

**АНАЛОГИЯ В ФОРМИРОВАНИИ СОЛЕЙ ЖЕСТКОСТИ И ЖЕЛЧНЫХ КАМНЕЙ ПО  
ДАНЫМ ЭПР ИССЛЕДОВАНИЯ**А.А. Пичугина

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Л.В. Цыро, профессор, д.х.н. Ф.Г. Унгер

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [alina.com9@mail.ru](mailto:alina.com9@mail.ru)**THE ANALOGY IN THE FORMATION OF HARDNESS SALTS AND GALLSTONES, ACCORDING  
TO EPR STUDIES**A.A. Pichugina

Scientific Supervisor: Ph. D. L.V. Tsyro, Prof., Dr. F.G. Unger

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [alina.com9@ail.ru](mailto:alina.com9@ail.ru)

**Abstract.** *The article shows that the hardness salts contain the same crystalline phase as the pigment gallstones. Established the identity of the EPR spectra of hardness and pigment gallstones, containing in its composition of calcium carbonate. The analogy between the processes of formation of hardness salts and gallstones, which play a decisive role particles having open spin-orbital.*

**Введение.** Образование желчных камней происходит в результате осаждения нерастворимых компонентов желчи: холестерина, желчных пигментов, солей кальция и некоторых типов белков. Однако на данный момент механизмы их образования изучены мало, и существующие гипотезы являются дискуссионными, что связано со сложным вещественным и элементным составом камней, которые содержат в себе как минеральную, так и органическую составляющие, которые трудно разделить.

После того как в работе [1] было установлено, что сигнал электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в пигментных желчных камнях напрямую зависит от содержания билирубина, было проведено множество исследований, связанных с изучением спиновой составляющей желчных камней. В коллоидных системах частицы с открытыми спин-орбиталями, т.е. частицы с ненулевым спином, могут выступать в роли «центров» формирования ассоциативных комбинаций [2], которые играют ключевую роль в механизме формирования патогенных органоминеральных агрегатов (ОМА). В связи с этим установление наличия в желчных камнях частиц с открытыми спин-орбиталями позволит понять механизм их образования.

**Результаты.** В таблице 1 представлены результаты исследования желчных камней методом ЭПР. Из данных таблицы видно, что количество СЦ в желчных камнях изменяется в широких пределах от  $10^{17}$  до  $10^{20}$  спин/г.

Таблица 1  
Количество СЦ в желчных камнях  
по данным ЭПР исследования

Образец	$C_{СЦ}$ , спин/г
Ж4	$8,23 \cdot 10^{17}$
Ж12	$1,62 \cdot 10^{18}$
Ж1	$3,00 \cdot 10^{19}$
Ж5	$4,87 \cdot 10^{19}$
Ж7	$9,91 \cdot 10^{19}$
Ж6	$1,37 \cdot 10^{20}$
Карбонатный камень	$2,89 \cdot 10^{20}$

Холестериновые желчные камни имеют слоистую структуру, визуально слои можно различать по яркости окраски, которая обусловлена разным содержанием пигмента в слое. Слоистая структура камней свидетельствует:

- о сложном механизме их образования, которое определяется как условиями, в которых протекает процесс, так и временным фактором;
- о наличии общей закономерности образования слоев, а, следовательно, и формирования камней.

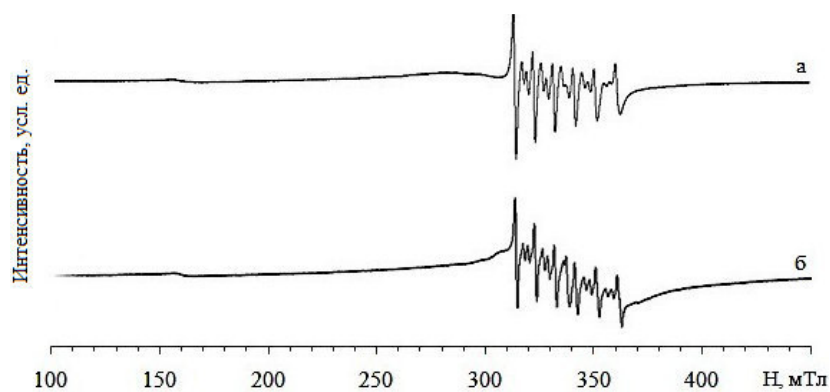


Рис. 1. Сопоставление ЭПР- спектров соли жесткости (а) и пигментной части желчного камня (б)

По данным работы [3] большой интерес для изучения представляет пигментная часть желчных камней. На рисунке 1 приведено сопоставление одного из ЭПР- спектров соли жесткости, полученной из воды Томской области, и ЭПР-спектра пигментной части желчного камня. Видно,

что спектры очень похожи. На спектрах присутствуют: широкая линия с  $g \sim 4,2$  относящаяся к спиновым центрам железа; широкая линия, определение  $g$ - фактора которой затруднительно, вероятнее всего, относящаяся к спиновым центрам меди; секстет, который принято относить к парамагнитному марганцу.

Образцы всех пигментов содержат разное количество фаз, а, следовательно, отличаются их соотношением, которое зависит от условий образования камня. Можно предположить, что образец с наименьшей степенью кристалличности, для которого не был установлен фазовый состав, состоит из аморфной фазы карбоната кальция и полимера билирубина. Необходимо отметить, что разделение пигментной и холестериновой частей могло быть не полным, поэтому на рентгенограммах образцов в виде аморфного гала могут присутствовать вещества, входящие в состав пигмента.

Из данных таблицы 2 видно, что в некоторых образцах преобладает содержание неустойчивых форм карбоната кальция (арагонита и ватерита, аморфной фазы), следовательно, при формировании этих фаз частицы карбоната кальция были изолированы от водной среды, т.к. превращение неустойчивых модификаций карбоната кальция в устойчивую (кальцит), как известно, происходит либо самопроизвольно в водной среде в присутствии кальцита (или других центров, способных быть зародышевыми центрами образования кристалла), либо при нагревании до  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Это может быть связано с тем, что частицы пигмента в желчи, которая состоит на 80 % из воды, были покрыты органическими соединениями, такими как желчные кислоты, фосфолипиды и холестерин.

Также, исходя из результатов рентгенофазового анализа, видно, что соли жесткости содержат такие же кристаллические фазы, что и пигмент желчного камня. Основное различие фазового состава солей жесткости и пигмента желчного камня состоит в том, что в пигменте желчных камней может содержаться заметно меньше кристаллической фазы, чем в солях жесткости.

Таблица 2

## Результаты рентгенофазового исследования

Образец	X, %	Фаза		
		Состав	Название	Доля, %
Ж7	15	не идентифицировано		
Ж12	42	CaCO <sub>3</sub>	Кальцит	50
		CaCO <sub>3</sub>	Ватерит	38
		CaCO <sub>3</sub>	Арагонит	12
Ж5	45	CaCO <sub>3</sub>	Кальцит	34
		CaCO <sub>3</sub>	Ватерит	66
Ж4	57	CaCO <sub>3</sub>	Кальцит	24
		CaCO <sub>3</sub>	Ватерит	29
		CaCO <sub>3</sub>	Арагонит	47
Карбонатный камень	75	CaCO <sub>3</sub>	Кальцит	93
		CaCO <sub>3</sub>	Ватерит	7
Ж1	89	CaCO <sub>3</sub>	Кальцит	88
		CaCO <sub>3</sub>	Ватерит	12
Соль жесткости	92	CaCO <sub>3</sub>	Кальцит	75
		CaCO <sub>3</sub>	Ватерит	14
		CaCO <sub>3</sub>	Арагонит	11

Различие карбонатного желчного камня и смешенного желчного камня состоит в том, что карбонатный камень почти полностью состоит из карбоната кальция, в меньшей степени содержит билирубин и полимеры билирубина, а смешанный желчный камень состоит из холестерина, содержащего в себе включения пигментной части, которая в свою очередь, состоит, главным образом, из карбоната кальция и полимеров билирубина.

Установлена идентичность ЭПР- спектров солей жесткости и пигмента желчных камней, содержащих в своем составе карбонат кальция, что позволяет судить об идентичности процессов, протекающих при формировании желчного камня и осаждении солей жесткости. Результаты исследования свидетельствуют о том, что частицы, имеющие открытые спин-орбитали, играют неотъемлемую роль в формировании желчного камня.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Elek G., Rockenbauer A. The free radical signal of pigment gallstones // *Klinische Wochenschrift*. – 1982. – V. 60. – P. 33–35.
2. Унгер Ф.Г. Квантовая механика и квантовая химия, или введение в квантовую химию: Курс лекций. – Томск: ТМЛ-Пресс, 2010. – 308 с.
3. Киселев С.А., Цыро Л.В., Афанасьев Д.А., Унгер Ф.Г., Соловьев М.М. Применение метода электронного парамагнитного резонанса для изучения желчных камней // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2014. – Т. 81. – № 1. – С. 141–145.