

X 線廻折法による尿路結石の研究

第 1 篇 X 線廻折法の基礎実験と尿路結石の
粉末 X 線廻折法による主成分分析

京都大学医学部泌尿器科教室 (主任 稲田 務教授)

副 手 麻 生 田 幸 雄

A Study of Urinary Stone by X-Ray Diffraction

I. Preliminary Experiment of X-Ray Diffraction and Analysis
of Main Components of Urinary Stone by X-Ray Powder Diffraction

Sachio ASODA

*From the Department of Urology, Faculty of Medicine, Kyoto University, Kyoto, Japan**(Director : Prof. Dr. T. Inada)*

The performance of X-ray powder diffraction for analysis of main components of urinary stone have been undertaken by preliminary experiment. Seventy urinary stones were chemically analyzed by X-ray diffraction in order to investigate main components of the stones and their chemical structures.

1) With X-ray powder diffraction of the stone, it was possible to analyze main components of the stone with extremely small samples and to differentiate mixture from compound which was impossible with chemical analysis.

2) Main components of urinary stone were CaC_2O_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_3$, $\text{Mg}_3\text{NH}_4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

3) Main components of phosphate, urate and oxalate were $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_3$ and CaC_2O_4 , respectively.

4) Main components of the stone in the upper urinary tract was CaC_2O_4 and that in the lower urinary tract was $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_3$.

I 緒 言

尿路結石症は実に数千年の歴史を有する疾患であり、古来極めて膨大な臨床観察がなされ、また多数の人達により幾多の実験研究が行われ、殊に近年に至り膀胱鏡と X 線の応用により、診断および治療の面では長足の進歩が見られたと雖も、その生成機転の解明に関しては未だ満足すべき説明が見当らぬ現状である。尿路結石生成機構の追究上、尿路結石の正確なる成分分析により詳細なる成分を知ることは重要な一拠点となるものである。

古来多くの学者によつて種々の分析法による

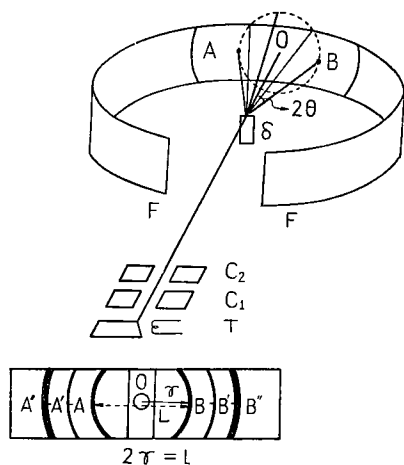
尿路結石組成の研究がなされているが、著者は尿路結石の主成分の詳細なる成分分析と結晶構造の研究のために粉末 X 線廻折法を利用した。

II 粉末 X 線廻折法

X 線が物体に照射されると、吸収されないで通過する一次 X 線のほかに二次 X 線が生ずる。この二次 X 線には散乱 X 線と蛍光 X 線とがあり、散乱 X 線は、更に二種のものに分けられる。その一つは非変調散乱 X 線といわれ、これは一次 X 線と同一波長のもので、この非変調散乱 X 線が物質により特有なる屈折をする原理を応用したものが X 線廻折法である。

X 線廻折法は写真撮影、またはガイガー計数管スベ

Fig. 1. X-ray diffraction



Bragg の式

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$2\theta = \frac{360\gamma}{2\pi R} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\theta = \frac{90\gamma}{\pi R} \quad \dots\dots\dots (4)$$

(2)(4)より d を求める

F : 試片を囲むフィルム

T : X線管球

S : 粉末試料

O : 非回折線のフィルム上の交点

A : フィルム上の線 (左)

B " " (右)

 $\angle OSB = 2\theta$

(θ は結晶面に於ける X線束の入射及反射角)

(d : 結晶面間距離
 λ : 1.540Å Cu
 n : 回折の次数
 $(2\gamma = L \dots\dots AB \text{ 間の距離})$
 R : カメラ恒数

(A~B, A'~B', A''~B'')を実測し Bragg の式によりその物質の面間距離を得る事が出来る。即ち, Fig. 1 の Bragg の式に於いて, n は廻折の次数, θ は $\angle OSB = 2\theta$ から求め得, λ は X線管球の対陰極が Cu であるので 1.540Å であり, R はカメラ恒数でこの場合は円筒形カメラであるのでカメラ半径である。 γ は廻折線間距離 (A~B) である, 以上を代入する事により, 結晶面間距離 (d) を求める事が出来, 次いで廻折線の強度を測定し数値表によりその物質の成分同定を行うものである。面間距離とは, 結晶性物質に示性 X線を投射した場合に, 廻折 X線の現われる方向は結晶内の各原子からの散乱 X線の位相のそろう方向である。今結晶中に原子の二次元的配列を考えると, 原子面の間隔を示めすものである。廻折線の強度はフィルム上に於いては廻折線の濃淡によつて現われる。即ち廻折線の濃いものが強度が大である。その測定は強度尺を使用すれば相当の精度で比較できる。

本法には次の如き特徴がある。

- 1) 試料がきわめて少量で足り, 分析により消耗しない。
- 2) 化合物の同定, 定性分析が出来る。
- 3) X線分析は元素分析ではなく元素の結合状態を知るものである。
- 4) 化学分析では出来ない相, 変態の区別ができる。
- 5) 固溶体, 混合物, 化合物等の区別ができる。
- 6) 無定形物質と結晶物質の判定が容易である。

粉末 X線廻折法 (Debye-Scherrer 法) は 1931 年 Saupe により初めて尿路結石及びその他の生体内凝固物の研究に応用され, 続いて Jensen が本法によつて系統的に尿路結石の研究を行つた (1938~1940)。その後 Ranganathan, Worschitz, Herman, Prien, Frondal, Crabtree, 本邦に於いても永井—清水, 小石, 関村, 近年になり加藤等により応用されている。

Ⅲ 基礎実験

基礎実験として, 尿路結石の X線廻折法による成分分析を行う前に著者の実験方法の精度を知るために先ず純粋な化学的の Uric acid, Calcium oxalate, Calcium hydrogen phosphate, Calcium carbonate の四者について X線廻折を行い, 第 1 表の如き各々の面間距離 (d) を得た。この面間距離の値は既知の数値表の値とほとんど差がなく, 著者の実験に誤りのない事を確認した。表中の d は面間距離で Å で表わし, I は廻折線の強度を示めし, 最強線は (1) で次強線は (2),

クトロメーターによつて, 物質の検出同定や結晶構造の解析を行うもので, この方法によれば標準物質の数値と比較して簡単に化合物や形態をきめることができる。

次に本法の概要を Fig. 1 について説明すると, 円筒形粉末カメラの内面に 35 mm フィルム (F) を装填し, カメラの中心部の試料支持部のガラス棒に試料 (S) をつけ, スリット (C₁ C₂) から単色 X線をガラス棒の周囲について廻転している試料に当てると, フィルム (F) 上にその試料特有の廻折線 (A~B, A'~B', A''~B'') が得られる, 次いでその廻折線間の距離

Table 1. X-ray powder diffraction spacing data

Uric acid	Calcium oxalate	Calcium hydrogen phosphate	Calcium carbonate
dÅ	dÅ	dÅ	dÅ
6.534 (2)	5.887 (1)	6.811	3.861
5.543	3.638 (2)	3.352 (1)	3.027 (1)
4.896 (2)	2.949 (3)	3.110	2.482
3.850 (2)	2.510	2.954 (2)	2.270 (3)
3.092 (1)	2.351 (3)	2.740 (3)	2.081 (3)
2.574	2.130	2.501	1.910
2.264	2.082	2.243	1.721
1.790	1.957	1.981	1.520
			1.434

次々強線が(3)である.

次に任意の尿路結石10個についてX線廻折を行い、その結果を第2表に示めた。

第1例はその廻折フィルムを肉眼的に見ても純化学的な Uric acid のフィルムと一致していることが明らかである程であるが、面間距離（以下 d と略記す）の値も Uric acid のものと全く一致し、即ち Uric acid の d は最強線が $3.092\text{\AA}$ 、次強線は $6.534\text{\AA}$ 、 $4.896\text{\AA}$ 、 $3.850\text{\AA}$ でありこの尿路結石の廻折値では最強線が $3.157\text{\AA}$ 、次強線が $6.533\text{\AA}$ 、次いで $4.877\text{\AA}$ である事からこの結石は純粋なる Uric acid の結晶より成るものである事を示めている。

第2例は最強線が $3.085\text{\AA}$ で次強線は $6.508\text{\AA}$, $4.816\text{\AA}$, $3.850\text{\AA}$ の位置に見られ, これは主体が Uric acid の結晶である事を示めている. 尚このフィルムに於いて辺縁部の廻折線のぼけとずれが見られたが, これは非結晶性物質の混在に依るものと思われる.

第3例では最強線が $3.063\text{\AA}$ で次強線が $6.510\text{\AA}$, $4.870\text{\AA}$ でこれも Uric acid の結晶から成る結石がある。

第4例も第3例同様最強線が $3.049\text{\AA}$, 次強線が $6.527\text{\AA}$, $4.881\text{\AA}$ であり, これも Uric acid を主体と

Table 2. X-ray powder diffraction spacing data of urinary calculi

1		2		3		4		5		6		7		8		9		10	
dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I
6.533	(2)	6.508	(2)	6.510	(2)	6.527	(2)	5.810	(1)	6.537	(2)	5.864	(2)	5.649		5.331	(3)	5.927	(1)
5.543		4.816	(2)	5.493		5.530		3.688	(2)	4.820	(2)	3.669	(3)	4.257	(1)	4.110	(1)	3.625	(2)
4.877	(2)	4.121		4.870	(2)	4.881	(2)	2.959	(3)	4.201		3.458		3.303		3.220		2.959	(3)
3.157	(1)	3.850	(2)	3.892		3.853		2.840		3.853	(2)	2.962		2.927	(3)	2.896	(3)	2.503	
2.866		3.267		3.063	(1)	3.049	(1)	2.530		3.259		2.796	(1)	2.693	(2)	2.808		2.361	(3)
2.570		3.085	(1)	2.901		2.870		2.339	(3)	3.090	(1)	2.516		1.972		2.671	(2)	2.268	
2.251		2.570		2.571		2.602		2.291		2.569		2.347		1.824		2.251		2.088	
1.807		2.240		2.245		2.255		2.084		2.251		2.263		1.598		1.964			
		1.472		1.790		1.803		1.943		1.480		2.074				1.797			
												1.964				1.736			
																1.594			

する結石である。

第5例では廻折線の最強線が $5.810 \text{ \AA}$ で次強線が $3.688 \text{ \AA}$, 次々強線が $2.959 \text{ \AA}$ 及び $2.339 \text{ \AA}$ であり, この結石は Calcium oxalate の結晶から成る事を示めし, その他の弱線の解析を行つても Calcium oxalate

以外の廻折線が見られない。即ちこれは Calcium oxalate の純粋な結晶より成る結石である。

第6例は廻折線の最強線が $3.090\text{\AA}$ 、次強線が $6.537\text{\AA}$ 、 $4.820\text{\AA}$ 、 $3.853\text{\AA}$ でこれは第2例の結石と同様に主体が Uric acid の結晶であり、廻折フィルム

の辺縁部の廻折線のぼけから非結晶性物質の混在を推察する事が出来る。

第7例では最強線が $5.864\text{\AA}$, 次強線が $3.669\text{\AA}$ であり主体が Calcium oxalate より成る事を示し, 残りの強線 $2.796\text{\AA}$, $3.458\text{\AA}$ の線により Calcium orthophosphate monohydrate の混在を示している。即ちこの結石の主成分は Calcium oxalate と Calcium orthophosphate monohydrate の二者より成るものである。

第8例は廻折線的最強線が $4.257\text{\AA}$, 次強線が $2.693\text{\AA}$, 次々強線が $2.927\text{\AA}$ で主体は Magnesium ammonium phosphate の結晶より成る結石である。

第9例の結石は廻折値 $4.140\text{\AA}$, $5.332\text{\AA}$, $2.897\text{\AA}$ より Magnesium phosphate tetrahydrate, その他の廻折値 $2.897\text{\AA}$, $2.672\text{\AA}$, $3.220\text{\AA}$ の線より Calcium orthophosphate の二者の混在するものである。

第10例は廻折線的最強線が $5.927\text{\AA}$, 次強線が $3.625\text{\AA}$, 次々強線が $2.959\text{\AA}$, $2.361\text{\AA}$ であり, 第5例同様にその他の弱線に他物質の廻折線が見られぬのでこれは純粋な Calcium oxalate の結石である。

IV 実験方法及び実験材料

実験に供した尿路結石はすべて, 京大泌尿器科教室に於いて, 手術によつて, 或は経尿道的に摘出したもの, 及び保存的療法により排出をみた結石70個について

て検索した。

実験方法としては, 尿路結石を 200メッシュ以上の粉末にして, 粉末X線廻折装置(京大工学部工業化学教室X線室設置)にかけて結晶解析を行い, 尿路結石の主成分の検出同定を行った。

V 実験結果

X線廻折を行つた尿路結石は, 腎34, 尿管15, 膀胱16, 尿道5, 計70個であつて, この実験で発見された尿路結石の主成分は, phosphateとしては, Calcium hydrogen phosphate CaHPO_4 , Calcium phosphite Ca_3P_2 , Calcium hydrogen phosphate dihydrate $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Calcium orthophosphate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Calcium orthophosphate monohydrate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Magnesium phosphate tetrahydrate $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Magnesium ammonium phosphate $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Magnesium hypophosphite $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Magnesium phosphate dihydrogen $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ が発見され, oxalate としては, Sodium oxalate $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Calcium oxalate CaC_2O_4 , Ammonium oxalate $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ があり, carbonate としては Sodium carbonate monohydrate $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と Magnesium carbonate trihydrate $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の二者があり, urate としては Magnesium urate $\text{MgC}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_7$

Table 3. Substances found in urinary calculi

Calcium hydrogen phosphate CaHPO_4		Calcium phosphite Ca_3P_2		Calcium hydrogen phosphate dihydrate $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		Calcium orthophosphate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$		Calcium orthophosphate monohydrate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		Magnesium phosphate tetrahydrate $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I
3.35	1.00	4.00	0.15	7.60	0.67	6.60	0.10	3.44	0.40	6.10	0.20
3.11	0.10	3.45	0.20	4.24	1.00	5.20	0.15	3.11	0.08	5.20	0.80
2.95	0.75	3.10	0.20	3.04	0.67	4.11	0.11	2.79	1.00	4.10	1.00
2.74	0.63	2.82	1.00	2.93	0.50	3.47	0.20	2.62	0.08	3.23	0.80
2.50	0.15	2.73	0.40	2.62	0.67	3.22	0.63	2.27	0.17	3.09	0.60
2.24	0.10	2.62	0.50	2.42	0.23	2.89	1.00	2.13	0.04	2.87	0.40
1.98	0.13	2.27	0.16	2.16	0.27	2.78	0.15	2.06	0.04	2.73	0.40
1.84	0.20	1.95	0.45	2.08	0.13	2.62	0.75	1.94	0.20	2.65	0.80
1.79	0.10	1.83	0.30	2.00	0.17	2.54	0.10	1.84	0.20	2.51	0.40
1.72	0.25	1.80	0.30	1.87	0.20	2.42	0.15	1.71	0.16	2.34	0.40
1.67	0.15			1.81	0.27	2.27	0.20	1.45	0.08	1.91	0.20
1.64	0.10			1.71	0.10	2.09	0.15	1.31	0.08	1.79	0.20
				1.55	0.10	1.94	0.31	1.24	0.04	1.74	0.20
				1.52	0.10	1.90	0.25	1.10	0.08		
				1.45	0.10	1.83	0.15				

Table 3. Substances found in urinary calculi

Magnesium ammonium phosphate $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		Magnesium hypophosphite $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		Magnesium phosphate dihydrogen $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$		Magnesium urate $\text{MgC}_5\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_3$		Sodium urate $\text{Na}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		Sodium oxalate $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_3$	
dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I
8.9	0.04	6.0	0.40	4.95	0.16	10.2	0.05	4.72	0.11	2.81	1.00
6.0	0.28	5.2	0.08	4.47	0.60	7.2	0.05	3.17	1.00	2.59	0.50
5.6	0.32	4.51	0.08	4.08	0.50	5.8	0.30	2.90	0.06	2.46	0.08
4.70	0.08	3.84	0.11	3.75	0.12	5.0	0.05	2.66	0.17	2.32	0.50
4.28	1.00	3.65	0.53	3.60	0.20	4.70	0.20	2.48	0.06	2.17	0.20
3.92	0.16	3.40	0.01	3.37	0.80	4.35	0.10	2.02	0.06	2.13	0.04
3.50	0.08	3.10	0.08	3.14	1.00	3.84	0.25	1.68	0.06	2.02	0.25
3.30	0.20	2.98	1.00	2.98	0.60	3.35	1.00			1.96	0.08
3.03	0.08	2.59	0.20	2.64	0.28	3.25	0.20			1.92	0.20
2.93	0.50	2.36	0.20	2.55	0.24	3.09	0.30			1.82	0.12
2.81	0.24	2.10	0.03	2.33	0.70	2.86	0.10			1.77	0.08
2.69	0.50	1.99	0.09	2.24	0.16	2.75	0.20			1.73	0.20
2.51	0.04	1.82	0.20	2.16	0.04	2.53	0.10			1.65	0.25
2.40	0.04	1.74	0.09	2.03	0.04	2.44	0.10			1.62	0.06
2.36	0.08	1.64	0.04	1.94	0.24	2.15	0.05			1.56	0.06

Table 3. Substances found in urinary calculi

Calcium oxalate CaC_2O_4		Ammonium oxalate $(\text{NH}_4)\text{HC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		Uric acid $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$		Sodium carbonate monohydrate $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		Magnesium carbonate trihydrate $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I
5.9	1.00	6.2	0.75	6.6	0.90	5.3	0.31	6.5	1.00
3.65	0.83	5.6	0.10	5.7	0.60	4.15	0.08	5.8	0.08
2.98	0.58	4.32	0.10	4.98	0.90	2.76	1.00	4.96	0.08
2.85	0.06	4.13	0.10	4.79	0.10	2.76	0.44	3.86	0.80
2.50	0.33	3.45	0.35	3.91	0.90	2.55	0.03	3.58	0.16
2.35	0.58	3.30	0.05	3.75	0.10	2.47	0.25	3.23	0.16
2.26	0.20	3.17	0.15	3.59	0.10	2.37	0.63	3.02	0.24
2.21	0.03	3.00	1.00	3.44	0.10	2.24	0.20	2.77	0.14
2.07	0.20	2.90	0.40	3.30	0.30	2.18	0.15	2.61	0.48
1.97	0.13	2.70	0.05	3.22	0.80	2.12	0.03	2.51	0.40
1.82	0.07	2.56	0.35	3.12	1.00	2.06	0.18	2.35	0.08
1.73	0.10	2.38	0.30	3.02	0.10	2.00	0.31	2.17	0.16
1.69	0.03	2.25	0.25	2.90	0.70	1.91	0.08	2.01	0.08
1.64	0.03	2.19	0.20	2.81	0.40	1.78	0.08	1.92	0.32
1.58	0.03	2.13	0.05	2.65	0.10	1.74	0.08	1.83	0.08

N_4O_3 , と Sodium urate $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_9\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ があり, uric acid $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$ が見出された. 以上の廻折値は第3表に示した. 表中dは面間距離で Å で表わし, Iは廻折線の強度を示し1が最強線で以下弱線は少数で表わす.

結石の存在臓器別にみると, 第4表に表示する如く腎結石に於いては, Calcium oxalate CaC_2O_4 を主成分とするものが最も多く19例におよび, 次いで

Calcium orthophosphate monohydrate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を主体とするものが10例あり, その他では Magnesium phosphate dihydrogen $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Magnesium ammonium phosphate $\text{MgNH}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Magnesium phosphate tetrahydrate $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ が各3例あり, 以上が主なものであつた.

尿管結石に於いては, Calcium oxalate CaC_2O_4

Table 4. Substances found in urinary calculi

pure	Kidney	Ureter	Bladder	Urethra
Calcium orthophosphate monohydrate	4	3	0	0
Magnesium phosphate tetrahydrate	0	0	3	0
Magnesium ammonium phosphate	3	0	1	0
Magnesium hypophosphite	0	0	1	0
Magnesium phosphate dihydrogen	4	0	0	0
Calcium oxalate	11	7	1	3
Uric acid	0	0	7	0
Magnesium carbonate trihydrate	1	0	0	0
Calcium phosphit	0	0	1	0

Table 5. Substances found in urinary calculi

mixed	Kidney	Ureter	Bladder	Urethra
Calcium oxalata	5	3	0	2
Calcium orthophosphate monohydrate				
Calcium oxalate	1	0	0	0
Sodium oxalate				
Calcium oxalate	1	0	0	0
Uric acid				
Calcium oxalate	1	0	0	0
Magnesium urate				
Magnesium phosphate tetrahydrate	1	0	0	0
Calcium orthophosphate				
Magnesium hypophosphite	0	0	1	0
Calcium hydrogen phosphate				
Calcium orthophosphate monohydrate	3	1	3	0
Magnesium phosphate tetrahydrate				
Uric acid	0	0	1	0
Ammonium oxalate				

を主成分とするもの6例, Calcium oxalate CaC_2O_4 と Calcium orthophosphate monohydrate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の二者を主成分となすもの3例, Cal-

cium orthophosphate monohydrate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ のみを主体とするものが3例であつた.

膀胱結石に於いては, Uric acid $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$ を主成

分とするもの7例, Magnesium phosphate tetrahydrate $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を主とするもの6例, その他には Magnesium ammonium phosphate $\text{Mg}-\text{NH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Magnesium hypophosphite $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の各2例が主なものであつた。

尿道結石に於いては, 5例全例に Calcium oxalate CaC_2O_4 が含まれ, その中の2例はほぼ等量の Calcium orthophosphate monohydrate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を混在する結石であつた。

尿路結石の混在する主成分の組合せについては, 第5表に示す如く, 腎結石でみられた組合せは CaC_2O_4 と $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ と CaC_2O_4 , CaC_2O_4 と $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_8$, CaC_2O_4 と $\text{MgC}_6\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_8$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ であつた。尿管結石では CaC_2O_4 と $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 及び $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の組合せがみられた。膀胱結石では, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と CaHPO_4 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_8$ と $(\text{NH}_4)\text{HC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の組合せであつた。尿道結石では CaC_2O_4 と $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の組合せがみられたのみであつた。

VI 総 括

尿路結石の成分中最も多いものは phosphate, oxalate, urate とされている。著者のX線廻折法による成分分析によれば, 尿路結石主成分としての phosphate は $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が最も多く, phosphate 結石の半数以上の 61.5% がこの形で存在し, 次いで $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, があり, その他に少数ながら CaHPO_4 , Ca_3P_2 , $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ がみられた。Uric acid および urate は, 10例中8例が $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_8$ の形で発見され, 残りの2例は $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\text{MgC}_6\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_8$ とであつた。oxalate としては, 38例中36例に CaC_2O_4 として存在し, 他には $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ と $(\text{NH}_2)\text{HC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ との各1例が発見されたに過ぎない。carbonate を主成分とする結石は今までの報告によつても非常に少いとされているが, 今回のX線分析においても非常に少く $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の各1例を認めたに過ぎない。

先人により, Cystine $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$, Xanthine $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$, Indigo $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$, Calcium sulfate dihydrate $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Cholesterol $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$ 等が結石の一成分として発見報告されているが, 著者はこれらのものを主成分とする結石を発見出来なかつた。

尿路結石の主成分について結石の存在臓器別に見ると, 上部尿路では CaC_2O_4 および $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を主体とする結石が極めて多く, 前者は約51.0%, 後者は28.5%であつた。下部尿路では $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_8$ を主成分とするものが21例中8例約38.0%, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を主成分とする結石は5例約23.8%にみられた。即ち上部尿路では CaC_2O_4 を主体とする結石が多く, 下部尿路では $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_8$ を主成分とするものが多くみられた。しかし $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を主体とする結石は, 上部, 下部尿路ともほぼ同率に存在する。この存在臓器別の成績は泌尿紀要3巻1号上に著者等が先に報告した尿石の化学的分析の成績と相通ずる点が多い。

VII 結 語

尿路結石70個について粉末X線廻折法による成分分析を行い, 結石の主成分を検索し, 主成分の形態を明らかにした。

1) 尿路結石の成分分析法として粉末X線廻折法の応用により, 極めて少量の試料により確実な成分分析ができ, また化学分析ではできない混合物, 化合物等の区別を行うことができた。

2) 尿路結石の主成分として主なものは, CaC_2O_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_8$, $\text{Mg}_3\text{NH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 等であつた。

3) 磷酸塩結石では $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 尿酸および尿酸塩結石では $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_8$, 蔞酸塩結石では CaC_2O_4 が最も頻回に発見された。

4) 存在臓器別にみると, 上部尿石は CaC_2O_4 , 下部尿石には $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_8$ を主成分とするものが多かつた。

(文 献 後 掲)