

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ЖЕЛЧНЫХ КАМНЕЙ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

А.А. Пичугина

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Цыро Л.В.

Сургутский государственный университет,

Россия, Ханты-Мансийский автономный округ – Югра, г. Сургут, пр. Ленина, 1, 628412

E-mail: alina.com9@mail.ru

RESEARCH OF THE STRUCTURE OF GALLSTONES BY IR-SPECTROSCOPY METHOD

A.A. Pichugina

Scientific Supervisor: Ph. D. L.V. Tsyro

Surgut State University, Russia, Khanty-Mansiysk autonomous okrug – Ugra, Surgut, Lenin str., 1, 628412

E-mail: alina.com9@mail.ru

***Abstract.** The composition of gallstones was studied by IR spectroscopy. It is shown that it is possible to establish the presence in the gallstones of such compounds as bilirubin and its salts, calcium phosphates, calcium carbonate, which are present in them in small amounts and difficult to determine.*

Введение. Одним из наиболее распространенных гастроэнтерологических заболеваний является желчекаменная болезнь, т.е. образование камней в желчном пузыре, (что часто приводит к хирургическому вмешательству) которая является одной из причин хирургического вмешательства. В состав желчных камней входят как органические, так и неорганические вещества, такие как холестерин, билирубин и его соли, карбонат кальция, фосфат кальция и магния [1–3]. Образование камней в желчном пузыре происходит тогда, когда концентрация холестерина или билирубина превышает их растворимость в солях желчных кислот и фосфолипидах, в результате образуется один большой камень или несколько мелких [4, 5]. Желчные камни бывают разными по форме и размерам, кристаллической структуре, а также имеют различный цвет (от кремово-белого до черного), что связано с их разным химическим составом [6]. Исследованию состава желчных камней физико-химическими методами посвящено довольно много работ [7–9]. Однако до сих пор остается открытым вопрос о составе органической составляющей (аморфной части) желчных камней, т.к. такими методами как рентгенофазовый анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, растровая электронная микроскопия удалось установить лишь их элементный состав и соединения, имеющие хорошо сформированную кристаллическую структуру. Таким образом данное исследование будет полезно для понимания более полного состава желчных камней, которое может быть использовано для поиска путей предотвращения и лечения данной болезни.

Материалы и методы исследования. В качестве объектов исследования выступали желчные камни, полученные лапароскопической холецистэктомией. Исследуемые образцы имели светло-желтую окраску со слоистой структурой и размером от 5 до 16 мм. Для исследования состава желчных камней использовали метод ИК-спектроскопии. Для этого желчные камни перетирали до мелкодисперсного состояния и смешивали с KBr для приготовления таблетки. ИК-спектры регистрировали на приборе Agilent Technologies Cary 600 Series FTIR Spectrometer в диапазоне частот 4000–500 см⁻¹.

Результаты. На рисунке 1 представлены ИК-спектры желчных камней, согласно которым все исследуемые образцы имеют практически идентичный состав.

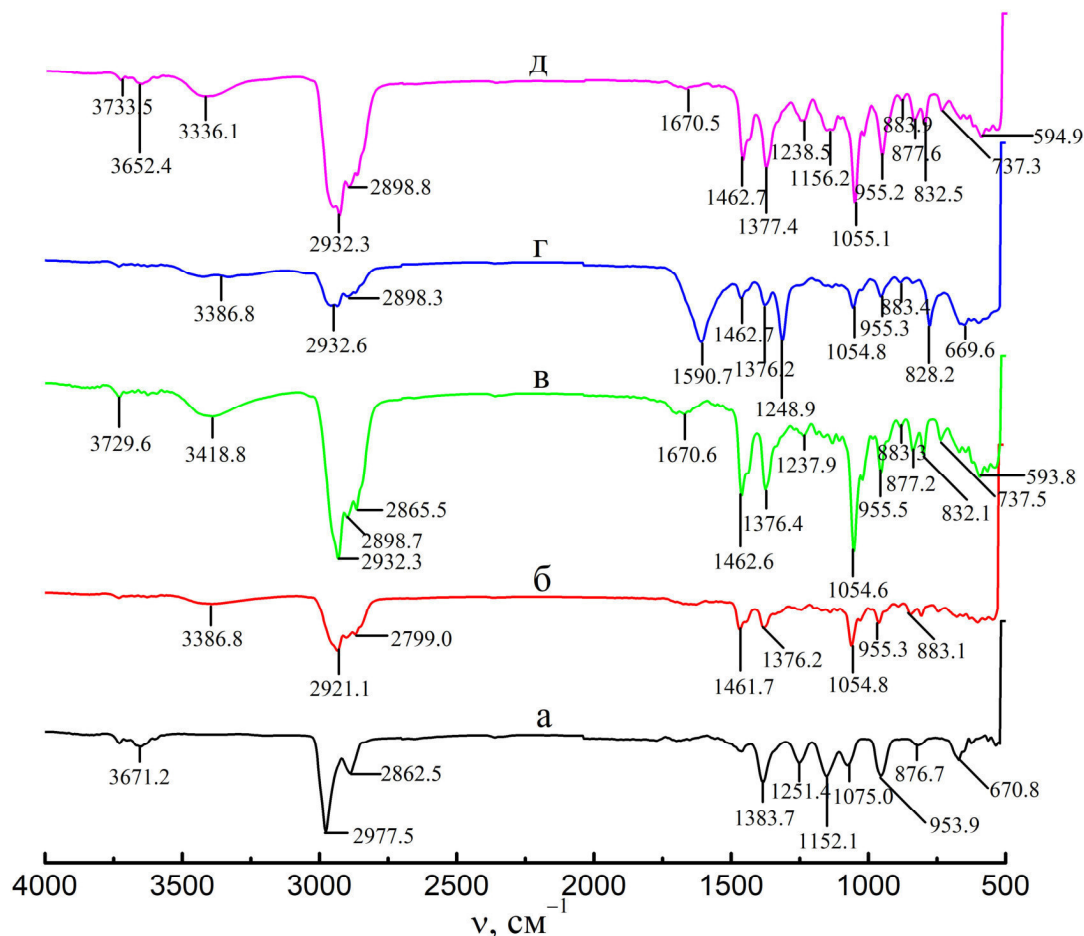


Рис. 1. ИК-спектры желчных камней

Во всех образцах присутствуют широкие полосы поглощения в области колебаний $3750...3650\text{ см}^{-1}$, которые соответствуют колебаниям ОН-групп кристаллизационной воды в холестерине. Область колебаний $3500...3000\text{ см}^{-1}$ указывает на присутствие в структуре исследуемых желчных камней молекулы билирубина, т.к. данная область колебаний соответствует валентным колебаниям пиррольной NH-группы в билирубине. Во всех исследуемых образцах желчных камней на ИК-спектрах присутствует широкий дублет при $2977...2932$ и 2899 см^{-1} , который соответствует ассиметричным колебаниям С–Н связей в CH_2 - и CH_3 -группах холестерина. Колебания в области 1670 см^{-1} и 1590 см^{-1} наблюдаемые в ИК-спектрах образцов *в* и *г* характерны для колебаний связей О–С=О в молекуле билирубина, также данная область соответствует валентным колебаниям связей С=О, С–N, С=C в молекуле билирубината кальция. Интенсивная полоса поглощения при 1462 см^{-1} и полоса поглощения при 1377 см^{-1} относятся к кольцевой деформации холестерина и деформационным колебаниям С–Н связей в CH_2 -группе холестерина соответственно. Полоса поглощения в области колебаний $1250...1235\text{ см}^{-1}$ характерна для ассиметричных валентных колебаний COOH-группы в молекуле билирубина, а также для колебаний связей $\nu(\text{C}-\text{O})$, $\nu(\text{C}-\text{H})$, $\delta(\text{N}-\text{H})$ в молекуле билирубината кальция. Область колебаний $1165...1150\text{ см}^{-1}$, а также полосы поглощения при 955 см^{-1} и 593 см^{-1} указывают на присутствие в структуре исследуемых желчных камней фосфатов кальция, т.к. данные колебания относятся к колебаниям связей PO_4^{3-} в

фосфатах и гидрофосфатах кальция. Интенсивная полоса поглощения при 1054 см^{-1} характерна для колебаний С–С связей кольца в молекуле холестерина. Полосы поглощения при $882, 877, 738, 670\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям CO_3^{2-} . Данные колебания указывают на то, что в структуре исследуемых образцов желчных камней присутствует карбонат кальция, причем в разных полиморфных модификациях. Так полоса поглощения при 883 см^{-1} характерна для колебаний связей в ватерите, а полоса поглощения при 877 см^{-1} соответствует колебаниям связей в кальците [10]. В ИК-спектрах всех исследуемых образцов наблюдается слабая полоса поглощения в области колебаний $835\text{--}815\text{ см}^{-1}$, которая соответствует колебаниям связей С–Н вне плоскости изгиба билирубина.

Проведенные исследования показали, что состав желчных камней разнообразен и его структура представляет собой сложную систему из связанных между собой органических и неорганических веществ.

Заключение. В работе показано, что метод ИК-спектроскопии позволяет выделить в желчных камнях помимо основного компонента – холестерина, такие вещества как билирубин, билирубинат кальция, фосфат и гидрофосфат кальция, а также карбонат кальция.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pichugina A., Tsyro L., Unger F. The analogy in the formation of hardness salts and gallstones according to the EPR study // AIP Conference Proceedings. – 2017. – V. 1899. – P. 050008-1–050008-6.
2. Stringer M.D., Roger D., Soloway R.D., Donald R., Taylor D.R., Riyad K., Toogood G. Calcium carbonate gallstones in children // Journal of Pediatric Surgery. – 2007. – V. 42. – P.1677–1682.
3. Schriever C.E., Jungst D. Association between cholesterol phospholipids vesicles and crystals in human gallbladder bile // Journal of Hepatology. – 1989. – V. 9. – N 4. – P. 541–546.
4. Abboud I.A. Concentration effects of trace metals in Jordanian patients of urinary calculi // Environmental Geochemistry and Health. – 2008. – V. 30. – P. 11–20.
5. Grunhage F., Lammert F. Pathogenesis of gallstones: a genetic perspective // Best Practice and Research Clinical Gastroenterology. – 2006. – V. 20. – N 6. – P. 997–1015.
6. Iordanidis A., Garcia-Guinea J., Giousef S., Angelopoulos A., Doulgerakis M., Papadopoulou L. Characterization of gallbladder stones from cholelithiasis patients of Northern Greece, using complementary techniques // Spectroscopy Letters. – 2013. – V. 46. – P. 301–306.
7. Унгер Ф.Г., Цыро Л.В., Пичугина А.А., Афанасьев Д.А., Киселев С.А. Электронный спиновый резонанс и рентгенофазовый анализ биоминералов // Вестник МГТУ им. Баумана. Сер. Естественные науки. – 2016. – № 4. – С. 107–122.
8. Rautray T.R., Vijayan V., Panigraphi S. Analysis of Indian pigment gallstones // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2007. – V. 255. – P. 409–415.
9. Пичугина А.А., Цыро Л.В., Афанасьев Д.А., Киселев С.А., Унгер Ф.Г. Изучение желчных камней спектроскопическими методами // Журнал прикладной спектроскопии. – 2017. – Т. 84. – № 1. – С. 101–105.
10. Taylor D.R., Crowther R.S., Cozart J.C., Sharrock P., Wu J., Soloway R.D. Calcium carbonate in cholesterol gallstones: polymorphism, distribution and hypotheses about pathogenesis // Hepatology. – 1995. – V. 22. – P. 488–496.