

一例脂肪酸胃石的分析报告

黎兰馨 刘德育

(化学教研室)

北方产柿地区在收柿季节,间有患胃柿石的报道^[1]。由于人们多服食未经加工、未去皮及核,或从树上摘下的新鲜柿子,皮及核内含胶质较多(约含14%胶质和7%果胶),通过胃酸的作用凝集结块,成为胃柿石。本文作者发现的不是胃柿石,而是一例属于高级脂肪酸类的胃石。这样的胃石至今尚未见文献报道。特将样品来源、分析结果报告如下。

样品来源 患者系鹤山县一女社员,52岁。平时有类似溃疡病症状,即上腹部不适,闷胀,消化不良,钝痛,并已自觉上腹部有质块,约有五年历史。后因患者突然剧痛,恶心呕吐,进入鹤山县人民医院外科治疗。据该院医生来信,对患者剖腹探查,发现胃窦部被一蜡状结石阻塞,胃体部又有一块相似的结石,被称为胃石。摘除这两块胃石后,伤口愈合良好,胃梗阻消除。术后两年随访,患者无异常,身体健康,照常劳动和生活。作者被委托对该胃石进行分析工作。

分析结果

一、初步试验:

1.外形:白色蜡状,质稍硬,与块状硬脂酸颇相似。二块胃石大小皆约为 3.5×5 厘米,共重37克,形状如图1。

2.灰化处理:原样品经过 600°C 灰化,无



图1 胃石的外形

残留物,表明不含无机盐,全系有机物。

3.溶解度试验:原样品不溶于水和无机酸,溶于强碱液得乳状溶液,加热发生皂化作用。不溶于乙醇,易溶于有机溶剂如苯、氯仿、乙醚和石油醚等。这些都符合高级脂肪酸的溶解特性。

二、熔点测定:原样品的熔点测定为 $52 \sim 54^{\circ}\text{C}$ 。

原样品经过皂化提纯处理,即把样品加入氢氧化钠酒精溶液共热,形成肥皂,用乙醚洗涤数次,以除去不皂化物,再经加热及加酸处理,析出较纯净的高级脂肪酸。干燥后测定熔点为 $53 \sim 55^{\circ}\text{C}$ 。

提纯样品与原样品的熔点基本一致,既低于十八酸(硬脂酸)的熔点(69.4°C),也低于十六酸(棕榈酸)的熔点(62°C),初步疑为十六酸和十八酸等的混合物。据文献^[2]报道,纯硬脂酸熔点 69.2°C ,纯软脂酸熔点 62°C ,二者各半的熔点为 56.6°C 。为此,作者将化学纯的十六酸和十八酸按不同摩尔比混合,分别进行熔点测定,结果如图2所示。由图2可

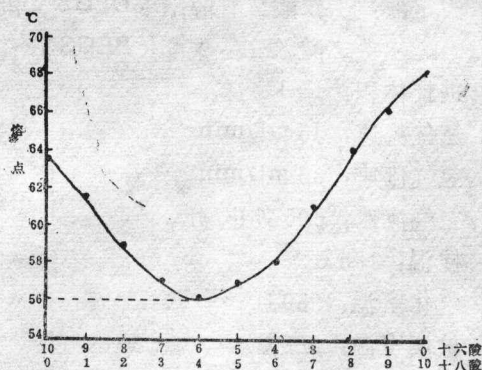


图2 十六酸和十八酸不同混合摩尔比与熔点的关系

见,十六酸和十八酸的混合摩尔比为6:4时,熔点为56℃,这与文献数据基本符合,与样品熔点(53~55℃)也大致符合。因此,作者初步认为该胃石是十六酸和十八酸的混合物。

三、红外光谱(IR)分析:取原样品及提纯样品进行红外光谱分析,得到两个大致相同的IR图谱。从提纯样品的IR图谱看到特征峰和相关峰如下:3400~3300 cm^{-1} ν_{OH} (弱), 2980~2900 cm^{-1} ν_{OH} (强), 2860 cm^{-1} ν_{CH} (强), 1710 cm^{-1} $\nu_{\text{C=O}}$ (强), 1300 cm^{-1} $\nu_{\text{C-O}}$ (中), 1468 cm^{-1} δ_{OH} (中), 945 cm^{-1} ν_{CH} (中—弱), 728~722 cm^{-1} 双峰, 1350~1190 cm^{-1} 有8个明显的小峰,还有3个不太明显的小峰;表明为长链羧酸。经与硬脂酸标准IR图谱对比^[3],几乎完全一致,故可认为样品中可能含有硬脂酸(十八酸),也可能是十八酸与十六酸的混合物,因为二者仅相差两个亚甲基(CH_2),在IR图谱上难以区分。

四、气相色谱分析:为了确证胃石样品是否属于十六酸和十八酸的混合物,作者将原样品、提纯样品、标准十六酸、十八酸及二者的混合物,分别经过甲酯化处理后,进行气相色谱分析。实验条件如下:

上分102 G 气相色谱仪,氢焰离子化检测器

色谱柱: ϕ 4 mm, 长2 m, 不锈钢柱担体;上试硅烷化101白色担体(60~80目)固定液:丁二酸二甘醇酯(DEGS)和丁二酸乙二醇聚酯(PEGS)

进样体积: 1 μl

氮气流速: 45 ml/min

氢气流速: 35 ml/min

空气流速: 600毫升/分

柱温: 185℃

气化室温: 280℃

检测室温: 280℃

灵敏度: 1000

衰减: 1/4

记录纸速: 5 厘米/分

样品及标准品各加过量甲醇及少量浓硫酸,在80℃左右酯化半小时,然后用石油醚(A.R)提取生成的甲酯化产物,配成一定浓度,在上述色谱条件下进样1微升,得到色谱图。可见溶剂及试剂空白经衰减后,杂质峰很小,不干扰测定;甲酯化的原样品及提纯样品,除溶剂峰外,均有两个峰,如同甲酯化的十六酸加十八酸的色谱图,保留时间一致(十六酸甲酯和十八酸甲酯的保留时间分别为1分35秒、2分23秒);甲酯化的“原样品加十六酸”,可见十六酸的峰高相应增加,未见第三峰;甲酯化的“原样品加十八酸”,可见十八酸的峰高相应增加,未见第三峰。由此,作者判断胃石样品为十六酸和十八酸的混合物。

讨论

按照生物化学的理论^[4],无论成人或婴儿,脂肪消化的部位是小肠。胃液中只有少量脂肪酶(最适pH为6.3~7.0),而成人胃液pH约为1~2,故脂肪在胃内几不发生消化作用。婴儿由于胃酸较少,才可在胃内开始消化部分乳脂肪。食物脂肪在小肠腔中由于肠蠕动所起的搅拌作用和胆酸盐微团的渗入,分散成为微小的乳胶体。同时胰腺分泌大量的胰脂酶,它在这些乳颗粒的水油界面上,催化脂肪分子的酯键逐级水解,生成脂肪酸和甘油。

既然脂肪的消化部位是小肠,为什么在胃内会形成脂肪酸结石呢?

脂肪消化过程中产生的脂肪酸,能够从乳胶体的脂相扩散到胆酸盐微团中去,形成细小的混合微团。当后者被输送到回肠下半段特别是末段时,脂肪才能被吸收。在脂肪消化、吸收过程中起重要作用的胆酸盐来源于肝细胞分泌的胆汁,胆汁储于胆囊,按时经胆总管流入十二指肠,对脂肪的消化吸收起重要作用。若胆酸盐合成减少,或胆道阻塞致使胆酸盐微团分泌入肠受到阻碍,都会影响到脂肪的消化吸收。

可以设想,若胆酸盐合成减少,则形成胆酸盐微团亦减少,脂肪消化吸收不完全,便有可能在肠内形成脂肪酸结石。作者曾经收到某

医院外科手术找到的二例肠石，经过检验初步证明为高级脂肪酸型肠石。

也可以设想，于胃幽门关闭不全，经常有十二指肠内容物反流入胃的病人中，如胃酸缺乏，胆汁中胆酸盐含量少，则胃内消化出来的脂肪酸，不能完全从乳胶体的脂相扩散到胆酸盐微团中；这样胃内就可有以高级脂肪酸形态凝集起来，形成的胃石。但这种脂肪酸胃石的真正发生机理，尚有待进一步研究。

（本文承鹤山县人民医院外科曾志根医生提供胃石样品及病情，广州中医学院光谱组代测红外光谱，

我校杨容甫工讲师协助进行气相色谱分析，邓锡谷教授审阅了文稿，统此致谢。）

参 考 资 料

- [1] 陈裕华。胃柿石症（综述）。中华外科杂志 1960；（6），597。
- [2] 南京药学院主编。药物化学。人民卫生出版社 1980；第87页。
- [3] 王崇明，等。实用红外光谱学。石油化工出版社 1977；第214、328页。
- [4] 北京医学院主编。生物化学。人民卫生出版社 1978；第137页。

Report on the Analysis of a Fatty Acid Gastric Stone

Li Lanxin Liu Deyu

(Department of Chemistry, Sun Yat-sen
University of Medical Sciences)

Abstract

Gastric stones were obtained from stomach by surgical operation. They were white waxily, total weight were 37 g. In order to know the components of these stones, following tests have been done. Ashing test: Ashless(600℃), no inorganic material.

Solubility test. Insoluble in water, alcohol and inorganic acid, but soluble in benzene, coloroform, ether, and sodium hydroxide solution. Saponification by heating.

Melting point: 53-55℃.

Infrared spectroscopy: The characteristic and correlative absorption band of higher fatty acids was shown: 3400-3300 cm^{-1} ν_{CH} (weak), 2980-2900 cm^{-1} ν_{OH} (strength), 2860 cm^{-1} $\nu_{\text{C-H}}$ (strength), 1710 cm^{-1} $\nu_{\text{C=O}}$ (strength), 1300 cm^{-1} $\nu_{\text{C-O}}$ (medium),...etc.

Cas chromatography: Two chromatographic peaks were observed, the peaks conform to properties of a mixture of two methyl esters of fatty acids—palmitate and stearate(retention times are 1' 35'' and 2' 23'', respectively). The peak height of the samples were increased by adding a methyl ester of palmitic acid and stearic acid.

From the above results, these gastric stones could be identified as a mixture of two fatty acids—palmitic acid and stearic acid. It has not been reported previously.

The mechanism of the formation of fatty acid gastric stone was also discussed.