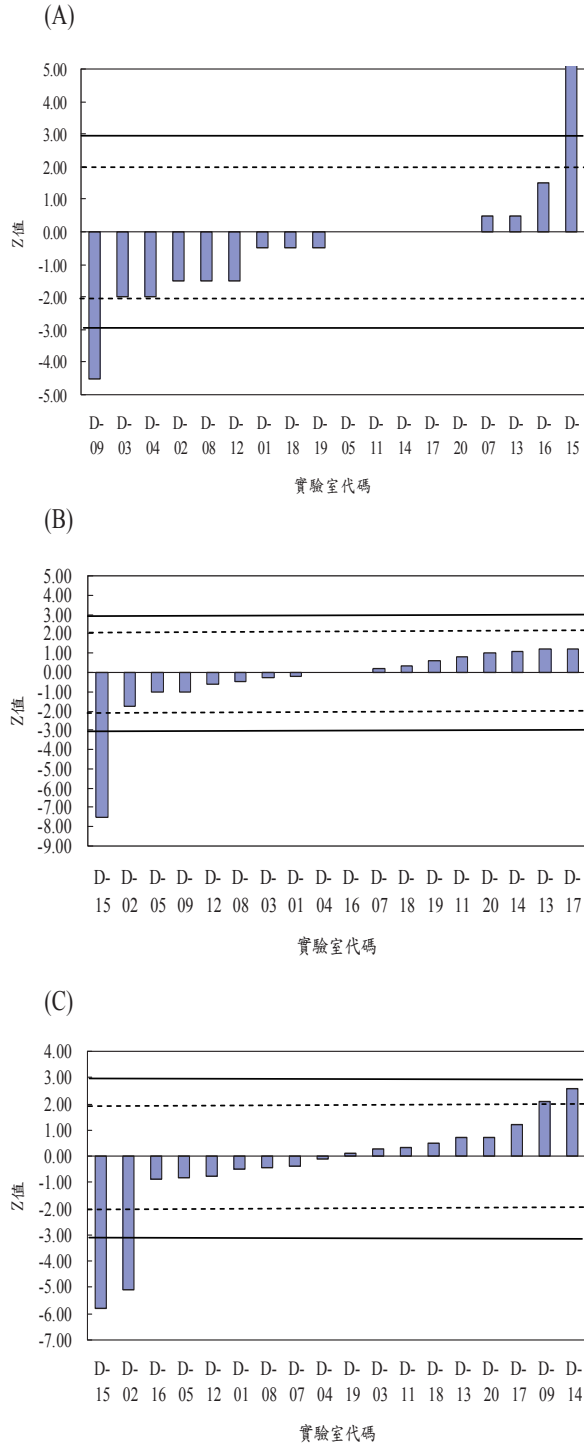
盲樣檢體進行複測。

食品安全事件層出不窮，突顯實驗室檢驗品質之重要性，藉由舉辦不同品項之能力試驗，以持續掌握實驗室之檢驗品質，期透過能力試驗提供實驗室間在檢驗技術能力相互比較之機會，作為實驗室持續改進其品質管理系統之參考，並兼具輔助本局監督管理實驗室之雙重功能。

參考文獻

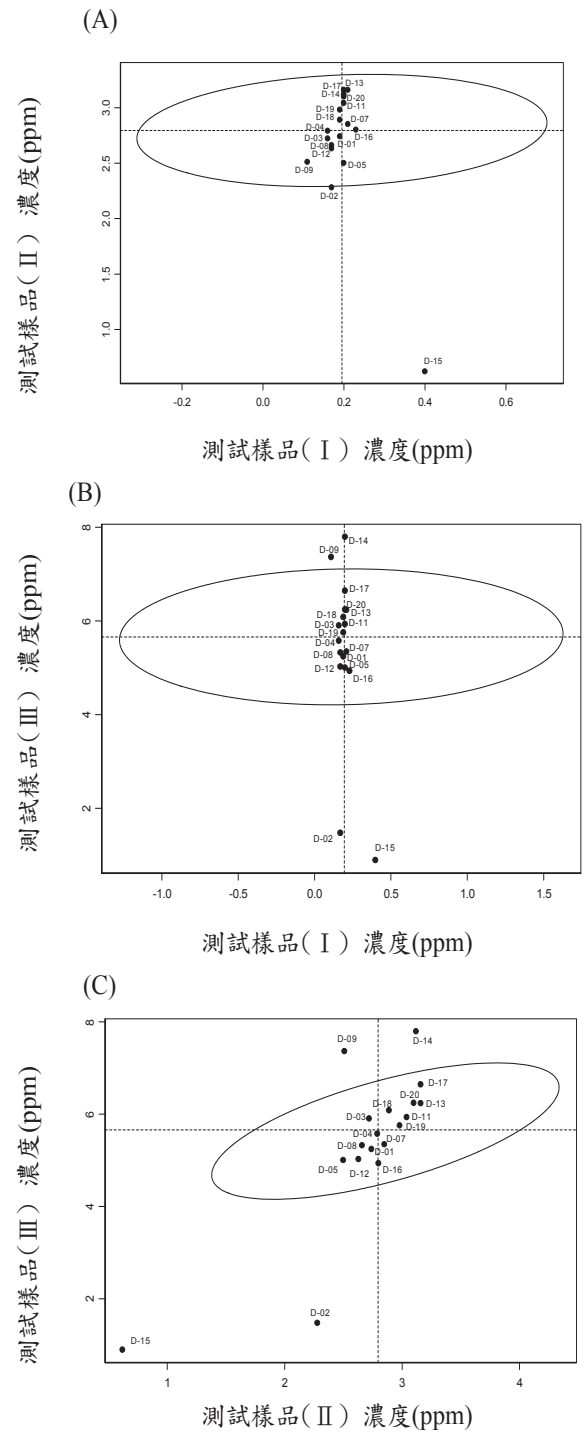
1. 葉安義。2009。三聚氰胺。科學發展，441: 6-11。
2. 張美華、顏維良、高雅敏、施養志。2010。美耐皿餐具之三聚氰胺溶出情形探討。食品藥物研究年報，1: 77-86。
3. ISO. 2010. Conformity assessment—General requirements for proficiency testing. ISO/IEC 17043.
4. NATA. 2002. Guide to Proficiency Testing. Australia.
5. 行政院衛生署食品藥物管理局。2010。能力試驗標準作業程序。

九十九年乳品中三聚氰胺檢驗之能力試驗



圖一、Robust-Z值直方圖

(A)測試樣品Ⅰ (B)測試樣品Ⅱ (C)測試樣品Ⅲ



圖二、Youden圖

(A)測試樣品Ⅰ、Ⅱ (B)測試樣品Ⅰ、Ⅲ
(C)測試樣品Ⅱ、Ⅲ

表三、測試結果評定一覽表

實驗室 測試 樣品	三聚氰胺測試評定			總評定結果*	實驗室 測試 樣品	三聚氰胺測試評定			總評定結果*
	I	II	III			I	II	III	
D-01	●	●	●	●	D-12	●	●	●	●
D-02	●	●	○	○	D-13	●	●	●	●
D-03	●	●	●	●	D-14	●	●	▲	▲
D-04	●	●	●	●	D-15	○	○	○	○
D-05	●	●	●	●	D-16	●	●	●	●
D-07	●	●	●	●	D-17	●	●	●	●
D-08	●	●	●	●	D-18	●	●	●	●
D-09	○	●	▲	○	D-19	●	●	●	●
D-11	●	●	●	●	D-20	●	●	●	●

*所有結果皆滿意者，總評定結果評列為「滿意」；結果有一為不滿意者，總評定結果評列為「不滿意」；結果無不滿意，但有一為應注意者，總評定結果評列為「應注意」

●：滿意；○：不滿意；▲：應注意

表四、測試結果評定之統計表

測試樣品	三聚氰胺		
	滿意	應注意	不滿意
I	16 (88.9%)D (01, 02, 03, 04, 05, 07, 08, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 20)	0	2 (11.1%) D (09, 15)
II	17 (94.4%)D (01, 02, 03, 04, 05, 07, 08, 09, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 20)	0	1 (5.6%) D (15)
III	14 (77.8%)D (01, 03, 04, 05, 07, 08, 11, 12, 13, 16, 17, 18, 19, 20)	2 (11.1%) D (09, 14)	2 (11.1%) D (02, 15)
總結果	滿意：14 (77.8%), D (01, 03, 04, 05, 07, 08, 11, 12, 13, 16, 17, 18, 19, 20) 應注意：1 (5.5%), D (14) 不滿意：3 (16.7%), D (02, 09, 15)		

註：數字X (Y%)及D (Z)分別表示實驗室家數(百分比)及D(實驗室代碼)

Results of Proficiency Testing in 2010: Melamine in Dairy Products

ERH-YUN CHIANG, WAN-CHEN LEE, MING-SHIN LEE AND
HWEI-FANG CHENG

Division of Risk Management

ABSTRACT

A proficiency testing was held in 2010 in order to understand the analytical competence of the joined laboratories for melamine adulteration in food. Given milk products were used as the testing materials that showed consistent and effective in terms of homogeneity and stability. A total of 18 laboratories participated in the test, including 2 and 16 laboratories from local health bureaus and private sectors, respectively.

The analytical results were analyzed using Robust-Z statistics into three grading categories as follows: $|Z|$ score ≤ 2 as 'satisfactory', $2 < |Z| < 3$ as 'acceptable' and $|Z| \geq 3$ as 'unsatisfactory'. Among the laboratories evaluated, 14, 1 and 3 were graded as 'satisfactory', 'acceptable', and unsatisfactory, respectively.

Laboratories graded in the category of 'unsatisfactory' were mandated to provide a report of correction, as well as were requested to take the second test. Laboratories are expected to consistently improve their quality control system through this proficiency testing routine.

Key words: proficiency testing, dairy, melamine