

胰腺结石一例的物质成分及其沉淀特点

高 凡 赵人芳 侯 隽 蒋汶田 李孝军 张来春

(中国地质科学院天津地质矿产研究所)

胰腺结石是我所刘德泉同志在天津市第一中心医院进行手术治疗时取出的。人体结石, 常见于患者的胆道、肾脏、输尿管及膀胱等部位。而胰腺结石的病例, 较为少见。1964年魏南章等曾报告胰腺结石一例, 最近钱荣立等(1980)报导了北京医学院附属第一医院20年来收治的胰腺结石只有4例。结石无论长在人体的那一部位, 都会影响到它的正常生理机能, 给患者带来痛苦和危害。笔者等首先用显微镜观察, 配合X光、红外光谱、差热、电子探针分析等手段, 初步观察了它的形态, 研究了它的物质成分, 也由其沉淀特点提出一些成因方面的看法。

一、结石的形态特征

结石样品重2.5克, 褐黄色—白色碎块状, 直径在3毫米以上的, 计有15块。最大的一块长1.5厘米, 直径8毫米, 略呈圆柱状(图版I—1、2)。大小碎块, 都是大小不等不定形或滚圆状或圆形颗粒由同种物质胶结而成, 大小空隙很多, 形状各异。各碎块的颗粒, 常为白色; 胶结物和空隙的内壁, 常为淡黄色或黄褐色。不同的物质常反映不同的颜色。这些碎块在胰腺中可能是集结在一起的, 是在手术后经摘取迁移、组织干涸而破裂的。

在实体显微镜下观察最大圆柱状碎块,

它是由黄褐色胶结物胶结的黄白色大小不等颗粒的堆积物, 质较坚硬。在失掉胶结物时, 则形成空隙, 呈圆形、尖角形、方形、腔肠状等等形状。

腔肠状空隙的边壁, 是个弯曲的微细隔板, 它由白色颗粒紧密胶合而成, 为发育扩展而形成碎块的圆滑皮壳。在上述15块碎块中, 有三块具有这种圆滑皮壳(图版I—1上、中、左)

这种圆滑皮壳有时呈封闭状, 脱落后, 就形成了空心颗粒。凿破它的外壳, 可见空洞里的奇景(图版I—1, 近中心一块), 内壁生有微小锥状和板状白色晶体, 好象天然溶洞中缩小的溶岩景色, 皮壳厚度不足1/4毫米, 褐黄色。

二、结石的物质成分鉴定

用研究岩石和矿物的方法研究人体结石, 始于四十年代的普里恩(1947)、史蒂文森(1950)等人, 他们用油浸法和研究岩石学的薄片法, 鉴定结石中的矿物组分和其结构上的特点, 获得了初步成功。本文结石研究, 除用传统岩石学方法外, 更配合X光衍射、红外、光谱、差热、电子探针等手段, 揭示了它主要由两种物质组成, 含量最大的是碳酸盐矿物—方解石, 少量的是磷酸盐。现在分述如下:

1. 碳酸盐结石

碳酸盐呈晶质方解石 (CaCO_3) 出现。镜下观察, 方解石结晶为集合体, 多见孔隙。上述碎块的颗粒、空隙边壁、空心颗粒, 实心颗粒、圆滑皮壳等多种形态的构成物质, 多为显白色的方解石。方解石是结晶的主要组成矿物。

方解石呈板柱状、不定形粒状结晶。前者一般在 $0.3 \text{ 毫米} \times 0.1 \text{ 毫米}$ 上下, 后者直径在 0.1 毫米 左右。解理可见, 但不完全。颗粒内部常显污浊, 透明度低, 反射光下, 白土状。其边缘常是洁净透明的 (图版 I-6)。高倍镜下观察, 污浊部分是由不透明一半透明微细质点的包体所引起。

在薄片中或在 $n=1.54$ 浸油中, 颗粒显示突起高, 闪突起很明显。干涉色高级白。光性: 一轴晶, 负光性。

折光率测定: 在不同颗粒上, 用旋转针法和碎屑油浸法测定结果如表 1。

表 1

样 品	测定方法	测定值	平均值
第一粘粒	旋转针法	$N\omega = 1.6464$	$N\omega = 1.6451$
空心粒皮壳	碎屑油浸法	$N\omega = 1.6437$	
第一粘粒	旋转针法	$N\epsilon = 1.4965$	$N\epsilon = 1.4913$
第二粘粒	旋转针法	$N\epsilon = 1.4860$	

薄片经医学上常用的苏水和伊红染色法染色在颗粒上生成许多均匀的紫色斑点 (图



图 1 原样红外光谱图

版 I-3), 同样证实为碳酸盐。

红外光谱原样分析:

实验条件: 压片法, 参比化合物 KBr

分析结果为方解石, 见图 1。图中主要有 $1414, 874, 712 \text{ 厘米}^{-1}$ 三个明显的吸收峰。其中 1414 厘米^{-1} 的吸收峰强而宽, 其余 $874, 712 \text{ 厘米}^{-1}$ 的二个吸收峰强度较弱但是尖锐。靠近 1010 厘米^{-1} 位置有微小的隆起, 这是由于样品含有少量的磷酸盐所引起的。

X射线原样分析

实验条件: X衍射法, 阳极铁靶, 管压 35 千伏, 管流 10 毫安。

分析结果为方解石。X衍射曲线见图 2。X衍射分析数据见表 2。

表 2

l	d	hkl	l	d	hkl
2	4.2064		2	1.4367	$\bar{1}\bar{1}2$
5	3.3510	112β	3	1.4211	444
10	3.0278	112	1	1.3357	424
1	2.8400		1	1.2945	314
3	2.4933	011	1	1.1774	323
5	2.2802	102	2	1.1521	215β
5	2.0895	002	1	1.0654	446
5	1.9103	202	3	1.0439	$215, 004$
5	1.8719	213	1	1.0341	315
1	1.6234	$0\bar{1}2$	1	1.0115	336
2	1.6002	$1\bar{1}2$			
2	1.5157	224			
1	1.4712	203			

原样差热分析

实验条件: 差热量程 $\pm 100 \text{ MV}$, 升温速度 $20^\circ \text{C}/\text{分}$, 实验气分: 空气。

分析结果主要为方解石。差热曲线有二个吸热谷和二个放热峰。其中 870°C 的吸热谷为方解石分解的热效应 $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$ 。 117°C 的吸热谷及 388°C 、 510°C 的放热峰是何种物质的热效应暂时定不下来。差热曲线见图 3。

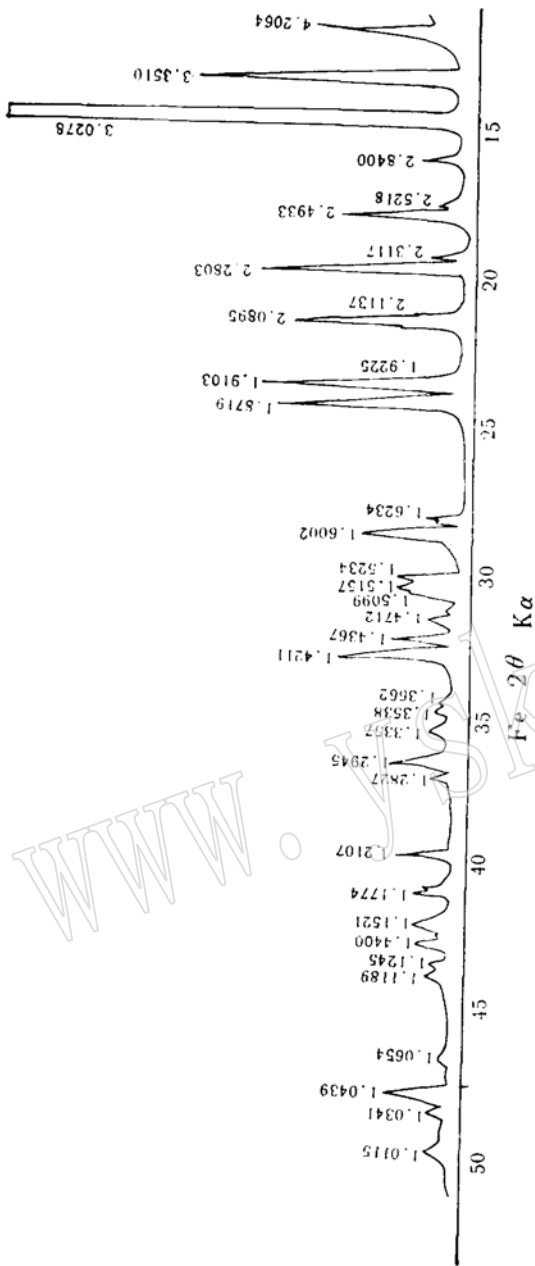


图 2 原样 X 射线衍射图

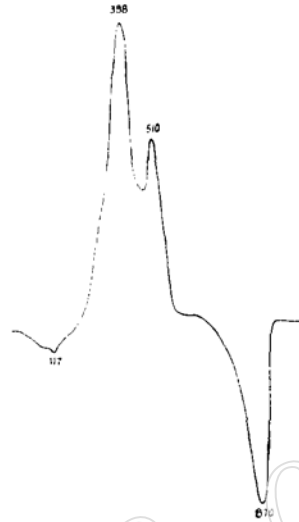


图 3 原样热差曲线图

2. 磷酸盐结石

磷酸盐呈结晶质出现。它常分布在空隙边缘碳酸盐旁边，偶见呈脉状穿切于碳酸盐晶体之间。镜下呈微粒状(图版 I—4)或微丝带状(图 I—5)，淡黄—黄绿色，有时变为淡色甚至无色。呈粒状者常是很微细的粒

子的集合体，呈丝带状者为黄绿色结晶质与方解石细粒的集合体，就两者接触看，有的接触界线清楚，有的两者显示过渡。也有两者呈现掺杂，一方作胶结物状。这种品质磷酸盐的颜色可能在制片过程中因烘烤工序使其颜色加深，而在不加温的油浸碎屑片内，它仍保持原有的淡黄—黄绿色。

在正交偏光间，显非均质性，有时具微弱重折射，偶见干涉色高达一级白。

折光率测定：用碎屑油浸法测定折光率在 1.5466~1.5606 间。折光率有变化，颜色较深的比淡色的折光率要高一些。

为查清结石的所含元素，作了原样光谱半定量分析。结果如表 3。

电子探针分析：在薄片上对原样中的磷酸盐微细颗粒和经 HCl 处理去碳酸盐后粘到 X 光分析用的粉末柱上的样品，分别做了电子探针的元素分析，两者主要元素有磷、铁、钙，大体一致，而含钙量相对较高(如图 4a)，可能受边侧大量碳酸钙薄层盖覆的影响。两者元素分析能谱如图 4a 和 4b。

能谱图上显示的 Si, Mg, 主要是薄片或

表 3

元素 试样编号	Cu	Pb	Mn	Ba	Sr	Ca
800104	0.0003	0.001	<0.001	<0.001	0.01~ 0.001	>1
(石2)	Mg	Na	P	Si	Fe	
	0.1~ 0.5	0.1~ 0.5	1	0.0001	0.01~ 0.001	

分析者：李润东

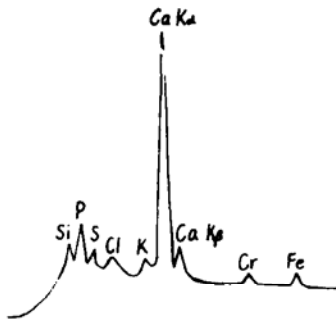


图 a

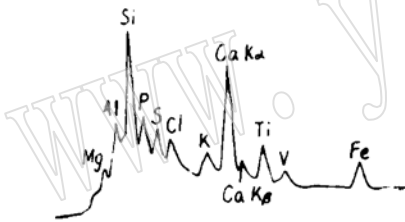


图 b

图 4 能谱图

(地质科学院地质矿产所分析)
激光显微光谱分析者：解兰秀

粉末柱上玻璃质的反应，这已为激光显微光谱分析粉末柱所证明。1) 另外还有S, Cl, K, Ti, Cr, V等一些痕迹元素。

酸不溶物的红外光谱分析：

原样经盐酸处理之后谱线单一。上述方解石谱线的三个主要吸收峰除了1414厘米⁻¹位置附近尚留下一个小峰外，其余二个较弱的峰都已消失殆尽。但是该谱线中的PO₄基团的吸收峰则大大地增强，见图5（1026厘米⁻¹的吸收峰）。

酸不溶物的X射线分析：

实验条件：X粉晶照相机，阳极Co靶，照相机φ57.3毫米，电压34千伏，电流20毫安，曝光15小时。原样用弱盐酸处理有强烈起泡反应。取样品中的酸不溶物(量极少)作分析。

分析结果，因样品量太少，拍摄的德拜图效果不够好。参考A. S. T. M. 卡片(18—649)定为磷酸铁(FePO₄) (合成化合物，原卡片上有问号)。该样品的d值在低角度

图 5 磷酸盐红外光谱图

部分比卡片中的数据略为偏高，可能是由于FePO₄中的部分铁离子被钙离子所置换。这与探针分析的主要元素和红外光谱分析中PO₄基团吸收峰的增强，都是相符合的。

FePO₄德拜图见图6，粉晶分析数据见表4。

图 6 FePO₄ 德拜图

表 4

I	d	I	d
2	3.9316	3	1.5066
9	3.3285	3	1.3894
10	2.8982	6	1.2698
4	2.2042	2	1.1680
5	2.0103	2	1.0022
5	1.8166	1	0.96231

三、由结石沉淀特点探讨 一些成因因素

结石为晶质细粒状结构。其主要组成物质为碳酸盐—方解石，色淡，但颗粒内部常混浊不清，呈集合体出现，破碎之后形成实心颗粒，空心颗粒、圆滑皮壳等多种颗粒形态。集合体具有大小不等多形态空隙（图版 I—6），在镜下更为清楚。在空隙的边缘，常生成黄绿—黄白色粒状或丝带状磷酸盐，这是组成结石的第二种物质（图版 I—4、5）。含量不超过 5%。

由结石组成物质的结构看，它不象单个的结石，不象是胰腺管内产生的具有可动性的结石，因为这类结石常具有形成结石起点的核心和组成物质的同心圆状结构。本病例的结石是胰腺实质的变性和坏死部分由血清中沉淀出了钙质而成的。这就是胰腺坏死的残迹。据 Ludin 和 Schneidegger 组织学的检查研究，这种实质性胰腺结石占胰腺结石总病例的 32%。

如绝大部分碳酸盐占据的是胰腺的实质坏死部位，它该是首先沉淀的。而在空隙边缘附着在碳酸盐晶体上的细小颗粒或丝带状磷酸盐，则应生成在后。空穴、空隙，可能是互有连系的未坏死的胰腺实质的残留部分。这种残留部分，手术取出后，由于干涸，在制片时很容易脱落。故在空隙边缘偶而发现可疑的腺房细胞残片。

由结石的物质成分看，胆石的主成分为胆固醇，其次为脂肪酸，钙、胆红素，中性脂肪，多糖类，胆汁酸，金属等。三宅博、锹壕登喜郎等人对胆石化学分析的比较研究，认为我国含胆固醇 70% 以上的胆石和含胆固醇 30% 以下的胆石占压倒多数，前者称为胆固醇系胆石，后者为胆红素系胆石。如前所述，本病例的结石，经各种手段分析，认为结石主要由无机盐类—碳酸盐和磷酸盐组成。由肝、胆、胰的临床得知有 30% 的人胆管与胰管分别入十二指肠，但 70% 的人胰管与胆管下端合并共同开口于十二指肠，这叫做“汇渠”（Common Channel）。因此胆疾与胰病可以并发，胰病可诱导出胆疾。更有甚者，胆石或可逆行胰管而进入胰腺。由结石成分看，本病例结石不是倒流的胆石，而是由慢性胰腺炎末期合并症形成的胰结石。

按 Wakabayashi 和 Hashihira 区分慢性钙化性胰腺炎生成的结石类型，本病例结石属小结石型，由多数细小结石分布限于胰腺局部或漫布胰腺全体。

早年 H. A. Edmondson (1950) 等人研究胰液内的碳酸钙的离子浓缩物 (ion Concentration product) 为 1×10^{-6} ，溶解物 (Solubility product) 为 5×10^{-8} ，表示过饱和状态。因此胰腺中的钙浓度是 1 毫克分子/公升，磷酸盐不过 0.3 毫克分子/公升，大部分呈重碳酸盐存在。因而碳酸盐很容易析出是能理解的，其次为磷酸盐。因此它的大量沉淀是碳酸钙，这是与胆石成分迥然不同的。

胰结石病症发病的原因，有人强调由于大量饮酒，酒精中毒；有人认为饮食缺乏蛋白；有的找不到明确的原因。所以结石形成的机理尚待进一步研究查明，这样才能避免在人体内生成结石和它给人们带来的痛苦和危害。

由胰腺分泌的胰液中沉淀晶质物质的过程与自然界流体内沉淀形成矿物的过程很相似,形成的物质或矿物也大致相同。由人体自卫观点看,胰腺或其他器官遇有缺损,用它沉淀物(如钙化)加以修补,却是好事;不过另一方面,补偿过多或牵连重要部位,就要妨碍该器官的内分泌和外分泌功能,以致危害人体了。

本文承蒙彭志忠教授热情指导,胡正之主任医师审阅了文稿,并提出宝贵意见,在此一并致谢。

参 考 文 献

1. 赵其洲: 1965, 人体结石的镜下鉴定, 地质论评, 第23卷, 4期, 327—333页
2. 魏南章, 谢毓玲, 吴瑞霖: 1964, 胰腺结石一例报告, 中华外科杂志, 12卷, 1157页。
3. J. S. 史蒂文森, L. S. 史蒂文森: 1973, 医学地质: 用于医学中的岩石学和矿物学方法, 国外地质, 2期, 84—86页。
4. 钱荣立, 张树基: 1980, 胰腺钙化与结石症, 天津医药, 8卷, 2期, 99—101页。

5. 久留野: 1963, 外科病理学, 中卷, 第五编, 消化器, 医学书院, 大阪。

6. 大菅俊明, 1972, 胆石, 成因, 肝脏, 269—298。

7. 谷川久一, 1974, 肝、胆障疾患的临床, 江南堂。

8. 石井兼央, 土屋凉一, 1977, 脾脏—基础上临床。

9. Edmondson, H. A. et al., 1950 Chronic pancreatitis and lithiasis, Pathology and Pathogenesis of Pancreatic lithiasis Am. J. Path. 26. 37—55

10. Anderson, J. R. 1976, Muir's Textbook of Pathology, Tenth ed. 655—659.

11. Wakabayashi, A. et al., 1977, Relationship between the morphologic appearance of Pancreatic calculi and Pancreatic function in chronic calcifying pancreatitis, Am. J. Gastroenterology 67(1), 47—53.

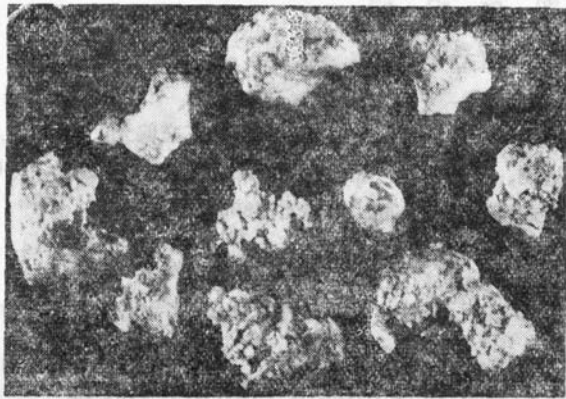
12. Noda, A. et al., 1977, Pancreatolithiasis and Pancreatic carcinoma, Evaluation of Pancreatic excretion test with 5,5-dimethyl-2,4-oxazolidinedione, Arch. Intern. Med. 137(6), 54—60.

代邮:

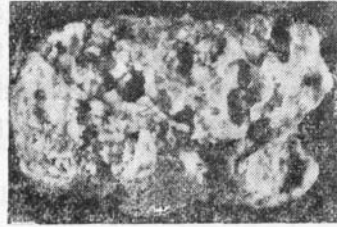
我部收到一篇《萃取前富集后对痕量稀土元素进行火焰原子吸收分光光度法测定》译文, 但译者没有署名, 请译者速来信。

编辑部

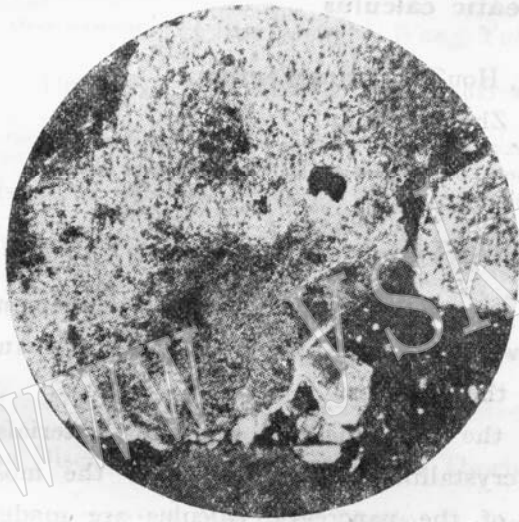
图版 I



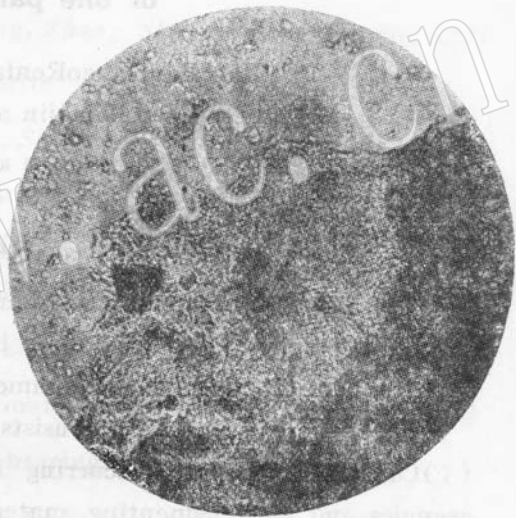
1



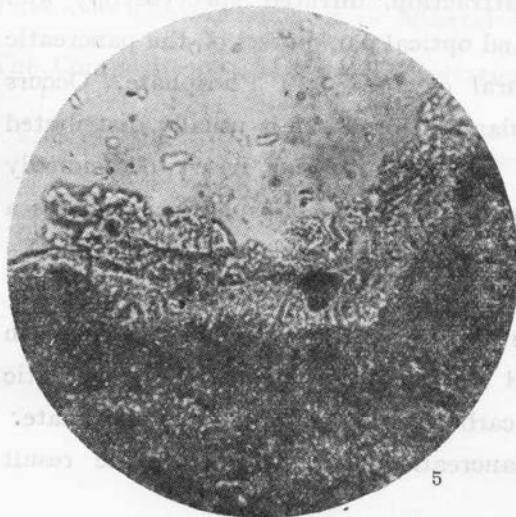
2



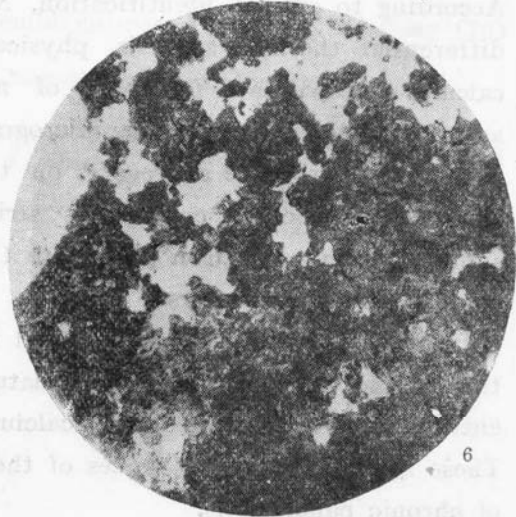
3



4



5



6

图 版 说 明

- 图 1 结石碎块。上中、左：具圆滑皮壳；中右：空心颗粒，约 $2\frac{1}{2}\times$
 图 2 最大结石块，圆柱形。约 $2\frac{1}{2}\times$ 。
 图 3 用医学上常用的苏水及伊红染色后的碳酸盐，表面生成紫色斑点。正交偏光， $300\times$ 。
 图 4 磷酸盐微粒生在碳酸盐（暗黑）边侧，突起明显，靠外缘为空隙（灰色）。单偏光， $300\times$ 。
 图 5 微丝带状磷酸盐穿切在碳酸盐（突起高）晶粒之间。单偏光， $300\times$ 。
 图 6 在碳酸盐集合体内形成空隙（白色）。单偏光， $20\times$ 。

**The Compositions and the precipitation characteristics
of one pancreatic calculus**

Kao Fan, ZhaoRenfang, HouZun, ZiangWentian,
LiXiaojin and ZhangLaichun

(Tianjin Institute of Geology and Mineral Resources, the Chinese-Academy of Geological Sciences)

ABSTRACT

The pancreatic calculus fragments are usually composed of granules cemented by the light yellow yellowish brown cementing material. There are many cavities, having different shaps, among the granules.

The pancreatic calculus consists of the following two kinds of materials, (1) Calcium carbonate, occurring as crystalline calcite, of which the most granules and their cementing material of the pancreatic calculus are made. According to optical identification, X-diffraction, infrared spectyoscopy and differential thermal analysis, physical and optical parameters of the pancreatic calculus approximate fo Those of natural calcite. (2) Phosphate, Occurs as crystalline substance, being microgranular or fibrous, It is usually distributed around the carbonate aggregates on the cavity walls and insert occasionally among the carbonate crystals as stringer veins. This phosphate resembles a synthetic compound, iron phosphate ($FePO_4$), in chemical composition and X-ray diffraction characters.

In view of the compositions and the texture of the pancreatic calculus in this pancreatolithiasis case the denatured and necrotic parts of the pancreatic entity are first precipited with calcium carbonate and later a little phosphate. These are the remaining traces of the pancreatic necrosis which is the result of chronic pancreatitis.