

人体胆结石红外光谱的比较分析*

曾繁清 海汇 金利凡

武汉大学分析测试中心, 430072 武昌

摘要 用红外光谱法测量了系列胆结石成分的红外光谱。比较标准化合物样品的红外光谱, 分析人体胆结石的成分。按胆结石的红外光谱特征进行分类, 获得胆固醇、胆红素钙、硬脂酸钙、碳酸钙、羟基碳酸磷灰石和混合物等六种类型的光谱图。提出相应地将胆结石分为六种类型; 如果根据是否含钙, 则分为胆固醇和钙盐两种类型。

主题词 胆结石, 红外光谱, 化合物, 类型

流行病学调查指出, 胆石症在我国的发病率比较高, 在急诊外科中仅次于阑尾炎^[1]。对胆石病的防治一直是普外科的重要研究课题之一。对胆结石的形貌、结构、成分、含量等进行分析, 是认识胆结石形成及破碎机理的重要途径, 也是治疗胆结石症、防止胆石症复发的重要参考依据。红外光谱分析法, 是检验胆结石成分和含量的重要的仪器分析技术。根据主要成分的光谱特征, 可以确定胆结石的类型; 测量结石不同部位的光谱, 可以确定结石成分的分布特性; 运用光谱差减技术, 可以确定外磁场对结石的作用^[2-4]; 探索防治胆结石医疗机制; 鉴别真假胆结石; 可发现胆结石的新的成分和新的胆结石类型^[4]。然而, 有关胆结石主要成分的红外光谱图尚缺乏全面系统的报道。

在广泛收集、测量胆结石的红外光谱的基础上, 根据光谱特征进行综合分析, 得到六种类型的光谱图: 胆固醇、胆红素钙、硬脂酸钙、碳酸钙、羟基碳酸磷灰石和混合物光谱。在混合物光谱中, 收集到二组份和多组份的典型红外光谱图有 12 种。

1 样品和测量

1.1 样品

外科手术胆结石, 磁疗手术胆结石, 磁疗破碎排出胆结石。样品涉及十一个省、市、自治区, 具有一定的广泛性。

1.2 标准试剂

标准胆固醇, 高纯胆红素, 高纯碳酸钙; 分析纯硬脂酸钙, 合成胆红素钙及血清白蛋白, 羟基碳酸磷灰石

1.3 仪器

日本岛津 IR-440 型红外分光光度计, 美国 Nicolet FT-IR 170SX 型傅里叶变换红外光谱仪。

1.4 测量方法

取被测试样约 2 mg, 用 KBr 混合研磨压片制样, 透射光

谱法测量。对双组份、三组份的光谱, 运用红外光谱计算机差减技术辅助分析, 所得样品的光谱均与标准(参考)样品的红外光谱进行比较验证。

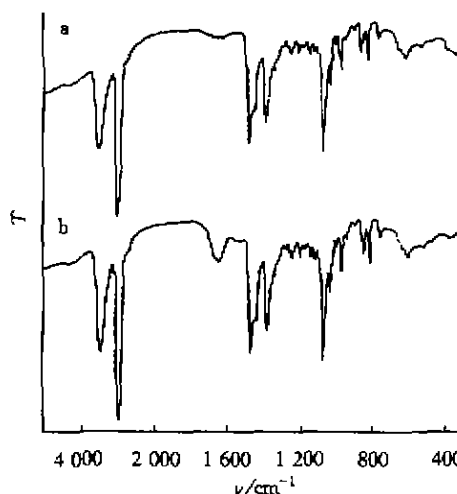


Fig.1 (a) infrared spectrum (IRS) of standard cholesterol
(b) IRS of cholesterol in gallstone

2 结果与讨论

2.1 胆结石中胆固醇的红外光谱(IRS)

胆结石中胆固醇的红外光谱如图 1(b)所示。胆结石中胆固醇的特征吸收主要为 1466、1377 和 1050 cm^{-1} 。由于 3400、2930 和 2870 cm^{-1} 峰特别强, 也可作为判断胆固醇存在的依据之一。

胆结石中胆固醇的红外光谱与标准胆固醇的红外光谱(图 1(a))基本一致。在 1540、1660 cm^{-1} 出现较弱的吸收峰, 分析认为是蛋白质类物质的酰胺 I 带、II 带的吸收^[2]。

胆固醇型胆结石, 外观多为规整的多面体, 表面细腻光

滑,几乎完全是由胆固醇形成的结晶体,其中包含有少量的蛋白质类物质,因此,据图1(b)可以判断胆结石是否为胆固醇型结石。

2.2 胆结石中胆红素的红外光谱

由标准胆红素和分析纯碳酸钙反应生成的胆红素钙的红外光谱如图2(a)。图中 $1\ 689$ 、 $1\ 663$ 、 $1\ 570$ 、 $1\ 440$ 、 $1\ 408$ 、 $1\ 252$ 和 $702\ \text{cm}^{-1}$ 可作为胆红素钙的特征吸收峰。 $3\ 420\ \text{cm}^{-1}$ 处的尖锐的峰形也是胆红素钙存在的标志之一。

色素型胆结石多为球形或椭圆形,一般呈棕褐色,其有机、无机成分相当复杂^[5]。其中最主要的成分是胆红素钙。典型的红外光谱如图2(b)。由图可见,胆红素钙的主要特征吸收峰十分明显。

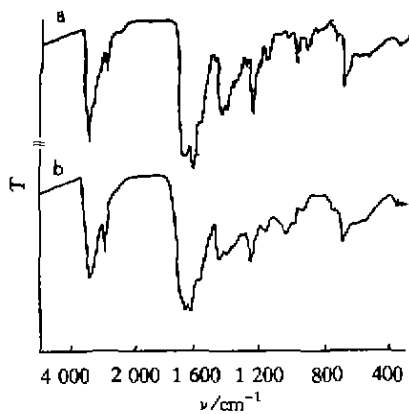


Fig.2 (a) IRS of calcium bilirubin
(b) IRS of calcium bilirubin in gallstone

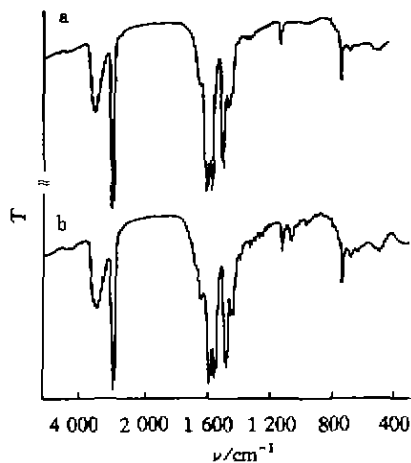


Fig.3 (a) IRS of calcium stearate
(b) IRS of calcium stearate in gallstone

2.3 胆结石中硬脂酸钙的红外光谱

硬脂酸钙型胆结石是近期发现的一种新型胆结石,IR光谱如图3(b)所示。主要吸收峰 $1\ 581$ 、 $1\ 546$ 、 $1\ 478$ 、 $1\ 440$ 、 $1\ 425$ 、 $1\ 110$ 和 $722\ \text{cm}^{-1}$ 与分析纯硬脂酸钙的IR光谱完全符合(见图3(a))。它的发现,对于研究胆结石的成分和形成机理有直接的帮助。在对胆结石光谱分析中进一步发现,几乎所有的胆结石中均含有硬脂酸钙,只是含量多少的差别。由此得到启示,在胆结石的形成过程中,硬脂酸这种两亲分子在

不同结石成分之间可能起着特殊的桥梁作用^[4]。

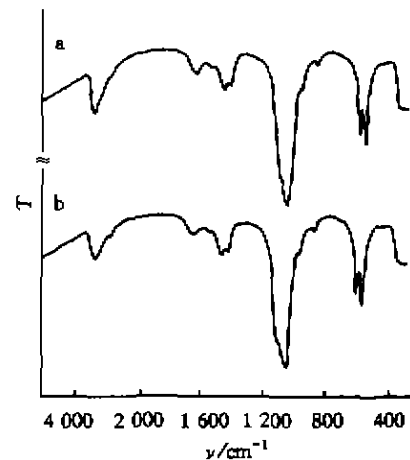


Fig.4 (a) IRS of standard hydroxyl-carbonate phosphatic rock
(b) IRS of hydroxyl-carbonate phosphatic rock in gallstone

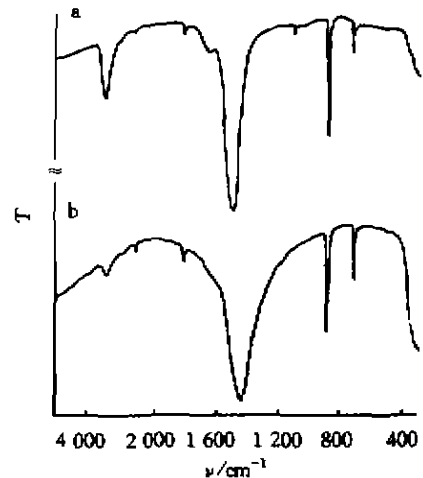


Fig.5 (a) IRS of nature pearl (b) IRS of calcite

2.4 胆结石中羟基碳酸磷灰石的IRS

在混合型结石中,羟基碳酸磷灰石占有很大的比例。纯的羟基碳酸磷灰石和胆结石中的羟基碳酸磷灰石的典型的红外光谱如图4(a),(b)所示。 $1\ 040$ 、 608 、 $568\ \text{cm}^{-1}$ 是羟基碳酸磷灰石的IR光谱的主要特征吸收峰。 $1\ 090\ \text{cm}^{-1}$ 处的肩峰和 608 与 $568\ \text{cm}^{-1}$ 构成的双峰,是区别于其它物质光谱的显著特征。对于胆结石中的羟基碳酸磷灰石,由于夹杂有较多的有机物,因而在 $3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现明显的CH吸收峰(图4(b))。

2.5 胆结石中碳酸钙的IRS

自然界中 CaCO_3 存在形式主要有三种结构:方解石、霏石和球霏石^[6]。人体胆结石中的 CaCO_3 ,一般呈方解石结构,其IR光谱如图5(b)所示。由图可见, $1\ 422$ 、 885 、 $720\ \text{cm}^{-1}$ 为方解石型 CaCO_3 的特征吸收峰。天然珍珠为 CaCO_3 霏石结构,天然珍珠与方解石两者的IR光谱差别十分明显。珍珠的IR光谱在 702 和 $1\ 085\ \text{cm}^{-1}$ 处增加两个结构特征峰。同

时,主要特征吸收峰 1422 cm^{-1} 向短波方向移到 1470 cm^{-1} ; 885 cm^{-1} 向长波方向移至 868 cm^{-1} ,如图 5(a)所示。有关人体胆囊中取出珍珠结石的最新研究结果表明,人体珍珠形胆结石与天然珍珠只是在外观形态、大小及光泽方面相似,而两者的主要生化成分完全不同。天然珍珠的主要成分为霏石结构 CaCO_3 ^[7]。人体珍珠形胆结石的主要成分为胆固醇,应归属于胆固醇型胆结石^[7]。

2.6 胆结石中混合物的 IR 光谱

以上介绍了五种胆结石中单组份的 IRS。这里所谓单组份,其实是指某种成分占绝大多数的情况。相应地,胆结石中混合物的红外光谱是指显示出两种或两种以上的物质出现较强的特征吸收。下面列举两组份或三组份混合物的 IR 光谱的几种情况。

2.6.1 胆固醇与其它结石成分的混合物

胆固醇在所有的胆结石中都会存在,因此,它和胆结石的其它成分的混合物光谱多种多样。胆固醇可以同色素类物质、蛋白质类物质、 CaCO_3 、硬脂酸钙及羟基碳酸磷灰石等混合。

2.6.2 胆红素钙与其它结石成分的混合物

胆色素及其盐类是形成胆结石的基本物质之一。胆红素盐类物质除了能和胆固醇组合外,还能同硬脂酸钙、羟基碳酸磷灰石及碳酸钙组合形成混合物。而且几乎所有色素类胆结

石中均含有硬脂酸钙盐。

2.6.3 羟基碳酸磷灰石与其他结石成分的混合

羟基碳酸磷灰石除了与胆固醇、胆红素盐混合外,与蛋白质类物质、硬脂酸钙也能混合成多组份的混合物。

有关混合物的红外光谱将另文报道。

3 结 语

在胆结石的测量、分析中,如果要分离、纯化样品,是一个相当繁琐的过程,要花费大量的经费和时间。如果依据标准试样 IRS 的主要特征吸收峰来确定试样的成分,有比较高的准确性,是一种快捷的分析途径。

在对人体胆结石的成分和 IR 光谱特性认识的基础上,对其它生物体的结石的形成机理研究也有一定的参考意义。通常所说的牛黄、猴宝、珍珠、耳石等也属生物结石,其形态、成分、光谱虽然与人体胆结石各有某些相同之处,但均有其自身的特点。

如果根据光谱特征对结石进行分类,则相应地可分为胆固醇、胆红素钙、硬脂酸钙、碳酸钙、羟基碳酸磷灰石和混合物六种类型的胆结石。如果根据结石中是否含钙进行分类,则仅需分为胆固醇和钙盐型两种类型。

参 考 文 献

- 1 Zhenyu WANG(王贞瑜). *Journal of Nature* (自然杂志),1988,11(8):625
- 2 Fangqing ZENG, Husheng ZHANG, Xingding HUANG et al. *Chinese Science Bulletin* (科学通报),1990,35:66
- 3 Fangqing ZENG, Xingding HUANG, Husheng ZHANG et al. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析),1989,9(5):60
- 4 Fangqing ZENG(曾繁清) *Journal of Wuhan University(Natural Science Edition)* (武汉大学学报(自然科学版)),1993,1:125
- 5 Shunying WANG(王顺颖). *Chinese Journal of Surgery* (中华外科杂志),1985,23(9):522
- 6 彭文世、刘高魁. 矿物红外光谱图集,北京:科学出版社,1982,272
- 7 Hui HAI, Fangqing ZENG, Hua TONG et al(海 汇、曾繁清、童 华等). *Journal of Instrumental Analysis* (分析测试学报),2000,19(4):66

Analysis on Infrared Spectrum of Human Body Gallstone with Comparative Method

Fangqing ZENG, Hui HAI and Lifan JIN

Center of Analysis and Testing, Wuhan University, 430072 Wuhan

Abstract The infrared spectra (IRS) are measured for chemical composition of series gallstones. The infrared spectra (IRS) of the gallstone are compared with IRS of standard compound sample. The typical IRS are divided into 6 genera in component analysis of gallstone according to the principal characteristic peak: cholesterol, calcium bilirubin, calcium stearate, calcium carbonate, hydroxyl carbonate phosphatic rock and mixture. The gallstones are correlatively divided into 6 genera of gallstones or 2 genera—cholesterol and calcium salt gallstones according to whether containing calcium salt.

Keywords Gallstone, Infrared spectrum, Compound, Genus

(Received Sep. 5, 2000; accepted Dec. 18, 2000)