

人体胆结石成分及无机元素的分析探讨

曹密¹ 陈逸珺 戴乐美

(南京大学现代分析中心 南京市 210093)

摘要 本文运用三种仪器对胆结石中无机元素含量和成分进行测定,对照标准谱图分析。四个样品的主要成分均为胆固醇,含有较多的元素依次为 Ca、Na、P、K 和 Mg。通过所得结果对胆固醇的成因、无机元素含量变化的作用进行了讨论。

关键词 胆结石, 胆固醇, 成分, 无机元素, 电感耦合等离子体原子发射光谱, 傅立叶红外光谱, X 射线衍射。

中图分类号: O657. 61 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2006)06-1278-04

1 引言

胆结石属临床常见疾病,一般认为其产生与胆汁淤滞,细菌感染和胆汁的理化成分改变有关。胆结石发生于患者的胆囊、肝内外胆管和胆总管内。按其种类和成分分为:胆固醇结石,主要成分胆固醇,分布于胆囊;胆色素结石,主要成分是钙盐、胆红素等,主要分布于肝内外胆管;还有为混合性结石^[1-3]。

本文用 1100 型电感耦合等离子直读光谱仪、170SX 傅立叶变换红外光谱仪和 D/MAX- RA X 射线衍射仪对胆结石中无机元素含量和成分进行分析和研究,文献报道^[4]用火焰原子吸收法测定。以期了解金属元素含量及其在结石中的可能作用,从而探讨结石的形成机理。

样品来源:取 4 位年龄约在 45—65 岁、不同地区、不同职业的患者经腹腔镜术的胆结石,均由原南京第三人民医院提供。

2 实验部分

2.1 ICP-AES 法对无机微量元素的测定

2.1.1 仪器及工作条件

美国 Jarrell-Ash 公司 1100 真空型, 63 通道等离子发射光谱仪(ICP)。

发生器输出功率 1.1kW, 氩气纯度 99.99%, 压力 1.6kg/cm², 冷却气 17.5L/min, 工作气 0.6L/min, 雾化气 0.3L/min, 试样提升量 1.6mL/min, 观察高度 15mm。

2.1.2 样品化学处理

称取 0.4000g 样品于 25mL 烧杯中,加入 3mL HNO₃, 0.25mL HClO₄ 加热消化,蒸至白烟冒尽,用 7% HCl 提取,定容至 10mL 待测。

¹ 联系人, 电话: (025)83597342; 手机: (0)13813911503; (025)85103327; E-mail: caomi@nju.edu.cn

作者简介: 曹密(1956—), 女, 上海市青浦区人, 工程师, 主要从事仪器分析和实验室管理工作。

收稿日期: 2006-10-16; 接受日期: 2006-11-01

2. 1. 3 测试结果

由 ICP 分析得知, 胆结石中含有多量的 Ca 和少量的 K、Na、Mg、Fe、Ba 等元素结果如下表。

表 1 胆结石中的微量元素 (I g/g)

样品号	Al	Ba	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	P
1	9.43	28.6	602.2	22.2	< 0.03×10/0.4	53.1	40.5	10.3	47.2	180.4
2	18.9	67.6	8890	15.5	25.1	21.4	79.5	18.0	814	262.6
3	14.8	19.6	2690	11.4	15.2	116	96.2	6.37	810	1090
4	11.7	17.1	1910	15.7	21.1	130	90.2	18.3	247	813.2

2. 2 X 射线衍射仪对胆结石成分的分析

2. 2. 1 仪器及工作条件

日本理学公司 D/MAX-RAX 射线衍射仪, Cu 靶。工作电压 40kV, 电流 50mA。

2. 2. 2 测试结果

通过 X 射线衍射分析, 四个样品的谱图基本一致, 见图 1。与有机物标准衍射卡片(07-0742)对照, 表 1, 确定为主要成分是胆固醇。

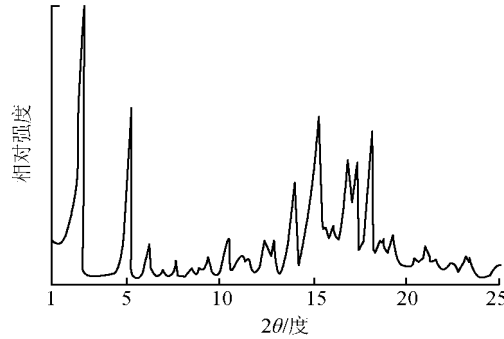


图 1 胆结石 X 射线衍射谱图

07-0742		Quality: Indexed	
C27 H46 O Cholesterol			
Rad: FeKα	Lambda: 1.936	Filter:	d sp: Guinier
Cu off	Int: Guinier	I/Cor:	
Ref: de Wolff, Technisch Physische Dienst, Delft, Netherlands.			
Sys: Anorthic (triclinic)		S.G.:	
a: 14.1	b: 33.75	c: 10.46	
α: 94.6	β: 90	γ: 95.72	Z: mp:
Ref2			
Dx:	Dm: 0.13	SS/FOM: F30=5.7(0.042,127)	Volume[CD]: 4936.75
ex:	ηφβ:	ex:	Sign: 2V:
Ref3			
Color.			

40 reflections in pattern. Wavelength 1.54056 was used to calculate the diffraction angles.

2θ	Int.	h k l	2θ	Int.	h k l	2θ	Int.	h k l	2θ	Int.	h k l
2.6272	100	0 1 0	11.2913	4	1 -2 1	16.8738	6	-1 -5 1	20.9341	2	3 -2 1
5.2559	12	0 2 0	11.6959	4	-1 4 0	16.9388	18	-1 5 1	21.1868	2	0 8 0
6.3216	6	1 0 0	12.5632	4	2 0 0	17.4083	20	0 1 2	21.6041	1	-2 6 1
6.5370	2	-1 1 0	12.8565	2	1 4 0	18.0888	20	1 -1 2	21.9280	2	-1 -5 2
7.0886	2	1 1 0	13.1052	4	2 1 0	18.7048	2	1 1 2	22.2056	2	3 -4 1
7.7283	4	-1 2 0	13.8689	2	1 3 1	18.9468	4	3 0 0	22.4903	2	2 -7 1
8.6365	2	1 2 0	14.1816	12	2 2 0	19.3218	4	0 -4 2	22.7235	2	1 8 0
9.0719	2	0 1 1	15.4242	20	-2 -1 1	19.5367	4	1 2 2	23.5159	2	0 8 1
9.5225	4	-1 3 0	15.9267	4	1 -5 1	20.2111	2	1 -7 1	24.7797	2	0 -9 1
10.5733	6	0 4 0	16.1905	4	-2 -2 1	20.5903	2	-1 -4 2	25.2806	2	-3 7 0

表 1 胆固醇标准衍射卡

2.3 红外对胆结石成分的分析

2.3.1 仪器及工作条件

美国 Nicolet 公司 170SX 傅立叶变换红外光谱仪, 采用 KBr 压片。波长范围 $4000\text{—}400\text{cm}^{-1}$, 扫描次数 64 次。

2.3.2 测试结果

样品分析所得图谱与红外标准谱图对照得出四个样品的主要成分均为胆固醇, 如图 2。

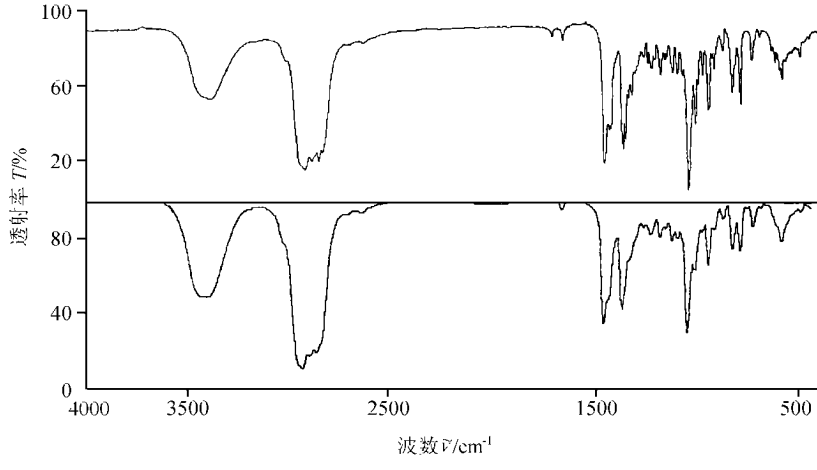


图 2 胆结石红外谱图(上图)和胆固醇红外标准图(下图)

3 结果和讨论

(1) 由红外和 X 射线衍射分析结果可确定四个样品均属胆固醇结石。因局限于红外光谱仪和 X 射线衍射仪对微量成分的灵敏度, 故上述微量元素在胆结石中形成何种化合物, 无法分析出来。

(2) 用 ICP 法分析该类结石中 23 种微量元素, 其中 Be、Cd、Pb 等元素含量甚微, 低于仪器检测下限, Al、Cu、Mn、Zn 等元素含量相近。但 Ca、Na、P、K 和 Mg 等元素测得值离散度较大, 尤其以 Ca 含量变化值最明显, 且含量高。文献[1]钙离子在形成胆结石过程中起着重要的作用。

(3) 胆结石是由胆汁内无机盐等杂质沉淀形成的小固态物, 沉积于胆囊、肝内和肝外胆管中, 往往导致胆管的某一部分梗阻而引起疼痛。

胆固醇结石是由溶解在胆汁中的胆固醇析出微结晶沉淀而形成的一种结石, 它的形成过程可分成胆固醇饱和、形成核心及结石增长三个过程。以上四个样品均属胆固醇结石类, 但结石形状、颜色、大小、表面形貌、光滑程度均有很大差异。结合 ICP 测定结果判断: 无机元素对结石的物理性状的形成可能起到一定的作用, 同时也可能影响到患者的胆绞痛程度。

(4) F. M. Cetta^[5]用红外和 X 射线分析了两位患者胆囊切除后又产生的胆结石的成分, 发现其中大部分是软脂酸钙和胆红素钙, 而胆固醇却很少。并由此提出了可能复发的致病原因和软脂酸钙形成的机理。本文用红外和 X 射线对四位患者胆结石成分的分析结果均未发现软脂酸钙和胆红素钙。因此推测: 胆固醇结石的形成机制与胆色素结石不同; 软脂酸钙和胆红素钙的沉积不是这类结石形成的原因; 结石与金属离子含量的变化有一定关系。

因本工作刚刚开始, 测试的胆结石类型尚很少, 有待进一步分析研究验证, 测试不同地区、年龄、饮食习惯和不同性别患者的胆结石成分, 找出其规律, 为临床诊断、药理作用、合理饮食搭配提

供科学的依据。

参考文献

- [1] 吴硕东, 陈淑珍, 余云. 胆固醇类和胆色素类结石的 X 线衍射分析[J]. 中国医科大学学报, 1989, 18(4): 312—314.
- [2] 岳志华, 孙会敏, 田颂九. 人体胆结石成分的研究进展[J]. 药物分析杂志, 2005, 25(8): 1003—1005.
- [3] 欧阳健明, 张惠敏. 胆结石研究中的化学基础及其研究进展[J]. 临床肝胆病杂志, 2006, 22(2): 156—158.
- [4] 陈燕红, 耿超英, 刘建平. 火焰原子吸收法测定人体胆结石中的铜、锌、钙、镁[J]. 光谱实验室, 1996, 13(3): 5—7.
- [5] Cetta F M. Bile Infection Documented as Initial Event in the Pathogenesis of Brown Pigment Biliary Stones, Hepatology, 1986, 6(3): 482—489.

The Analysis and Research on the Composition and Inorganic Elements of Gallstones for the Human Body

CAO Mi CHEN Yi-Jun DAI Le-Mei

(Center of Modern Analysis, Nanjing University, Nanjing 210093, P. R. China)

Abstract Three kinds of instruments were applied to determine the composition and amounts of the inorganic elements of the gallstones. Contrasted the results with the standard chart for reference, the main composition of four samples was cholesterol without exception. The relative majority elements of Ca, Na, P, K, Mg were contained one by one. According to that result, we have discussed the cause of formation of cholesterol and the effect of the inorganic elements if the amounts of the elements changed.

Key words Gallstones, Cholesterol, Composition, Inorganic Elements, ICP-AES, FTIR Spectroscopy, X-Ray Diffractometry.

2007 年《光谱实验室》征订启事

《光谱实验室》实际售价连续 3 年下降(2004-2006)之后, 2007 年订价作适当调整如下: 每册(240 页)售价为 40 元, 双月刊, 每份定价为 240 元/年。

欲订阅的读者请到全国各地邮电局(所)办理订阅手续, 邮发代号为 82-863。错过时间者, 可直接通过邮局汇款向本编辑部联络处订阅。

地址: 北京市 81 信箱 66 分箱 刘建林, 邮编: 100095, 电话: (010)62452937。

《光谱实验室》编辑部
2006 年 11 月 25 日