

УДК 616.366—003.7

А. Г. ПЕТРОСЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ЖЕЛЧНЫХ КАМНЕЙ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

В статье предложена методика исследования состава желчных камней при помощи инфракрасных спектров поглощения.

В механизме образования камней в билиарном тракте важное значение имеют физико-химические изменения в желчи, а также нарушение обмена веществ в организме. Однако только констатирование изменений этих факторов не дает ясного и четкого представления о возникновении желчнокаменной болезни, и часто такие проблемные вопросы решаются на стыке двух наук.

Исследование состава желчных камней имеет большое значение не только для изучения физико-химического состава желчи, а также нарушения обмена веществ в организме, но и для раскрытия механизмов возникновения желчнокаменной болезни. Для этих целей применялись различные методы исследования, в частности кристаллохимический, радиоизотопный, электрорентгенографический, спектрохимический, хроматографический и др. [6]. Так, кристаллохимическую структуру изучают методом поляризационной микроскопии, с помощью которого установлена форма надмолекулярной организации желчных камней. Методом эмиссионного спектрального анализа выявляется наличие различных химических элементов (хлора, меди, железа, фтора, серы, йода и т. д.). Хроматографическим методом проводится анализ желчных камней и устанавливается в них наличие билирубина, холестерина, лецитина. Однако каждая из вышеописанных методик имеет свои существенные недостатки: кристаллохимия изучает только поверхностную структуру образца, метод эмиссионного анализа устанавливает в основном неорганический, элементарный состав. Наиболее ценную информацию о молекулярном составе образцов дает способ хроматографии, однако он имеет ряд недостатков, делающих его применение нецелесообразным, а именно: при этом способе необходимо для точной идентификации предварительно знать состав образцов; проводить продолжительный подбор неподвижной фазы и, наконец, предварительно обрабатывать образцы. Кроме того, у нас в стране нет способа хроматографирования твердых проб.

С помощью вышеописанных методик невозможно выявить молекулярную структуру биологического субстрата. Указанные методики громоздки, требуют больших затрат труда, времени, дорогостоящих и дефицитных реактивов.

Целью настоящего сообщения является исследование химической структуры желчных камней на молекулярном уровне. В этом аспекте явные преимущества имеет метод молекулярной инфракрасной (ИК) спектроскопии, который дает информацию о составе и структуре исследуемого соединения. Для такого исследования достаточны малые дозы образца (от 0,1 до 0,01 г) и незначительное время (10—20 мин). При соответствующей методической разработке можно проводить количественные исследования, точность которых, как и у всех физико-химических методов, колеблется от 10 до 15% [2—5, 7].

Нами разработана и применена следующая методика исследования состава желчных камней при помощи ИК спектров поглощения. После механической очистки и просушивания желчные камни растворялись в хлороформе или толуоле. Растворимая часть отсасывалась, и ее спектр снимался в растворе четыреххлористого углерода (камни взяты у больных из разных регионов Советского Союза).

Спектр нерастворимой фракции снимался после высушивания и приготовления из нее пасты на вазелиновом масле. Четыреххлористый углерод и вазелиновое масло достаточно индифферентны в инфракрасной области. ИК спектры снимались на приборах ИКС-22 и Hilger H-800 в области призмы NaCl (2000—600 см^{-1}).

Для идентификации составных частей желчных камней предварительно были сняты спектры ряда предполагаемых эталонных соединений: альбумина, билирубина, холестерина, дезоксихолевой и холевой кислот, гамма-глобулина, β -липида, бикарбоната натрия (рис. 1).

Наиболее характерными для спектра холевой и дезоксихолевой кислот являются полосы валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ в группе COOH (1700 см^{-1}). К колебаниям кетонной группы ν ($\text{C}=\text{O}$) в спектре липидов отнесена полоса 1750 см^{-1} , к деформационным колебаниям CH_2 — 1450 см^{-1} , δ (CH_3)— 1380 см^{-1} . Полоса 1080 см^{-1} отнесена к колебаниями эфирной группы $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Область валентных колебаний группы OH , связанной водородными связями, составляет 3300 см^{-1} .

Две интенсивные полосы 1670 и 1550 см^{-1} в спектре альбумина отнесены к так называемой «1» амидной полосе δ (NH).

В спектре билирубина характерны колебания пирролового кольца (1600 — 1500 см^{-1}), а также колебания ν ($\text{C}=\text{O}$)— 1665 см^{-1} . В спектре холестерина полосы 1460 , 1380 , 1050 см^{-1} отнесены к деформационным колебаниям групп CH_2 , CH_3 и валентным колебаниям скелета $\text{C}-\text{C}$ —соответственно (на основании имеющихся литературных данных) [2, 4].

На рис. 2а представлен спектр растворимой части желчного камня. Сравнение со спектрами эталонных соединений показало, что раствори-

мая часть состоит полностью из холестерина. Спектр нерастворимой части представлен на рис. 26.

Спектр одного из типичных образцов желчного камня больного К. из Араратской долины Армянской ССР представлен в таблице. При

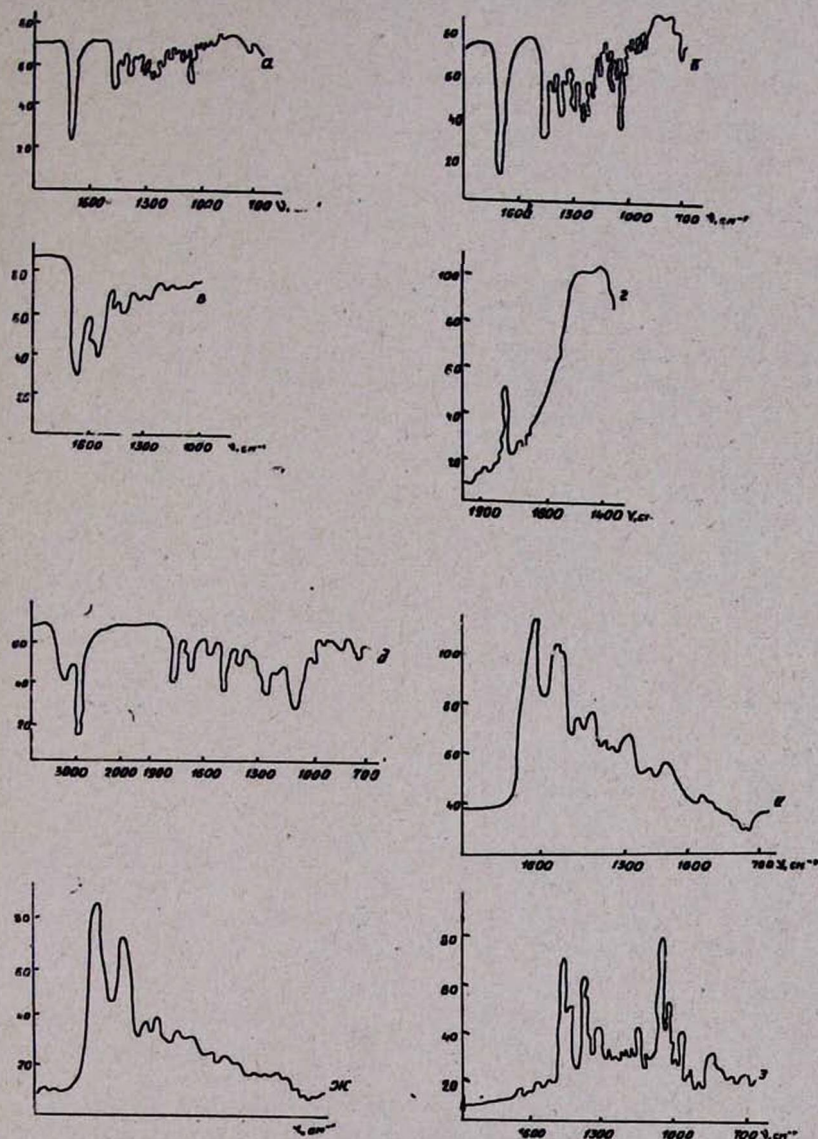


Рис. 1. Инфракрасный спектр поглощения эталонных соединений: дезоксихолевая кислота (а), холевая кислота (б), билирубин (в), известь (г), β -липид (д), γ -глобулин (е), альбумин (ж), холестерин (з). По вертикали пропускание в %.

этом сравнение полученного спектра со спектрами эталонных соединений дает представление о молекулярной структуре нерастворимой час-

ти данного желчного камня. Так, альбумин и билирубин, занимая полосу интенсивного поглощения (ν 1660—1560 см^{-1}), составляют основную часть камня. В то же время мукополисахариды, холевая кислота и фосфолипиды, представляя полосу слабого поглощения (ν 1180—720 см^{-1}), составляют незначительную часть камня.

Таблица

Идентификация полос поглощения образца желчного камня
(камень извлечен у больного при операции)

ν см^{-1}	Интенсивность	Отнесение
1660	очень сильная	ν (C=O), амид 1, билирубин, альбумин
1630	сильная	
1560	очень сильная	δ (NH) амид 1, билирубин, альбумин
1420	сильная	δ ($-\text{CH}_2-\text{N}+$)
1380	средняя	δ (CH_3)
1310	слабая	δ (NH) амид 1, мукополисахариды
1250	средняя	δ (NH)
1180	слабая	ν (P-O-C), ν (C-O-C) фосфолипиды
		O
1080	слабая	ν ($-\text{O}-\text{P}-\text{O}-$) фосфолипиды
1050		ν (S=O) мукополисахариды
990	слабая	ν (P-O-C) фосфолипиды
950	слабая	
880	слабая	δ (пирроловое кольцо), δ (CH) мукополисахариды
720	слабая	δ (CH_2), ν (S=O) мукополисахариды

Примечание. ν —валентные колебания, δ —деформационные колебания.

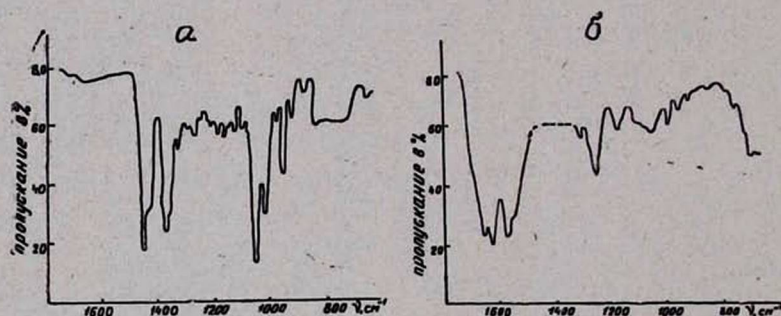


Рис. 2. Инфракрасный спектр поглощения а) растворимой, б) нерастворимой части камней билиарного тракта (г. Арташат).

Быстрота, воспроизводимость, одновременное получение полной информации о составе исследуемого субстрата позволяют рекомендовать метод ИК спектров поглощения как для исследования желчных камней, так и, возможно, для других медицинских исследований. Так, фармакологи применяли указанный метод для идентификации новых лекарственных веществ [1].

Метод инфракрасной спектроскопии даст возможность (при помощи сравнения ИК спектров поглощения камней билиарного тракта у жителей различных почвенно-экологических зон) создать модель образования камней желчного тракта и выискать пути для растворения этих конкрементов, что явится предметом наших дальнейших исследований.

Арташатская ЦРБ, Армянская ССР

Поступила 2/VIII 1978 г.

Ա. Գ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

ԼԵՂՈՒՂԻՆԵՐԻ ՔԱՐԵՐԻ ՔՆՆՈՒԹՅՈՒՆԸ ԻՆՖՐԱԿԱՐՍԻՐ ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԱՅԻ ՕԳՆՈՒԹՅԱՄԲ

Լեղաքարերի քննության համար ներկայումս օգտագործվում են շատ մեթոդներ (ռադիոիզոտոպային, սպեկտրոբիմիական, խրոմատոգրաֆիկ և այլն): Մեր ուղղությունը գրավեց կենսաբանական սուբստրատների և լեղաքարերի քննությունը ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիայի օգնությամբ:

Քննությունը կատարվում է մոլեկուլյար մակարդակի վրա: Քարերը լուծվում են օրգանական լուծիչներում և առանձին-առանձին քննվում լուծվող և չլուծվող ֆրակցիաները: Արդյունքները համեմատվում են նախօրոք ստացված էտալոնային մաքուր նյութերի հետ: Քննությունից պարզվեց, որ քարերը հիմնականում կազմված են մաքուր խոլեսթերինից (լուծվող ֆրակցիա), իսկ չլուծվող ֆրակցիան կազմված է հիմնականում լեղաթթուներից, սպիտակուցից, բիլիռուբինից և մուկոպոլիսախարիդներից:

A. G. PETROSSIAN

THE ANALYSES OF THE GALLSTONE WITH THE HELP OF INFRARED SPECTORS

The analyses of biological substracts of the gallstones with the help of infrared spectors attract our attention. The analyses are done in the molecular structure. The gallstones are dissolved in the organic solutions. The results are compared with the results of the etalone.

We have come to the conclusion, that the gallstones consist of clear cholesterine (soluble fraction) and gallacid, albumen, bilirubine and muchopolysacharids (unsoluble fraction).

ЛИТЕРАТУРА

1. Арзамасцев А. П., Яскина Д. С. Ультрафиолетовые и инфракрасные спектры лекарственных веществ. М., 1975.
2. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963.
3. Галеев М. А. Желчнокаменная болезнь. Уфа, 1975.
4. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1963.
5. Романцев Н. И. Новый хир. архив, 1972, 2, 4, 8, стр. 552.
6. Шустов В. Я. Дисс. канд. Саратов, 1966.
7. Чиргадзе Ю. Н. Инфракрасные спектры и структура полипептидов и белков. М., 1965.