

红外光谱法与化学法对尿路结石主要成分分析比较*

韩琛璐¹, 冯凤玉¹, 陈慧¹, 佃林萍¹, 黄思琪¹, 林思美¹, 潘筱媛¹, 朱寒亮², 吴文起^{2△} (1. 广州医科大学第一临床学院 510120; 2. 广州医科大学附属第一医院泌尿外科/广东省泌尿外科重点实验室 510230)

【摘要】 目的 通过红外光谱分析法及化学法对尿路结石进行成分分析, 比较二者在尿路结石诊断及预防中的临床价值。**方法** 分别应红外光谱法和化学法对 903 例尿路结石进行成分分析, 并对分析结果进行总结。**结果** 红外光谱分析法测得的结石晶体成分类型明显多于化学分析法, 二者检测为同一种主要成分的比例为 76.30%, 其中草酸钙结石检出率最高。与红外光谱分析法比较, 化学法对草酸钙的检测灵敏度为 98.34% (653/664), 差异无统计学意义 ($P > 0.05$), 特异度为 22.59% (54/239), 差异有统计学意义 ($P < 0.01$)。**结论** 红外光谱法及化学法对尿路结石成分分析均具有临床意义, 但前者准确性更高, 应根据实际情况选择结石分析方法。

【关键词】 尿路结石; 红外光谱法; 化学法; 分析比较

DOI: 10.3969/j.issn.1672-9455.2013.24.005 文献标志码: A 文章编号: 1672-9455(2013)24-3258-02

Comparison between Infrared Spectroscopy and chemical method in analyzing components of lithangiuria* HAN Chen-lu¹, FENG Feng-yu¹, CHEN Hui¹, DIAN Lin-ping¹, HUANG Si-qi¹, LIN Si-mei¹, PAN You-yuan¹, ZHU Han-liang², WU Wen-qi^{2△} (1. the First Clinical College of Guangzhou Medical College, Guangzhou, Guangdong 510120, China; 2. Department of Urology, the First Affiliated Hospital of Guangzhou Medical College, Guangdong Key Laboratory of Urology, Guangzhou, Guangdong 510120, China)

【Abstract】 Objective To analyse the main component of lithangiuria by infrared spectroscopy and chemical method, and to compare the clinical value of these two methods in the diagnosis and prevention lithangiuria.

Methods The main component of lithangiurias from 903 cases were determined by infrared spectroscopy and chemical method respectively, and then summarized the result combining with clinical datas. **Results** Types of stone crystal components detected by infrared spectroscopy were significant more than types detected by the chemical method, and the proportion of consistency result from these two methods was 76.30%, with the highest detection rate of calcium oxalate stones. Compared with infrared spectroscopy, the detection sensitivity of calcium oxalate stones by chemical method was 98.34% (653/664), there was no difference between the two methods ($P > 0.05$); And the specificity was 22.59% (54/239), there was significant difference between them ($P < 0.01$). **Conclusion** Both of infrared spectroscopy and chemical method have clinical value to analysis lithangiuria, and the former has higher accuracy. The stone analysis methods should be chose according to the actual situation of the hospital.

【Key words】 lithangiuria; infrared spectroscopy; chemical method; analytic comparison

尿路结石是泌尿系统的常见病及多发病, 治疗后复发率较高, 成为目前临床上治疗及预防尿路结石的难题之一, 由于结石的发生及复发与结石成分等密切相关, 因此准确的结石成分分析对于预防尿路结石的复发具有重要临床意义^[1-2]。本文对广州医科大学附属第一医院 2009 年 1 月至 2012 年 11 月 903 例尿路结石标本分别进行了红外光谱分析及化学分析, 现将结果报道如下。

1 资料与方法

1.1 一般资料 本组选自广州医学院第一附属医院泌尿外科 2009~2012 年因尿路结石住院患者手术后所获得的尿路结石标本 903 例, 男 531 例, 女 372 例, 比例 1.43:1; 年龄 1~88 岁, 平均 (47.6±14.0) 岁。

1.2 方法

1.2.1 红外光谱法 采用 Thermo Nicolet380 红外光谱仪分析系统对结石进行成分分析。应用卤化物压片法, 选用溴化钾等稀释剂来降低散射。取少量研磨混匀的结石, 按 1:20 的比

例加入溴化钾, 用压片机压制薄片, 放入仪器检测, 电脑绘制图谱后自动解析并报告结石主要成分。

1.2.2 化学分析法 使用广州医学院第一附属医院泌尿外科实验室自制的结石分析试剂盒。按如下方法进行操作: 研磨混匀结石标本后用小勺舀取结石粉末各 1 勺 (约 1~2 mg), 分别置于白板的 3 个孔及 3 只试管内, 按如下顺序加入试剂检测结石成分。(1)尿酸: 孔 1 中分别滴入尿酸试剂 I、II 各 2 滴, 呈蓝色为阳性; (2)铵盐: 孔 2 中滴入铵试剂 3 滴, 黄色或红棕色沉淀为阳性 (设空白对照); (3)胱氨酸: 孔 3 中依次滴入胱氨酸试剂 I 2 滴, 试剂 II 1 滴, 试剂 III 2 滴, 5 min 后呈蓝色为阳性; (4)磷酸盐: 试管 1 中滴入磷酸试剂 3~4 滴, 摇匀, 静置 3 min, 溶液呈黄色或管壁有黄色沉淀为阳性 (如温度低或显色不明显, 可于乙醇灯上稍加热, 若有气泡产生, 静置片刻, 待气泡消失后再作判断); (5)碳酸盐: 在试管 2 中沿试管壁滴入盐酸试剂 2 滴, 如有气泡产生, 则为阳性; (6)草酸盐: 在试管 2 中继续滴入草酸试剂 5 滴, 摇匀, 如出现白色混浊, 则为阳性; (7)钙:

在试管 3 中滴入盐酸试剂 2 滴和钙镁试剂 4 滴,白色沉淀则为阳性;(8)镁:在试管 3 中继续滴入镁试剂 2 滴,摇匀,出现蓝色沉淀则为阳性。

1.3 统计学方法 采用 SPSS13.0 软件对数据进行统计,计数资料比较采用 Fisher 检验,以 $P<0.05$ 为差异有统计学意义。

2 结 果

两种方法检测各项尿路结石成分结果见表 1。本组 903 例结石患者男女比例为 1.43:1,低于此前关于尿路结石发病率男女比例为 3:1 的报道。903 例结石标本的分析结果见表 1,红外光谱法测得的结石晶体成分明显多于化学法,无论是化学法还是红外光谱法,草酸钙结石检出率最高。采用红外光谱法检出草酸钙 664 例(73.53%),其中一水草酸钙(COM)533 例(59.01%),二水草酸钙(COD)131 例(14.51%)。尿酸(盐)

107 例(11.85%),羟基磷灰石 81 例(8.97%),磷酸镁铵 38 例(4.21%),黄嘌呤 4 例(0.44%),一水磷酸二氢钙 6 例(0.66%),二氧化硅 1 例(0.11%)及胱氨酸 2 例(0.22%)。化学法检出草酸钙 838 例(92.80%),磷酸镁铵 39 例(4.32%),磷酸钙 11 例(1.22%),尿酸(盐)13 例(1.44%)及胱氨酸 2 例(0.22%)。红外光谱法和化学法检出同一种主要成分结石的比例是 76.30%。红外光谱法检测草酸钙结石(COM+COD)664 例,其中 653 例红外光谱法和化学法检测结果均为草酸钙结石,二者均没有检测到草酸钙结石的有 54 例,化学法检测为草酸钙结石而红外光谱分析检测为非草酸钙结石的有 185 例,红外光谱法检测为草酸钙结石而化学法检测非草酸钙结合 11 例,与红外光谱分析比较,化学法对草酸钙的检测灵敏度为 98.34%(653/664),差异无统计学意义($P>0.05$),特异度为 22.59%(54/239),差异有统计学意义($P<0.01$)。

表 1 尿路结石成分分析结果(n=903)

红外光谱分析	化学法						总例数
	草酸钙	磷酸镁铵	磷酸钙	尿酸	尿酸胺	胱氨酸	
COM	525	3	5	—	—	—	533
COD	128	1	2	—	—	—	131
尿酸	93	—	1	12	—	—	106
尿酸胺	1	—	—	—	—	—	1
羟基磷灰石	66	15	—	—	—	—	81
磷酸镁铵	17	20	1	—	—	—	38
黄嘌呤	4	—	—	—	—	—	4
一水磷酸二氢钙	3	—	2	—	1	—	6
二氧化硅	1	—	—	—	—	—	1
D-胱氨酸	—	—	—	—	—	1	1
L-胱氨酸	—	—	—	—	—	1	1
总例数	838	39	11	12	1	2	903

注:—表示无数据。

3 讨 论

尿路结石是泌尿系统常见病,虽绝大多数尿路结石可手术或非手术方法治愈,但其发病率及复发率仍有增高趋势,因此如何有效预防尿路结石是近年来的研究热点。研究表明,结石的发病率及复发率与结石成分、饮食、生活习惯等密切相关,准确地测定结石成分可以通过对患者的饮食提供建议,降低结石复发概率^[3-4]。因此,结石成分的测定对于找寻尿路结石的成因、预防策略和诊疗具有重要临床意义。

目前临床上对尿路结石成分的分析方法主要有化学分析方法及物理分析方法。化学分析方法是最早开展的结石成分分析方法,所需样本量较多,可破坏结石标本结构,在结石定性分析上只能作为已知成分的鉴定,不能发现新成分,而在定量中对于某些微量元素的测定不够灵敏,不能区分水合作用的程度,也不能分辨某些相似的结晶体,如磷灰石和钙磷石等^[5]。由于试剂盒各反应的灵敏度和特异度有差异而导致假阳性和假阴性,特异度较低,目前在欧美发达国家已经基本不再使用^[6]。尿路结石成分复杂,而本文检测结果显示化学分析法只能对 6 种成分进行检测,限制了其在临床的应用。但化学分析法具有操作简便快捷、易判断、检测可信度较高等突出优点,

且由于试剂盒价格低廉,易被患者接受,无需复杂特殊仪器和药品,可以满足临床一般需要,因此在基层医院使用较普遍。物理分析方法主要有差热分析和热重分析、原子光谱分析、红外光谱分析、X 射线衍射分析、扫描电镜分析等^[7]。其中比较理想且最常用的是红外光谱分析方法,其操作简单,分辨率及灵敏度较高,可用于分析结石的晶体成分和非晶体成分,同时可分析无机和有机化合物,检测速度快,可大大提高检测效率及准确度^[8-11]。红外光谱分析法需要昂贵的光谱分析仪,且对技术人员要求较高,因此目前国内多在较大型医院使用。

临床上尿路结石中以草酸钙结石最多,虽然化学法不能区分其中的 COM 和 COD,但本文分析结果显示,化学法与红外光谱法相比,对草酸钙结石检测的灵敏度也可达 98.34%,可以达到针对结石成分进行预防的目的,而且二者检出同一种主要成分结石的概率是 76.30%,可以满足临床的基本需要。因此红外光谱法和化学法对尿路结石成分分析均具有实际意义,后者虽没前者准确,但也能满足临床一般需要,二者对尿路结石的诊断、治疗及预防均具有重要临床价值。因此,在无条件进行红外光谱法的基层医院应进行化学法分析结石成分以指导临床,而有条件进行红外光谱法时应尽量(下转第 3262 页)

梗死,91%的 ST 段抬高型心肌梗死及约 50%的不稳定型心绞痛患者血液中增高,并且与 Mb、CK-MB、cTnT 相比,GPBB 是敏感性最高的标志物;在不稳定性心绞痛患者中,GPBB 阳性比 GPBB 阴性的患者有更高的心血管事件风险及预后较差,提示 GPBB 可能用于不稳定型心绞痛患者的危险分层。

虽然血清 GPBB 在心肌缺血发生后早期可升高,但 GPBB 在脑组织中的含量与心肌组织相当,只有在除外血脑屏障损伤所致的 GPBB 增高后,可认为 GPBB 增高由心肌损伤所致。另外,临床上许多 ACS 患者就诊时胸痛时间已经超过 4 h,此时可将 GPBB 与其他心肌损伤标记物联合检测以提高诊断的准确度^[10]。然而,GPBB 要作为一种新的心肌损伤早期诊断标志物,其在临床上的应用还需要进行大样本研究,从而为临床医生早期诊断提供有力依据。

参考文献

- [1] Hamm CW, Bassand JP, Agewalt S, et al. ESC Guidelines for the management of acute coronary syndromes in patients presenting without persistent ST-segment elevation; The Task Force for the management of acute coronary syndromes (ACS) in patients presenting without persistent ST-segment elevation of the European Society of Cardiology (ESC) [J]. Eur Heart J, 2011, 13(3): 171-228.
- [2] Lee J, Romero R, Dong Z, et al. Glycogen Phosphorylase Isoenzyme BB Plasma Concentration Is Elevated in Pregnancy and Preterm Preeclampsia [J]. Hypertension, 2012, 59(2): 274-282.
- [3] Bozkurt S, Kaya EB, Okutucu S, et al. The diagnostic and prognostic value of first hour glycogen phosphorylase isoenzyme BB level in acute coronary syndrome [J]. Cardiology J, 2011, 18(5): 496-502.

- [4] Cubranic Z, Madzar Z, Matijevic S, et al. Diagnostic accuracy of heart fatty acidbinding protein (H-FABP) and glycogen phosphorylase isoenzyme BB (GPBB) in diagnosis of acute myocardial infarction in patients with acute coronary syndrome [J]. Biochem Med (Zagreb), 2012, 22(2): 225-236.
- [5] Roger VL, Go AS, Lloyd-Jones DM, et al. Executive summary: heart disease and stroke statistics—2012 update: a report from the American Heart Association [J]. Circulation, 2012, 125(1): 188-197.
- [6] Lippi G, Mattiuzzi C, Comelli L, et al. Glycogen phosphorylase isoenzyme BB in the diagnosis of acute myocardial infarction: a meta-analysis [J]. Biochemia Med (Zagreb), 2013, 23(1): 78-82.
- [7] Lippi G, Sehen F, Montagnana M, et al. Influence of acute physical exercise on emerging muscular biomarkers [J]. Clin Chem Lab Med, 2008, 46(9): 1313-1318.
- [8] Singh V, Martinezclark P, Pascual M, et al. Cardiac biomarkers—the old and the new: a review [J]. Coron Artery Dis, 2010, 21(4): 244-256.
- [9] Bozkurt S, Kaya EB, Okutucu S, et al. The diagnostic and prognostic value of first hour glycogen phosphorylase isoenzyme BB level in acute coronary syndrome [J]. Cardiol J, 2011, 18(5): 496-502.
- [10] Lacnák B, Stejskal D, Jedelsky L, et al. Utilization of glycogen phosphorylase BB measurement in the diagnosis of acute coronary syndromes in the event of chest pain [J]. Vnitr Lek, 2007, 53(11): 1164-1169.

(收稿日期: 2013-04-22 修回日期: 2013-07-15)

(上接第 3259 页)

选用此种方法,以使检验结果更准确。

目前对结石进行精确分析仍有一定困难,因为多数结石成分是非常复杂而并非单一的。因此,无论是化学方法分析或者是物理方法分析都具有各自的优缺点^[7]。红外光谱法是目前国外应用最广泛的结石分析方法之一,对结石核心、各层面及外表进行观察并得出准确结果,但是目前还没有一种方法让大家对结石的成分能完全认识,因此,根据目前对结石性质的认识,结合目前的设备条件和技术选择合适的一种或几种方法联合分析,方能更好地满足临床的需要。

参考文献

- [1] 陈健,张亚大,谭广兴.泌尿系草酸钙结石的分析方法研究进展 [J]. 中国全科医学, 2010, 13(8): 2773-2775.
- [2] 严春寅,王亮良.尿路结石的流行病学特点及其预防 [J]. 临床外科杂志, 2008, 16(11): 733-734.
- [3] 杨兵,孙西钊,李龙,等. 102 例尿路结石成分分析 [J]. 安徽医科大学学报, 2011, 46(1): 87-88.
- [4] 康亚平. 通过饮食干预对泌尿系结石复发率影响的研究 [J]. 中国中医药现代远程教育, 2012, 8(19): 99.
- [5] 李志明,满瑞林,陈岚,等. 泌尿系结石分析方法的进展

[J]. 华夏医学, 2005, 18(6): 1072-1074.

- [6] Grácia-García G, Millán-Rodríguez F, Rousaud-Barón F, et al. Why and how we must analyze urinary calculi [J]. Actas Urol Esp, 2011, 35(6): 354-362.
- [7] 耿波. 简述泌尿系结石分析 [J]. 中国伤残医学, 2011, 19(7): 109-110.
- [8] 谭燕华,欧阳健明,马洁,等. 红外光谱法在草酸钙结石研究中的应用 [J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(4): 700-704.
- [9] 章璟,王国增,姜宁,等. 尿酸结石红外光谱成分分析 [J]. 实用医学杂志, 2010, 26(19): 3576-3578.
- [10] Singh I. Renal geology quantitative renal stone analysis by Fourier transform infrared spectroscopy [J]. Int Urol Nephrol, 2008, 40(3): 595-602.
- [11] Wignall GR, Cunningham IA, Denstedt JD. Coherent scatter Computed Tomography for structural and compositional stone analysis: a prospective comparison with infrared spectroscopy [J]. J Endourol, 2009, 23(3): 351-357.

(收稿日期: 2013-05-18 修回日期: 2013-07-28)