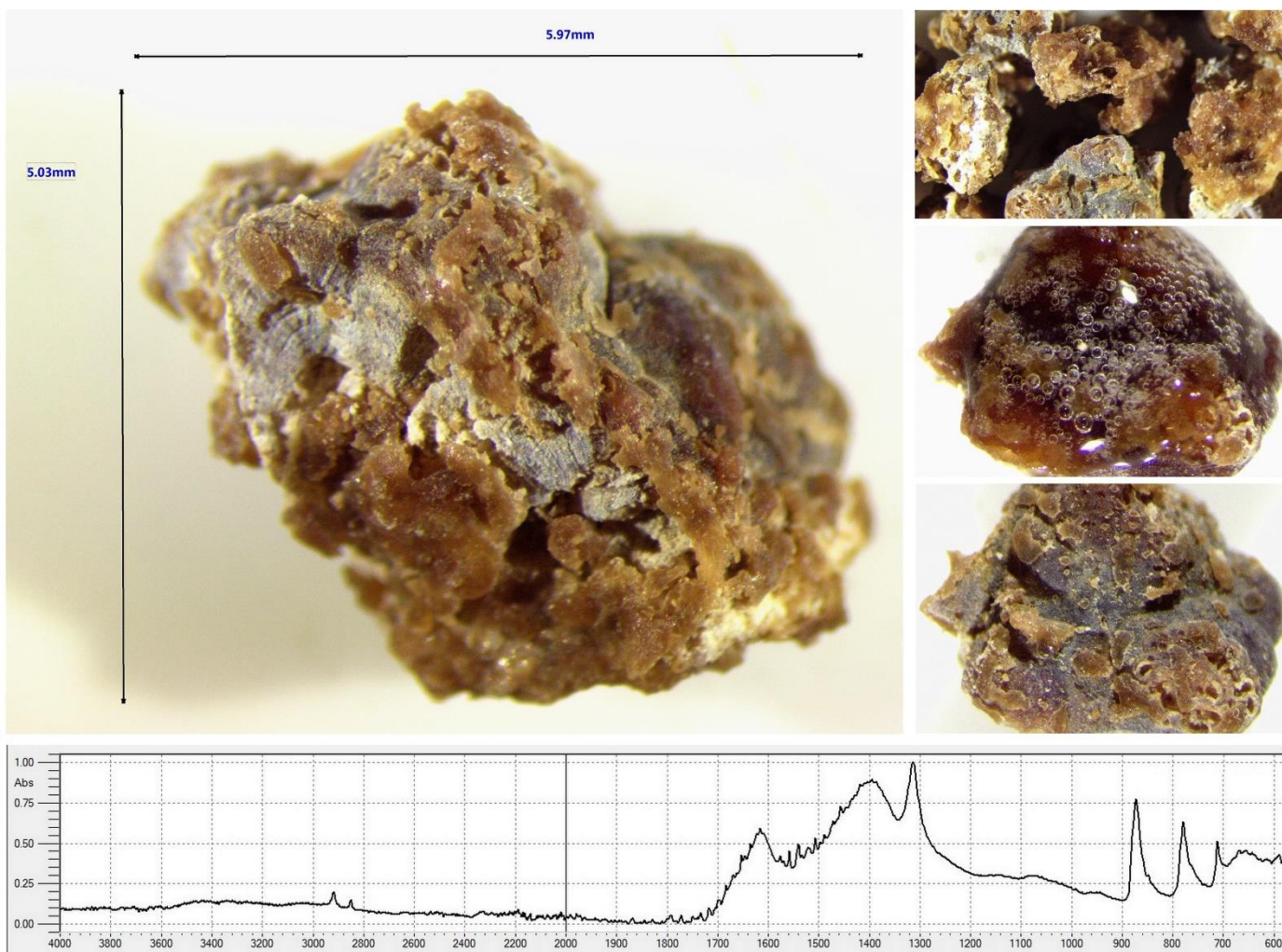


ESPECTROSCOPIA INFRARROJA EN LA IDENTIFICACIÓN DE LAS LITIASIS DE CARBONATO CÁLCICO

INFRARED SPECTROSCOPY IN THE IDENTIFICATION OF THE CALCIUM CARBONATE LITHIASIS



Autores

Paula Sienes Bailo
José Luis Bancalero Flores
María Santamaría González

Filiación

Servicio de Bioquímica Clínica.
Hospital Universitario Miguel Servet

Fecha de publicación

30 diciembre 2019

Páginas 3 - 6

Figura 1. Litiasis renal múltiple de calcita procedente de un hombre de 64 años tras litotricia. La estructura del cálculo se detalla como granuloporosa, concéntrica en el núcleo y cristalización en sistema trigonal. Su composición mineral porcentual: 90% calcita, 10% oxalato cálcico monohidrato. En la parte inferior se muestra el espectro infrarrojo del cálculo y a la derecha la efervescencia que presenta este mineral al reaccionar con HCl 0,2 M, generando burbujas de CO₂.

Figure 1. Multiple kidney stones composed of calcite from a 64-year-old man subjected to lithotripsy. The structure is described as granuloporous, concentric in the nucleus and the trigonal system crystallization. Its composition is 90% calcite, 10% calcium oxalate monohydrate. In the lower, the infrared spectrum of the stone is shown, and at right, the effervescence when it reacts with 0.2M HCl, generating bubbles of CO₂ can be observed.

Calcita es el nombre mineral del carbonato cálcico (CaCO_3), de la que una forma especial de cristalización es conocida como aragonita. Ésta constituye un arquetipo cristalino propio que puede formar cálculos mixtos o de contenido puro. Pese a ello, no está apenas reflejada en las clasificaciones de las especies cristalinas presentes en las litiasis urinarias humanas debido a su inusual aparición. De hecho, los cálculos urinarios de carbonato cálcico son actualmente excepcionales y su producción se asocia a la eliminación crónica de productos farmacológicos, alcalinizantes gástricos (actualmente muy poco utilizados), o bien como consecuencia de una malnutrición extrema. Por el contrario, el carbonato cálcico es relativamente frecuente en la litiasis biliar.

Las dos variedades de carbonato cálcico que se describen en este artículo reaccionan desprendiendo CO_2 ante la adición de ácido clorhídrico y se diferencian en su aspecto, cristalización y estudio infrarrojo:

- La calcita tiene un aspecto similar al mármol y tiene una tendencia blanda. Cristaliza en sistema piramidal y se caracteriza por presentar bandas a 2500, 1700-1300, 875 y 690 cm^{-1} .
- La aragonita es dura al corte, frecuentemente de color blanco, aunque también aparece de color violáceo, marrón, negro, azul o verde. Cristaliza en sistema ortorrómbico y destaca en su espectro infrarrojo una gran banda de absorción entre 1600-1400 y otra a 875 cm^{-1} .

El examen morfológico se realizó mediante el corte y observación de los fragmentos a través de microscopía estereoscópica y su composición se determinó por medio de espectroscopía infrarroja (IRAffinity-1S).

Calcite is the mineral name of Calcium Carbonate (CaCO_3), a special form of crystallization is known as Aragonite. It constitutes an own crystalline archetype that can form pure or mixed calculi. Despite this, it is hardly reflected in the classifications of the crystalline species which can be found in human urinary lithiasis due to its unusual appearance. In fact, calcium carbonate urinary stones are currently exceptional and their production is associated with the chronic elimination of gastric alkalinizing pharmacological products (currently they are rarely used), or as a consequence of extreme malnutrition. In contrast, calcium carbonate is relatively common in biliary lithiasis.

The two varieties of calcium carbonate, previously described, react by emitting CO_2 due to the addition of hydrochloric acid. They could be differentiated by the aspect, the crystallization and infrared spectrum absorption:

- The Calcite looks marble but is soft. It crystallizes in a pyramidal system and is characterized by presenting bands at 2500, 1700-1300, 875 y 690 cm^{-1} .
- The Aragonite is firm when cut it. It is usually white but it also might be purple, brown, black, blue or green. It crystallizes in orthorhombic system and it is outlined by its wide absorption band between 1600-1400 and another with 875 cm^{-1} .

The morphologic study was done by the cut and the inspection of the fragments by microscope. The composition was determined by infrared spectroscopy (IRAffinity-1S).

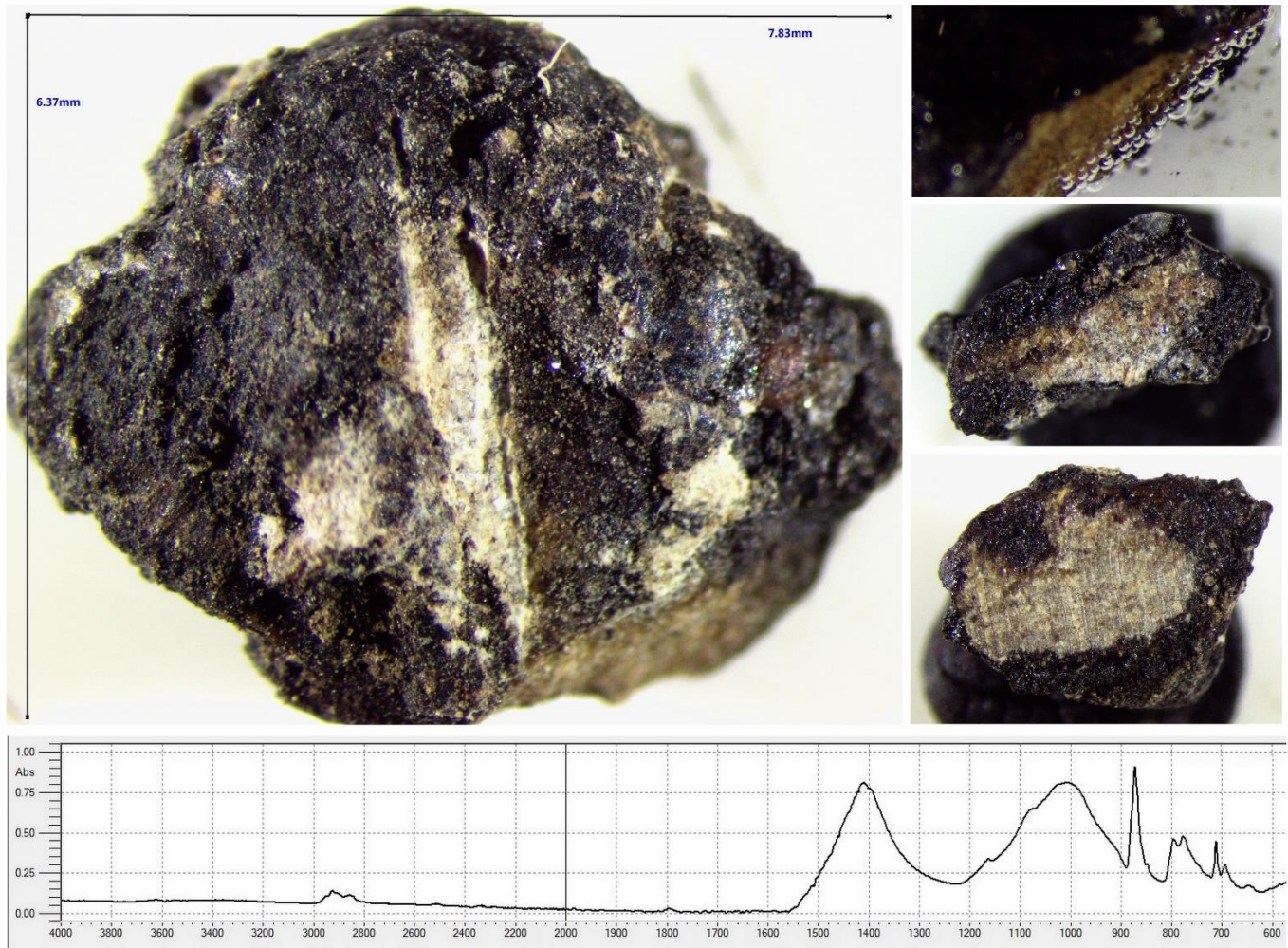


Figura 2. Litiasis renal de aragonita expulsada de forma espontánea en una mujer de 72 años. En el estudio de laboratorio se define la estructura del cálculo como granuloporosa y cristalización en el sistema ortorrómbico, así como su composición mineral porcentual (80% aragonita, 18% fosfocarbonatos, 2% oxalato cálcico dihidrato). En la parte inferior de la figura 2 se muestra el espectro infrarrojo del cálculo y en la parte superior del margen derecho la reacción de producción de CO_2 .

Figure 2. Kidney stone of aragonite expelled spontaneously in a 72-year-old woman. In the laboratory examination, the structure is described as granuloporous and the crystallization is detailed as a case of orthorhombic system. Its composition is 80% aragonite, 18% phosphocarbonate, 2% calcium oxalate dihydrate. In the lower, the infrared spectrum of the calculus is shown, and at right, the reaction of CO_2 production can be observed.

La espectroscopía infrarroja (IR) es un método específico y preciso para la identificación de la composición química de los cálculos urinarios, a través de la determinación de la frecuencia a la que, los distintos grupos funcionales, presentan bandas de

Infrared spectroscopy is a specific and precise method for the identification of the chemical composition of kidney stones. It uses the absorption bands in the IR range of the electromagnetic spectrum. The main advantage of this method is the speed of

absorción en el rango IR del espectro electromagnético. La principal ventaja de este método es la velocidad de análisis, además puede diferenciar entre un compuesto puro o una mezcla de varios, por lo que el conocimiento de la técnica de IR y la experiencia de los especialistas es fundamental para un análisis correcto.

Una técnica complementaria para detectar el origen mineral del carbonato es la difracción de rayos X pero la complejidad y el elevado coste de los instrumentos imposibilita su aplicación en la práctica clínica habitual.

Finalmente, ya que el cálculo es el producto último de un proceso multifactorial, el análisis de su composición mineral nos permite identificar los factores determinantes de su formación y obtener un valor predictivo de las anomalías metabólicas subyacentes, así como proponer distintas medidas higiénico- dietéticas o tratamientos farmacológicos personalizados que reduzcan el elevado riesgo de recidivas asociado a esta patología.

analysis, besides it can make a distinction between the absorption bands may correspond to a pure or a mixture of compounds, so knowledge of the IR technique and the experience of specialized is fundamental for a correct analysis.

A complementary technique to detect the mineral origin of carbonate is the diffraction of the X-rays, but the complexity and cost of the instruments prevent their application in the usual clinical practice.

Finally, as the calculi is the last product of a multifactorial process, the analysis of its mineral composition allows us to identify the determining factors of its formation and obtain a predictive value of the underlying metabolic abnormalities, as well as the different hygienic-dietetic measures or pharmacological treatments to reduce the high risk of recurrence associated with this pathology.

Bibliografía/References:

1. European Association of Urology (EAU). EAU Guidelines. Urolithiasis. 2019. Disponible en: <http://uroweb.org/guideline/urolithiasis/>
2. Khan AH, Imran S, Talati J, Jafri L. Fourier transform infrared spectroscopy for analysis of kidney stones. *Investig Clin Urol.* 2018;59(1):32-37
3. Lázaro Castillo, J. Aspectos médico-analíticos de la litiasis urinaria recidivante: bases etiopatogénicas, diagnóstico bioquímico, análisis de cálculos, tratamiento médico, atlas fotográfico. España: Izasa; 2010.
4. Sánchez-Martín FM, Arzo Fàbregas M, Pieras Ayala E, Budía Alba A. Experto Universitario en urolitiasis. España: Editorial médica Panamericana; 2018.
5. Yuzawa M, Nakano K, Kumamaru T, Nukui A, Ikeda H, Suzuki K, Kobayashi M, Sugaya Y, Morita T. Does carbonate originate from carbonate-calcium crystal component of the human urinary calculus? *Nihon Hinyokika Gakkai Zasshi.* 2008;99(6):681-7