

典型的三聚氰胺致幼儿肾结石红外光谱分析

司民真^{1,2}, 李清玉³, 刘仁明², 康颐璞², 王昆华⁴, 张治国¹

1 哈尔滨工业大学应用物理系, 黑龙江 哈尔滨 150080

2 楚雄师范学院物理与电子科学系, 云南 楚雄 675000

3 西南林学院基础部, 云南 昆明 650224

4 云南省第一人民医院, 云南 昆明 650032

摘 要 从云南省第一人民医院得到经过医学证实的典型三聚氰胺肾结石, 将 2 mg 肾结石与 200 mg KBr 一同放入玛瑙研钵中研碎, 进行压片。用 Perkin Elmer 公司生产的 spectrum 100 光谱仪得到了该结石的红外光谱。吸收峰在 $4\,000\sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$ 之间有 $3\,487, 3\,325, 3\,162, 2\,788\text{ cm}^{-1}$, 在 $1\,700\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 之间有 $1\,694, 1\,555, 1\,383, 1\,340, 1\,189, 1\,122\text{ cm}^{-1}$, 在 $1\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 之间有 $993, 782, 748, 709, 624, 585, 565, 476\text{ cm}^{-1}$ 。结石的红外光谱经过与文献报道的饲喂含氰尿酸、三聚氰胺宠物饲料后猫的肾结石的红外光谱图及普通人肾结石的红外光谱图对比, 相差很大, 说明该患儿结石与宠物结石及普通人肾结石的成分相同的可能性不大; 分别与三聚氰胺与尿酸的红外光谱图对比, 各有 50% 的相似性; 将三聚氰胺、尿酸按 1: 1 混合后, 红外光谱出现的峰在 $4\,000\sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$ 之间有 $3\,469, 3\,419, 3\,333, 3\,132, 3\,026, 2\,827\text{ cm}^{-1}$, 在 $1\,700\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 之间有 $1\,696, 1\,656, 1\,555, 1\,489, 1\,439, 1\,350, 1\,311, 1\,198, 1\,124, 1\,028\text{ cm}^{-1}$, 在 $1\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 之间有 $993, 878, 814, 784, 745, 708, 619, 577, 475\text{ cm}^{-1}$, 将其与结石的红外光谱对比, 发现两张图谱有 83.3% 的相似性, 由此得出典型三聚氰胺尿结石的主要成分为三聚氰胺和尿酸。

关键词 红外光谱; 典型三聚氰胺肾结石; 三聚氰胺; 尿酸

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)02-0363-05

引 言

三聚氰胺(melamine)为白色或无色结晶, 通常用于塑料、肥料、药物胶囊、合成树脂的生产^[1-4], 氢键自组装的理论及实验研究^[5-12]。

三聚氰胺的分子式显示, 其含氮量为 66% 左右。由于“凯氏定氮法”只能测出含氮量, 并不能鉴定有无违规化学物质, 所以, 添加三聚氰胺, 理论上可以测出较高的蛋白质含量^[13], 因而被不法分子添加到食品、饲料及奶制品中。

2008 年 9 月 17 日三聚氰胺问题奶粉暴露后, 引起了人们的广泛关注。如何快速、准确地分析食品中的三聚氰胺, 为什么幼儿喝了含三聚氰胺的问题奶粉后会产生尿路结石, 结石的主要成分是什么, 这些都是重要的问题。目前, 关于如何快速、准确地分析食品中的三聚氰胺, 很多研究小组已经进行了报道^[14, 15]。关于三聚氰胺导致结石的主要成分则

未见文献报道。社会上则说法不一: 有的说是三聚氰胺, 有的说是三聚氰胺与氰尿酸形成的一种不溶水的复合物, 有的说是尿酸胺, 也有的人说是三聚氰胺与尿酸的复合物。本文利用经有关专家认定为典型三聚氰胺致结石病患儿体内排出的结石为研究对象, 用 FTIR 光谱仪对结石进行分析, 得出结石的可能成分。

1 实验及方法

三聚氰胺、尿酸固体样购于 sigma 公司, 患儿结石样由云南省第一人民医院提供, 该患儿有较长时间食用含三聚氰胺奶粉史, 而且入院后经过严格的医学观察与诊断, 证实其结石为食用三聚氰胺导致。红外光谱用 Perkin Elmer 公司的 Spectrum 100 傅里叶变换红外光谱仪测量, 分辨率为 1 cm^{-1} , 测定时将 2 mg 样品与 200 mg KBr 一同放入玛瑙研钵中研碎, 进行压片后装入样品架待测。

收稿日期: 2009-02-02, 修订日期: 2009-05-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(10864001)和云南省基金资助项目(2005PY01-51)资助

作者简介: 司民真, 女, 1962 年生, 楚雄师范学院物理与电子科学系教授 e-mail: siminzheng@xtc.edu.cn; minzhensi@hotmail.com

©1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2 结果及讨论

如图 1 所示为该幼儿结石的红外光谱图, 从图中可见整个谱线可分为 3 个区, 在 $4\,000\sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$ 之间出现的峰有 $3\,487$, $3\,325$, $3\,162$, $2\,788\text{ cm}^{-1}$, 在 $1\,700\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 之间出现的峰有 $1\,694$, $1\,555$, $1\,383$, $1\,340$, $1\,189$, $1\,122\text{ cm}^{-1}$, 在 $1\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 之间出现的峰有 993 , 782 , 748 , 709 , 624 , 585 , 565 , 476 cm^{-1} 。

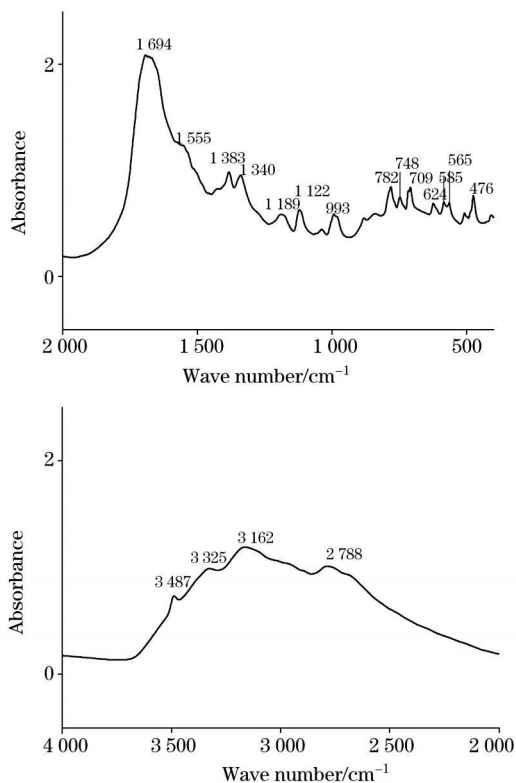


Fig 1 IR spectra for kidney stone

文献[16]报道了来源于宠物饲料中含氰尿酸、三聚氰胺的晶体, 饲喂该饲料后猫的肾结石及氰尿酸三聚氰胺的红外光谱, 三者非常相似。同时又用其他的方法证实猫饲喂该宠物饲料后, 结石的主要成分是氰尿酸三聚氰胺, 这两种物质(氰尿酸、三聚氰胺)相遇生成一种不溶于水的网状结构。将图 1 与文献[12]的氰尿酸三聚氰胺的红外光谱作对比发现两者相差较大, 同时联系到国内从未有过奶制品中含氰尿酸的报道, 因此该患儿结石的主要成分为氰尿酸三聚氰胺可能性不大。

文献[17]用拉曼及红外研究了泌尿系统的结石, 将图 1 与文献[17]中的红外光谱作对比, 发现与草酸钙尿石、鸟粪石结石、磷灰石结石的红外光谱差异很大, 因此该患儿结石的成分与以上这些结石的成分相同的可能性也不大。

由于该患儿的确是食用含三聚氰胺的奶粉后导致结石, 因此还得从三聚氰胺入手来分析。图 2 是三聚氰胺的红外光谱图。整个谱线仍可分为 3 个区, 在 $4\,000\sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$ 之间出现的峰有 $3\,470$, $3\,419$, $3\,332$, $3\,132\text{ cm}^{-1}$, 在 $1\,700\sim$

$1\,000\text{ cm}^{-1}$ 之间出现的峰有 $1\,655$, $1\,552$, $1\,468$, $1\,438$, $1\,196$, $1\,027\text{ cm}^{-1}$, 在 $1\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 之间出现的峰有 814 , 767 , 733 , 614 , 585 , 464 cm^{-1} 。

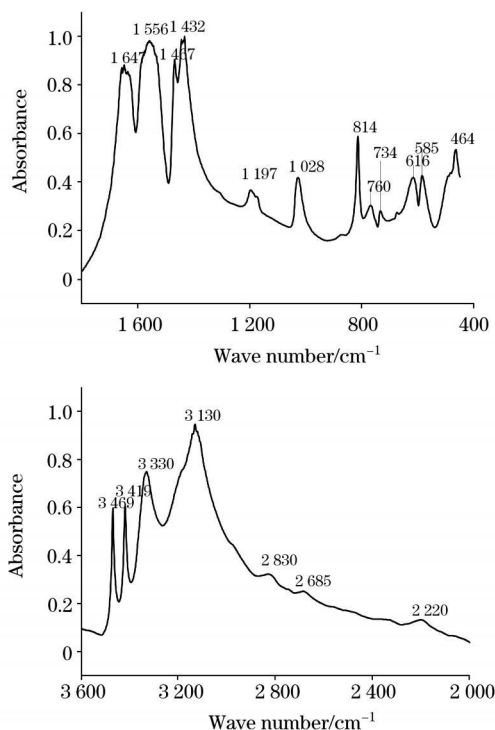


Fig 2 IR spectra for melamine

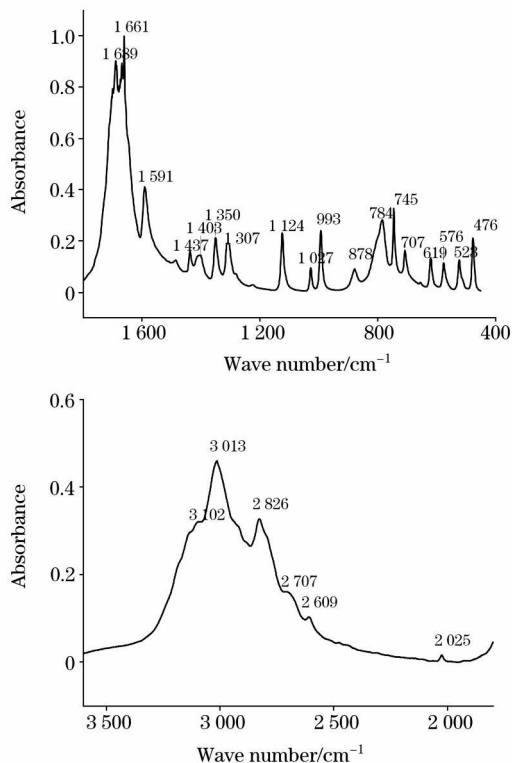


Fig 3 IR spectra for uric acid

比较图 1 与图 2 发现 2 个图之间有很多的相似之处, 将其峰值列于表 1 中进行比较。由于三聚氰胺是一种构型易变的分子^[18], 其分子的振动峰易受环境的影响^[19], 因此在列表时, 将相差十几个波数的峰也列在了同一行中。以结石中出现的 18 个峰为分母, 以三聚氰胺中出现的与 18 个相似峰的个数为分子计算三聚氰胺与结石的相似性。通过比较, 三聚氰胺与结石的相似性占到了 50%。那么结石中其他的峰又来自于何处? 考虑到人体内, 三聚氰胺容易与血液中的尿酸结合, 因此结石的成份中可能会存在尿酸。图 3 给出了尿酸的红外光谱图, 经与图 1 相比, 结石的红外光谱与尿酸红外光谱其相似性占到了 50%, 见表 1。

Ogasawara 等^[20]用老鼠为研究对象得到的研究报告认为, 三聚氰胺诱发膀胱癌和泌尿道增生性疾病归因于结石的形成, 而结石的成分主要为 1: 1 的三聚氰胺和尿酸。那么人

体内的结石的主要成份是否也是如此呢? 将三聚氰胺和尿酸按 1: 1 混和于玛瑙研钵中研碎、压片得图 4, 将图 1 与图 4 进行比较, 其相似性为 83.33%(见图 5 及表 1)。

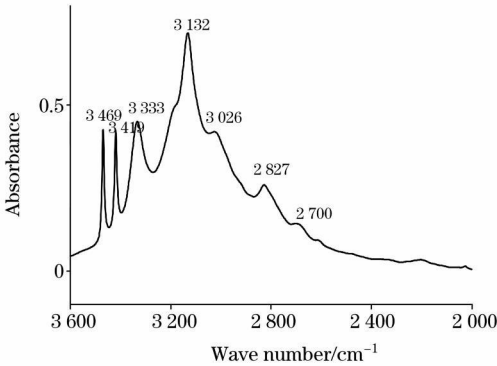
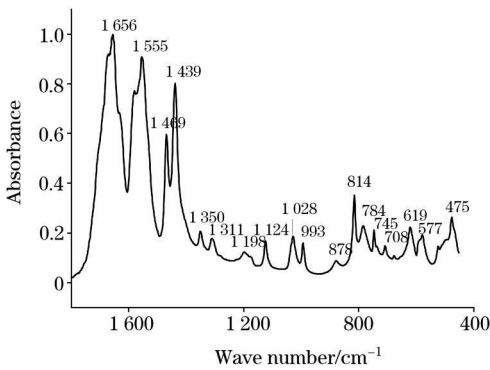


Fig 4 IR spectra for melamine and uric acid(1: 1)

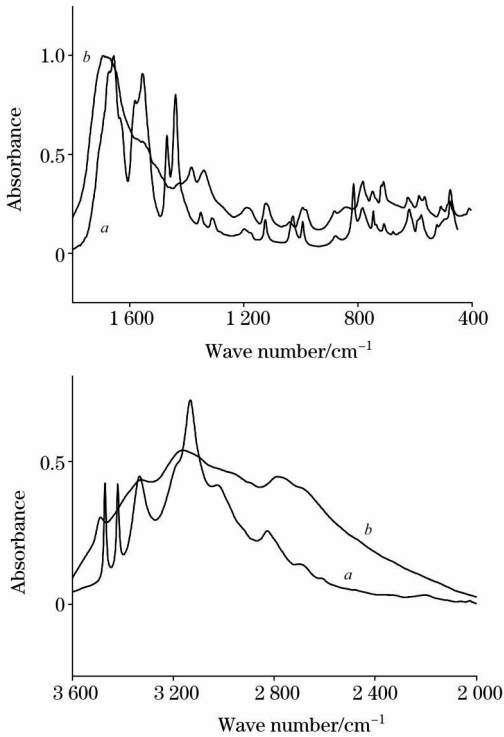


Fig 5 IR spectrum

a: for melamine and uric acid(1: 1); b: for kidney stone

Table 1 Comparison between IR bands of calculi, melamine, uric acid, and melamine: uric acid(1: 1)			
幼儿肾结石	三聚氰胺	尿酸	三聚氰胺: 尿酸(1: 1)
3 487	3 470		3 469
	3 419		3 419
3 325	3 332		3 333
3 160	3 132		3 132
		3 013	3 026
	2 830	2 826	2 827
2 788			
		2 609	
1 694		1 689	1 696
		1 661	
	1 655		1 656
		1 591	
1 555	1 552		1 555
		1 486	1 489
	1 468		
	1 436	1 437	1 439
1 384			
1 340		1 350	1 350
		1 307	1 311
1 189	1 196		1 198
1 122		1 124	1 124
	1 027	1 027	1 028
993		993	993
		878	878
	814		814
782	767	784	784
748	733	745	745
709		707	708
624	614	610	619
585	585	578	577
565			
		523	
476		476	475
	464		
相似性	50%	50%	83.3%

3 结 论

典型的幼儿三聚氰胺肾结石的红外光谱图, 经过与饲喂含氰尿酸、三聚氰胺宠物饲料后猫的肾结石的红外光谱图, 及普通人肾结石的红外光谱图对比, 相差很大, 排除了该例

三聚氰胺肾结石的成分与氰尿酸三聚氰胺、普通结石成分相同的可能性。该患儿三聚氰胺导致肾结石的红外光谱图与三聚氰胺的红外光谱图对比有 50% 的相似性; 与尿酸的红外光谱图对比有 50% 的相似性, 与三聚氰胺和尿酸按 1: 1 混合后的红外光谱图对比有 83.3% 的相似性。可见典型三聚氰胺尿结石的主要成分为三聚氰胺和尿酸混合物。

参 考 文 献

- [1] LIU Hai-bo, HOU Zhan-jia, LIU Li-ying, et al (刘海波, 侯占佳, 刘丽英, 等). Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报), 2000, 16 (6): 563.
- [2] Friedel B, Greulich Weber S. Small, 2006, 2(7): 859.
- [3] Lund K H, Petersen J H. Food Additive and Contain, 2006, 23: 948.
- [4] Neerman M F, Chen H T, Parrish A R, et al. Molecular Pharmaceutics, 2004, 41: 390.
- [5] ZHU Liang-liang, TENG Qi-wen, WU Shi (朱亮亮, 滕启文, 吴 师). Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报), 2006, 27 (4): 680.
- [6] ZHU Liang-liang, TENG Qi-wen, WU Shi et al (朱亮亮, 滕启文, 吴 师, 等). Progress in Chemistry (化学进展), 2006, 18(6): 707.
- [7] Jürgens B, Irran E, Senker J, et al. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125(34): 10288.
- [8] Goodgame D M L, Hussain I, White A J P, et al. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1999, (17): 2899.
- [9] Würthner F, Yao S. J. Org. Chem., 2003, 68: 8943.
- [10] Arduini M, Mercedes C C, Timmerman P, et al. J. Org. Chem., 2003, 68: 1097.
- [11] Zerkowski J A, Seto C T, Wierda D A, et al. J. Am. Chem. Soc., 1990, 112: 9025.
- [12] Zerkowski J A, Seto C T, Whitesides G M. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114: 5473.
- [13] LIN Xiang-mei, WANG Jiar-feng, JIA Guang-le, et al (林祥梅, 王建峰, 贾广乐, 等). J. Toxicol (毒理学杂志), 2008, 22(3): 216.
- [14] WANG Hao, LIU Yarr-qin, CAO Hong, et al (王 浩, 刘艳琴, 曹 红, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学), 2008, 36(2): 273.
- [15] LI Ai-jun, ZHANG Dai-hui, MA Shi-min, et al (李爱军, 张代辉, 马书民, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学), 2008, 36(5): 699.
- [16] Roy L M Dobson, Safa Motlagh, Mike Quijano, et al. Toxicological Sciences, 2008, 106(1): 251.
- [17] ZHENG Hui, CHEN Cui-yuan, OU YANG Jiar-ming (郑 辉, 陈村元, 欧阳健明). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2006, 26(5): 874.
- [18] Wang Yulin, Alexander M Mebel, Wu Chung-jen. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1997, 93(19): 3445.
- [19] Zhu Liangliang, Teng Qiwen, Wu Shi. J. the Serbian Chem. Soc., 2007, 72(4): 375.
- [20] Ogasawara H, Imaida K, Ishiwata H, et al. Carcinogenesis, 1995, 16(11): 2773.

Investigation of Typical Melamine Urinary Stones Using Infrared Spectra

SI Min zhen^{1,2}, LI Qing yun³, LIU Ren ming², KANG Yi pu², WANG Kun hua⁴, ZHANG Zhi guo¹

1. Department of Applied Physics, Harbin University of Technology, Harbin 150080, China

2. Department of Physics and Electronic Science, Chuxiong Normal University, Chuxiong 675000, China

3. Fundamental Department of South West Forest College, Kunming 650224, China

4. First People's Hospital of Yunnan, Kunming 650032, China

Abstract A typical melamine kidney stone confirmed by some medicine expert was collected from the first people's hospital of Yunnan. The kidney stone was adequately determined by PE corporation spectra 100 (with resolution of 1 cm^{-1}). The stone samples for FTIR analysis were prepared using the KBr pellet technique, where 2 mg of the pretreated stone powder was mixed with 200 mg of analytical grade KBr using an agate pestle and mortar. The digital spectrum was then scanned in the mid infrared region from $4\,000$ to 400 cm^{-1} at room temperature. The appearing bands between $4\,000$ and $2\,000\text{ cm}^{-1}$ were $3\,487$, $3\,325$, $3\,162$ and $2\,788\text{ cm}^{-1}$, those between $1\,700$ and $1\,000\text{ cm}^{-1}$ were $1\,694$, $1\,555$, $1\,383$, $1\,340$, $1\,189$ and $1\,122\text{ cm}^{-1}$, and those between $1\,000$ and 400 cm^{-1} were 993 , 782 , 748 , 709 , 624 , 585 , 565 and 476 cm^{-1} . It was found that the main constituent of calculi showed few comparability with cat kidney stone, which was from cats that died after consuming the contaminated food, and confirmed that these deposits were primarily composed of melamine and cyanuric acid compared to the IR spectra of calculi in

literature. It was also found that the main constituent of calculi showed few comparability with popular kidney stone by comparison with the IR spectra of calculi in literature. The spectrum of calculi was 50% respectively similar with melamine and uric acid as compared with the IR spectrum. It was found that the main constituent of calculi was melamine itself and uric acid as compared with the IR spectra of calculi and melamine: (1: 1), because the spectrum of calculi was 83.3% similar to melamine and uric acid (1: 1). The appearing bands of melamine and uric acid (1: 1) between 4 000 and 2 000 cm^{-1} were 3 469, 3 419, 3 333, 3 132, 3 026, 2 827 cm^{-1} , those between 1 700 and 1 000 cm^{-1} were 1 696, 1 656, 1 555, 1 489, 1 439, 1 350, 1 311, 1 198, 1 124 and 1 028 cm^{-1} , and those between 1 000 and 400 cm^{-1} were 993, 878, 814, 784, 745, 708, 619, 577 and 475 cm^{-1} .

Keywords IR spectra; Typical melamine kidney stone; Melamine; Uric acid

(Received Feb. 2, 2009; accepted May 6, 2009)

《光谱学与光谱分析》对来稿英文摘要的要求

来稿英文摘要不符合下列要求者, 本刊要求作者重写, 这可能要推迟论文发表的时间。

1. 请用符合语法的英文, 要求言简意明、确切地论述文章的主要内容, 突出创新之处。

2. 应拥有与论文同等量的主要信息, 包括四个要素, 即研究目的、方法、结果、结论。其中后两个要素最重要。有时一个句子即可包含前两个要素, 例如“用某种改进的 ICP-AES 测量了鱼池水样的痕量铅”。但有些情况下, 英文摘要可包括研究工作的主要对象和范围, 以及具有情报价值的其他重要信息。在结果部分最好有定量数据, 如检测限、相对标准偏差等; 结论部分最好指出方法或结果的优点和意义。

3. 句型力求简单, 尽量采用被动式, 通常应有 2000 个印刷字符, 300 个英文单词为宜, 不能太短; 也不要太长。用 A4 复印纸单面隔行打印。

4. 摘要不应有引言中出现的内容, 换言之, 摘要中必须写进的内容应尽量避免在引言中出现。摘要也不要对论文内容作解释和评论, 不得简单重复题名中已有的信息; 不用非公知公用的符号和术语; 不用引文, 除非该论文证实或否定了他人已发表的论文。缩略语、略称、代号, 除相邻专业的读者也能清楚地理解外, 在首次出现时必须加以说明, 例如用括号写出全称。