

ТЕОРЕТИЧНА І ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕДИЦИНА

<https://doi.org/10.35339/msz.2019.85.04.01>

УДК 616.62-003.7-073.584

*С.М. Колупасв, В.М. Лісовий, О.П. Березняк**

Харківський національний медичний університет

**Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»*

ІНФРАЧЕРВОНА СПЕКТРОСКОПІЯ В ОЦІНЮВАННІ МІНЕРАЛЬНОГО СКЛАДУ НИРКОВИХ КАМЕНІВ

За результатами інфрачервоної спектроскопії ниркових каменів, отриманих у 59 пацієнтів із сечокам'яною хворобою, у складі зразків було ідентифіковано широкий спектр хімічних сполук. Із останніх у найбільшій кількості представлені вевеліт (моногідрат оксалату кальцію), гідроксилапатит та сечова кислота. Монофазні камені мали місце у 8,4 % хворих. Дво-, три- та чотирифазний склад сечових каменів визначено у 37,2; 42,3 та 11,8 % пацієнтів відповідно. Проведення аналізу сечових каменів, отриманих у результаті самостійного відходження або шляхом застосування хірургічних методів, за допомогою інфрачервоної спектроскопії сприятиме правильному вибору індивідуальної програми метафілактики сечокам'яної хвороби в різних пацієнтів.

Ключові слова: сечокам'яна хвороба, мінеральний склад каменю, інфрачервона спектроскопія.

Вступ

Сечокам'яна хвороба посідає провідне місце у структурі урологічних захворювань. Поширеність її в сучасній популяції, за даними різних епідеміологічних досліджень, становить 5–13 % залежно від регіону [1, 2]. Дана патологія в більшості випадків має рецидивний характер [3]. З огляду на особливості рецидивування різних форм уролітіазу першочерговим завданням в аспекті вибору адекватної метафілактичної програми є визначення мінерального складу каменю [4]. Методом, який дозволяє найбільш точно ідентифікувати неорганічні й органічні компоненти у складі різних матеріалів і сьогодні широко використовується у фізичних і хімічних лабораторіях як у наукових, так і у практичних цілях, є інфрачервона спектроскопія [5]. Застосування даного методу в оцінюванні мінерального складу сечових каменів є доцільним і рекомен-

дується національними урологічними асоціаціями [6].

Мета даної роботи полягає у вивченні мінерального складу ниркових каменів методом інфрачервоної спектроскопії.

Матеріал і методи

Мінеральний склад ниркових каменів було вивчено у 59 хворих на сечокам'яну хворобу (38 чоловіків та 12 жінок) віком від 20 до 83 років, середній вік – (45,59±15,34) року. Камені було отримано в результаті самостійного відходження у 8 (13,5 %) хворих, а також після застосування різних хірургічних методів: екстракорпоральної ударно-хвильової літотрипсії – у 27 (45,7 %) хворих, перкутанної нефролітотрипсії – у 11 (18,6 %) пацієнтів, контактної уретеролітотрипсії – у 13 (22 %) обстежених.

Інфрачервоні спектри було записано на спектрофотометрі ІКС-29 (ЛОМО) у спект-

ральному діапазоні 4000–400 см⁻¹ (середня інфрачервона область). Досліджували порошкоподібні препарати, отримані розтиранням фрагментів сечових каменів у агатових ступках до розміру часток ~1–10 мкм. Зразки готували у вигляді прозорих спресованих таблеток із суміші калію броміду, що був матрицею, і досліджуваної речовини. Порошок розтирали і змішували у спеціальному закритому боксі. Пресування проводили безпосередньо перед реєстрацією спектрів. Мінеральний склад каменю оцінювали на підставі ідентифікації характерних для певних хімічних сполук смуг поглинання в інфрачервоному діапазоні [7–9].

Результати дослідження

У результаті аналізу інфрачервоних спектрів поглинання у складі сечових каменів було ідентифіковано широкий спектр хімічних сполук. Із них у найбільшій кількості представлені вевеліт (оксалату кальцію моногідрат), гідроксилапатит та сечова кислота, у окремих зразках було виявлено арагоніт та фторапатит (таблиця).

Види мінеральних сполук та частота їхнього виявлення у складі сечових каменів

Вид мінералу	Кількість зразків	
	абс.	%
Вевеліт	45	76,27
Гідроксилапатит	29	49,1
Сечова кислота	27	45,7
Веделіт	8	13,5
Урат амонію	5	8,47
Цистин	3	5,0
Карбонат кальцію	3	5,0
Фторапатит	2	3,3
Арагоніт	1	1,7

Монофазні камені, які склалися з одного мінералу, було виявлено у 5 (8,4 %) хворих. Вони представлені уратом амонію, кристалами сечової кислоти та вевелітом.

У більшості пацієнтів – 54 (91,5 %) – камені мали змішаний мінеральний склад, який в інфрачервоному спектрі характеризувався наявністю двох, трьох або чотирьох основних фаз, що відповідають різним мінеральним компонентам. Двофазну структуру каменю визначили у 22 (37,2 %) хворих, у всіх зразках мав місце вевеліт, який знаходився в комбінації з гідроксилапатитом у 10 (17 %) випадках, із фосфатом кальцію – у 8 (13,5 %) та з солями сечової кислоти – у 4 (6,7 %). Інфрачервоний спектр двофазного ниркового каменю, який

складається з вевеліту (80 %об.) та гідроксилапатиту (20 %об.), подано на *рис. 1, 2*.

Трифазний склад каменю визначили у 25 (42,3 %) хворих. У більшості випадків мала місце комбінація гідроксилапатиту і сечової кислоти в поєднанні з вевелітом – у 17 (28,8 %) хворих або веделітом – у 7 (11,8 %) пацієнтів. У 1 (1,7 %) зразку мало місце рідкісне поєднання сечової кислоти (70 %об.), арагоніту (10 %об.) та фторапатиту (20 %об.), *рис. 3, 4*.

Чотирифазні камені були ідентифіковані в 7 (11,8 %) випадках. Мали місце такі комбінації мінеральних компонентів: вевеліт, веделіт, карбонат кальцію, сечова кислота – у 3 (5 %) пацієнтів; гідроксилапатит, цистин, урат амонію, сечова кислота – у 4 (6,8 %) пацієнтів.

Обговорення результатів дослідження

Відповідно до рекомендацій Європейської асоціації урологів аналіз каменю є першим етапом алгоритму подальшої профілактики рецидивного каменеутворення [6, 10]. Серед великої кількості методів визначення мінерального складу найбільш прийнятними для

вивчення сечових каменів є інфрачервона спектроскопія і рентгенівська дифракція [11, 12], однак останній метод не отримав широкого розповсюдження через коштовність та обмежені можливості визначення хімічних субстанцій в аморфному стані [3]. У даному аспекті інфрачервона спектроскопія має переваги, а саме характеризується можливістю якісного визначення органічних і неорганічних сполук як у кристалічних, так і в аморфних фазах за характерним спектром поглинання ними світлової хвилі інфрачервоного діапазону [3, 13]. Крім того, для проведення досліджень за допомогою інфрачервоної спектроскопії потрібна мала кількість речовини (до 10 мг).

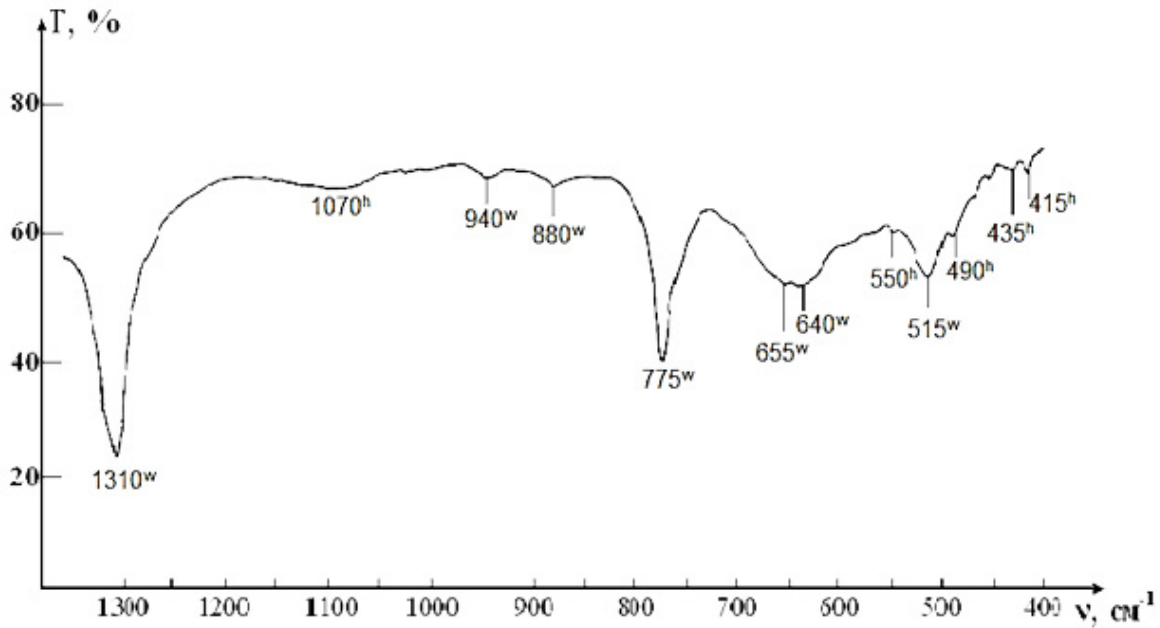


Рис. 1. Інфрачервоний спектр двофазного ниркового каменю (вевеліт + гідроксилапатит) у діапазоні частот 1400–400 cm^{-1} (інфрачервоні смуги поглинання: w – вевеліту; h – гідроксилапатиту)

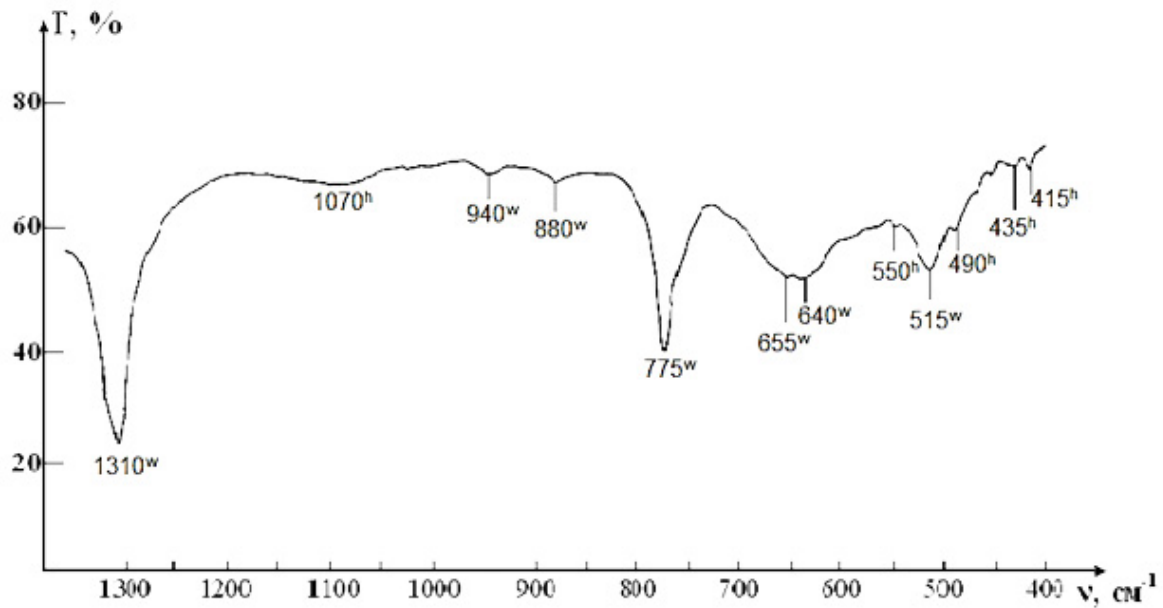


Рис. 2. Інфрачервоний спектр двофазного ниркового каменю (вевеліт + гідроксилапатит) у діапазоні частот 4000–1200 cm^{-1} (інфрачервоні смуги поглинання: w – вевеліту; h – гідроксилапатиту)

Ідентифікація мінерального складу сечового каменю має важливе значення в питанні розуміння особливостей етіопатогенетичних механізмів розвитку сечокам'яної хвороби в різних пацієнтів. Є відомості щодо асоціації

оксалатно-кальцієвих каменів із хронічним діарейним синдромом. Сечові камені з кальцію апатиту або комбінації кальцію апатиту і кальцію оксалату асоційовані з тубулярним ацидозом і первинним гіперпаратиреозом [14].

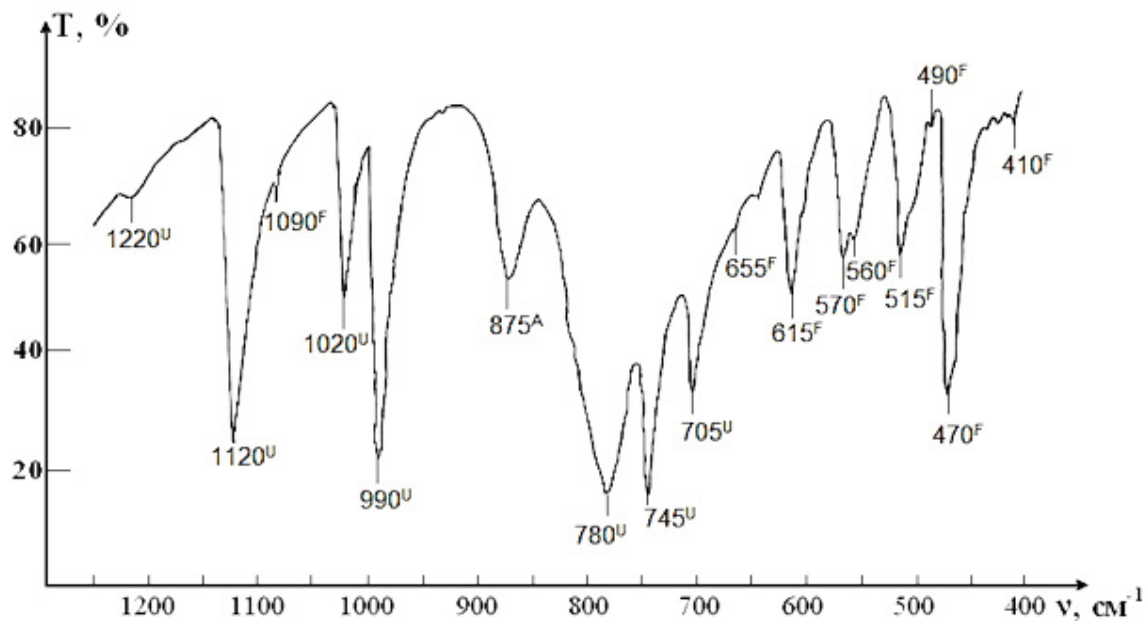


Рис. 3. Інфрачервоний спектр трифазного ниркового каменю (сечова кислота + арагоніт + фторапатит) у діапазоні частот 1200–400 cm^{-1} (інфрачервоні смуги поглинання: U – сечової кислоти; A – арагоніту; F – фторапатиту)

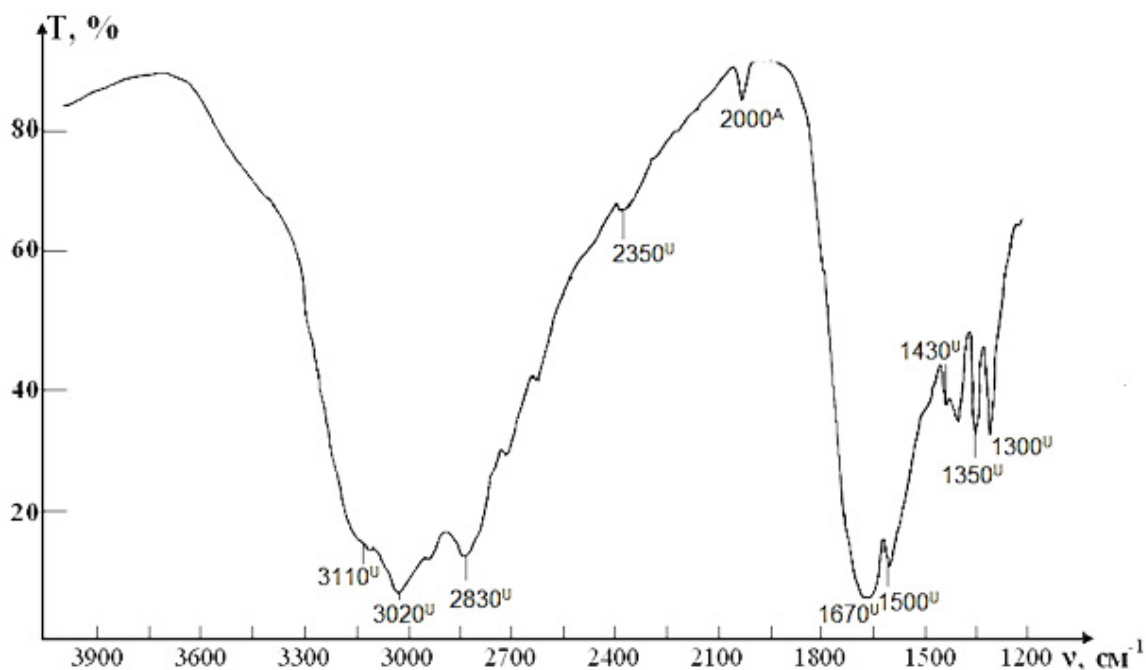


Рис. 4. Інфрачервоний спектр ниркового каменю (сечова кислота + арагоніт + фторапатит) у діапазоні частот 4000–1200 cm^{-1} (інфрачервоні смуги поглинання: U – сечової кислоти; A – арагоніту; F – фторапатиту)

Більшість ниркових каменів, які було вивчено в даному дослідженні, мали змішаний мінеральний склад. У одному зразку часто спостерігались комбінації неорганічних субстанцій, які

відповідно до сучасних уявлень про механізми літогенезу кристалізуються у протилежних значеннях рН сечі, що свідчить про багатоступовість процесу каменеутворення, коли в

різні часові періоди формування каменю ключову роль відіграють різні патологічні фактори.

Висновки

Ниркові камені в переважній більшості випадків мають змішаний мінеральний склад, превалюючим компонентом якого є вевеліт (моногідрат оксалату кальцію).

Список літератури

1. Ahmad F., Nada M.O., Farid A.B., Haleem M.A., Razack S.M.A. (2015). Epidemiology of urolithiasis with emphasis on ultrasound detection: a retrospective analysis of 5371 cases in Saudi Arabia. *Saudi J. Kidney Dis. Transpl.*, vol. 26 (2), pp. 386–391.
2. Sorokin I., Mamoulakis C., Miyazawa K., Rodgers A., Talati J., Lotan Y. (2017). Epidemiology of stone disease across the world. *World J. Urol.*, vol. 35, pp. 1301–1320.
3. Ma Rui-hong, Luo Xiao-bing, Li Qin, Zhong Hai-qiang (2017). The systematic classification of urinary stones combine-using FTIR and SEM-EDAX. *International Journal of Surgery*, vol. 41, pp. 150–161.
4. Daudon M., Dessombz A., Frochot V., Letavernier E., Haymann J.-Ph., Jungers P., Bazin D. (2016). Comprehensive morpho-constitutional analysis of urinary stones improves etiological diagnosis and therapeutic strategy of nephrolithiasis. *C. R. Chimie*, vol. 19, issue 11–12, pp. 1470–1491.
5. Heise H.M. (1997). Medical applications of infrared spectroscopy. *Progress in fourier transform spectroscopy*. Mink J., Keresztury G., Kellner R. (Ed.). *Mikrochimica Acta Supplement* (Vol. 14). Vienna: Springer.
6. Turk C., Neisius A., Petrik A., Seitz C., Skolarikos A., Thomas K. (2018). *Guidelines on urolithiasis*. European Association of Urology. Retrieved from <http://https://uroweb.org/wp-content/uploads/EAU-Guidelines-on-Urolithiasis-2018>.
7. Popescu (Pintilie) G. S., Ionescu I., Grecu Rodica, Preda Anisoara (2010). The use of infrared spectroscopy in the investigation of urolithiasis. *Revista Romana de Medicina de Laborator*, vol. 18, № 4/4, pp. 67–77.
8. Blanco Fr., Ortiz-Alias P., Lopez-Mesas M., Valiente M. (2015). High precision mapping of kidney stones using μ -IR spectroscopy to determine urinary lithogenesis. *J. Biophotonics*, vol. 8, № 6, pp 457–465, DOI 10.1002/jbio.201300201.
9. Sekkoum Kh., Cheriti A., Taleb S., Belboukhari N. (2016). FTIR spectroscopic study of human urinary stones from El Bayadh district (Algeria). *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 9, pp. 330–334.
10. Skolarikos A., Straub M., Knoll T., Sarica K., Seitz Ch., Petrik Al., Turk Chr. (2015). Metabolic evaluation and recurrence prevention for urinary stone patients: EAU Guidelines. *European Urology*, vol. 67, issue 4, pp. 750–763.
11. Ray E.R., Rumsby G., Smith R.D. (2016). Biochemical composition of urolithiasis from stone dust – a matched-pair analysis. *BJU Int.*, vol. 118 (4), pp. 618–624.
12. Mandel N.S., Mandel I.C., Kolbach-Mandel A.M. (2017). Accurate stone analysis: the impact on disease diagnosis and treatment. *Urolithiasis*, vol. 45 (1), pp. 3–9, DOI 10.1007/s00240-016-0943-0.
13. Kanchana G., Sundaramoorthi P., Jeyanthi G.P. (2009). Bio-chemical analysis and FTIR-spectral studies of artificially removed renal stone mineral constituents. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, vol. 8, № 2, pp. 161–170.
14. Pak C.Y., Poindexter J.R., Adams-Huet B., Pearle M.S. (2003). Predictive value of kidney stone composition in the detection of metabolic abnormalities. *Am. J. Med.*, vol. 115 (1), pp. 26–32.

С.М. Колупаев, В.Н. Лесовой, Е.П. Березняк

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ОЦЕНКЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ПОЧЕЧНЫХ КАМНЕЙ

По результатам инфракрасной спектроскопии почечных камней, полученных у 59 пациентов с мочекаменной болезнью, в составе образцов был идентифицирован широкий спектр химических соединений. В последних в наибольшем количестве представлены вевелит (моногидрат оксалата кальция), гидроксилпатит и мочевая кислота. Монофазные камни имели место у 8,4 % больных.

Двух-, трех- и четырехфазный состав образцов определен у 37,2; 42,3 и 11,8 % пациентов соответственно. Проведение анализа почечных камней, полученных в результате самостоятельного отхождения или вследствие применения хирургических методов, с помощью инфракрасной спектроскопии будет способствовать правильному выбору индивидуальной программы метафилактики мочекаменной болезни у разных пациентов.

Ключевые слова: мочекаменная болезнь, минеральный состав камня, инфракрасная спектроскопия.

S.M. Kolupayev, V.N. Lesovoy, E.P. Bereznyak

INFRARED SPECTROSCOPY IN THE ASSESSMENT OF THE MINERAL COMPOSITION OF KIDNEY STONES

As a result of infrared spectroscopy of kidney stones obtained from 59 patients with urolithiasis, a wide range of chemical compounds were identified in the samples, in which whewellite (calcium oxalate monohydrate), hydroxylapatite and uric acid were presented in the largest quantities. Monophasic stones were found in 8.4 % of patients. The two-phase, three-phase and four-phase composition of the samples was determined in 37.2 %, 42.3 % and 11.8 % of patients respectively. Carrying out infrared spectroscopy of kidney stones obtained as a result of self-passage or due to the use of surgical methods will contribute to the correct choice of an individual program for metaphylaxis of urolithiasis in different patients.

Keywords: urolithiasis, mineral composition of stone, infrared spectroscopy.

Надійшла 25.10.19

Відомості про авторів

Колупаєв Сергій Михайлович – кандидат медичних наук, доцент кафедри урології, нефрології і андрології ім. А.Г. Подреза Харківського національного медичного університету.

Адреса: 61037, м. Харків, пр. Московський, 195, Обласний клінічний центр урології і нефрології ім. В.І. Шаповала.

Тел.: +38(067)573-23-14.

E-mail: sm_kolupayev@ukr.net.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4314-5122>.

Лісовий Володимир Миколайович – доктор медичних наук, професор, член-кореспондент НАМН України, завідувач кафедри урології, нефрології та андрології ім. А.Г. Подреза Харківського національного медичного університету.

Адреса: 61037, м. Харків, пр. Московський, 195, Обласний клінічний центр урології і нефрології ім. В.І. Шаповала.

Тел.: +38(057)738-52-70.

E-mail: urology.knmu@ukr.net.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2301-2229>.

Березняк Олена Петрівна – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник лабораторії нових технологій металів тиском Національного наукового центру «Харківський фізико-технічний інститут».

Адреса: 61108, м. Харків, вул. Академічна, 1, ННЦ ХФТІ.

Тел.: +38(057)349-10-39.

E-mail: bereznyak@kipt.kharkov.ua.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2126-346X>.