

X 線廻折法による尿路結石の研究

第 III 篇 レントゲン陰性結石の粉末X線廻折法による化学分析

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

III. Chemical Analysis of Non-Opaque Calculi by X-Ray Diffraction

Sachio ASODA

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

Chemical analysis of non-opaque calculi has been undertaken by means of X-ray diffraction and the following results have been obtained.

The non-opaque calculi was either chemically pure crystal of uric acid or compound principally consisted of uric acid and extremely minute amount of other substances. A non-opaque calculi consisting of magnesium urate as main component and minute amount of calcium oxalate was found in one case.

I 緒 言

尿路結石が実在するにもかかわらず、単純撮影法に於いて結石のレントゲン像を描出出来ぬ場合、即ちレントゲン陰性結石に遭遇する場合は稀ではない。

その理由に関しては Israel, Gottstein, Rosenberg, Boehminghaus, 高橋等によりいろいろに説明されているが、要約してみると、1) 撮影手技と準備の缺陷。2) 患者が肥満者なるため。3) 結石が小形なるため。4) 結石像が骨影と重複するため。5) 輸尿管と腸骨動脈との交叉個処に結石がある時。6) 周囲組織の影響。7) 結石の化学的性状。以上が主なものであり、ほとんどの人達が結石の化学的性状如何を取り上げている。Ringel (1899) は尿路結石の化学的性状とレ線透過性との関係を検査し、尿酸結石が最もレ線を強く吸収し、磷酸結石が最も良くレ線を透過したと述べている。Wagner (1899) はこれを追試して尿酸結石が最も良くレ線透過性

であつて影像描出力が弱く、磷酸結石は中等度で、尿酸結石は最良の濃厚影像を描出するものと訂正した。Rumpel (1903) は結石の純化学的成分を取り、これを粉末の状態のものと、これを圧搾して錠剤としたものに就いてレ線吸収試験を行つた処、炭酸結石はレ線吸収力が最強で従つてその影像も濃厚であり、次いで尿酸結石、磷酸結石が明確な像を現わし、尿酸結石では粉末状でも錠剤でも共に影像を生じなかつたと述べている。即ち何れも尿酸結石はレ線透過性が大で明確な影像を結ばないと云われている。レ線陰性結石の成因が結石の化学的性状による場合は純粹の尿酸結石か、或は尿酸に微量の他成分を混在する結石の場合と考えられる。著者は京大泌尿器科教室で得たレ線陰性結石 9 例に就いて粉末 X 線廻折法により化学的性状の追究を行つた。

II 実験方法並びに実験材料

実験材料は京大泌尿器科教室に於いて、単純撮影に

よりレントゲン像を得ず、臨床症状及び他の諸検査に

よりレ線陰性結石と診断され、手術的に、或は経尿道的に摘出した結石中より体外に於いても単純撮影を行い、レ線吸収力の弱いもの9例を使用した。

実験方法は結石を200メッシュ以上の粉末にして京大工学部工業化学教室X線室設置のX線廻折装置にかけて、結晶解析を行い、結石成分の化学分析を行つ

た。

Ⅲ 実験結果

(第1表参照) 第1例の結石は、X線廻折線の値が3.118Å, 次強線 3.829Å, 次々強線が 6.486Å, 4.833Å, である。Uric acid $C_6H_4N_4O_3$ の面間距離の値は最強線 3.092Å, 次強線が 6.534Å, 4.896Å, 3.850Å, 次

第1表 レ線陰性結石のX線廻折値

1		2		3		4		5		6		7		8		9	
Uric acid		Uric acid		Uric acid		Uric acid		Uric acid+ Magnesium ammonium phosphate		Uric acid		Uric acid+ Magnesium phosphate trihydrate		Uric acid+ Ammonium oxalate		Magnesium urate + Calcium oxalate	
dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I
6,486 (2)		6,523 (2)		6,508 (2)		6,408 (3)		8,601		6,552 (2)		6,518		6,423 (2)		5,846 (1)	
4,833 (2)		5,543		4,816 (2)		5,710		6,582		5,604 (2)		5,625 (3)		4,833 (2)		3,652 (2)	
3,829 (2)		4,877 (2)		4,121		4,905 (2)		5,578		4,905 (2)		4,887		4,428 (2)		3,331 (2)	
3,118 (1)		3,851 (2)		3,850 (2)		3,912 (2)		4,887 (2)		3,118 (1)		3,829		3,088 (1)		2,828	
2,821		2,157 (1)		3,267		3,126 (1)		3,829 (2)		2,861		3,462 (1)		2,845		2,443	
2,582		2,866 (3)		3,085 (1)		2,872		3,109 (1)		2,577		3,088 (2)		2,570		2,360	
		2,570		2,570		2,583		2,857		2,264		2,572		2,253			
		2,251		2,240		2,257		2,577		1,815		2,271		1,807			
		1,807		1,472		1,821		2,253		1,561							
								1,867									
								1,801									

々強線が 2.851Å である。即ちこの結石は Uric acid $C_6H_4N_4O_3$ の純粋な結晶よりなるものである。

第2例の結石はX線廻折線の最強線は 3.157Å, 次強線 6.533Å, 4.877Å, 3.851Å, 次々強線が 2.866Å であり、これも Uric acid のX線廻折値に一致するものである。弱線中にも他物質のX線廻折値に相当するものが見当らぬので、この結石も純粋な Uric acid $C_6H_4N_4O_3$ より成るものである。

第3例に於いては、X線廻折線の最強線が 3.085Å, 次強線は 6.508Å, 4.816Å, 3.850Å である。この結石も第1例、第2例同様 Uric acid $C_6H_4N_4O_3$ の純粋な結石である。

第4例はX線廻折線の最強線が 3.126Å, 次強線 4.905Å, 3.912Å, 次々強線が 6.408Å となつている。これも Uric acid $C_6H_4N_4O_3$ よりなる結石である。

第5例の結石のX線廻折値は 6.582Å, 5.582Å, 4.877Å, 3.829Å, 3.109Å, 2.857Å, 2.577Å, 2.253Å 等より、

主成分が Uric acid $C_6H_4N_4O_3$ であり、8.601Å, 6.582Å, 3.109Å, 2.577Å, 2.253Å より、Magnesium ammonium phosphate $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ の微量を混在するものである。

第6例の結石はX線廻折線の最強線が 3.118Å, 次強線が 4.905Å, 6.553Å, 5.604Å 以下である。これも純粋の Uric acid $C_6H_4N_4O_3$ の結石である。

第7例の結石のX線廻折値 6.518Å, 5.625Å, 4.887Å, 3.088Å, 2.572Å, 2.271Å の各線より、Uric acid $C_6H_4N_4O_3$ の存在が、3.462Å, 3.088Å, 2.572Å, 2.271Å の線より、Magnesium phosphate trihydrate $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ の存在する事が判る。この結石は主成分は Uric acid $C_6H_4N_4O_3$ よりなり、少量の Magnesium phosphate trihydrate $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ を混在するものである。

第8例の結石は、6.423Å, 4.833Å, 3.088Å, 2.845Å, 2.570Å, 2.253Å 等の各X線廻折線より、Uric acid

$C_6H_4N_4O_3$ 及び微量の Ammonium oxalate $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ を混在するものである。

第9例の結石は、 $5.846\text{\AA}$, $3.331\text{\AA}$, $2.828\text{\AA}$, $2.443\text{\AA}$ の各X線廻折線より、Magnesium urate $MgC_6H_2N_4O_3$ より成る結石で、 $5.846\text{\AA}$, $3.652\text{\AA}$ 等の線より、微量の Calcium oxalate CaC_2O_4 を含むものである。

IV 総 括

この実験に供した結石は臨床的の単純撮影に於けるレ線陰性結石であり、摘出後体外に於ける単純撮影に於いてもレ線透過性の大なる結石のみを9例選んだものである。

実験成績を見ると、9例中8例は Uric acid $C_6H_4N_4O_3$ を主体とする結石であつた。8例中5例迄は純粋な Uric acid $C_6H_4N_4O_3$ の結晶よりなる結石であり、他の3例に於いては Uric acid $C_6H_4N_4O_3$ を主成分とし、Magnesium ammonium $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, Magnesium phosphate trihydrate $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$, Ammonium oxalate $(NH_4)_2C_2O_4$ 等の微量を含む結石であつた。最後の例は Magnesium urate $MgC_6H_2N_4O_3$ を主体とし、微量の Calcium oxalate CaC_2O_4 を含むものであつた。南部(1914), 藤波, 稲田, 田宮(1914)等によつても尿酸結石はほとんどレ線像を発現しない。又 Gottstein (1926) によれば尿酸結石は純粋なものは小形結石である上に原子量が小さいからレ線像を生じ難いと述べている。著者の場合もこれ等の結石は何れも小形であり、ほとんどが Uric acid $C_6H_4N_4O_3$ の純粋な結石か、他成分を混在すると云つても微量であり、又レ線吸収力の強い carbonate を含まず、phosphate の場合も phosphate の中ではレ線吸収力の弱い Magnesium phosphate trihydrate $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ であつた。即ちレ線陰性結石に於いて、結石の化学的性状による場合は、純粋なる Uric acid の結晶よりなる結石であるか、又は Uric acid を主成分とし、他成分を混在する時も極めて微量である場合が考えられる。

V 結 語

9例のレ線陰性結石の粉末X線廻折法による化学分析を行い、以下の如き結果を得た。

1) 結石の化学的性状によるレ線陰性結石は純粋なる Uric acid $C_6H_4N_4O_3$ の結晶よりなる結石である。

2) 混合結石の場合は Uric acid を主成分とし、同時に混在する他成分は極めて微量である。

3) Magnesium urate $MgC_6H_2N_4O_3$ を主成分とし、微量の Calcium oxalate CaC_2O_4 を混在するレ線陰性結石が1例みられた。

欄筆に当り、本研究に際し終始御懇篤なる御指導を賜つた恩師稲田教授に対し深甚なる謝意を表すると共に、絶大なる御援助を被つた多田茂博士、教室員各位及び京大工学部工業化学教室X線室諸兄に衷心より感謝する。

主 要 文 献

- 1) 志賀：グレンツゲビート，8.1—9.9，1934—1935.
- 2) Randall, A. Aun. Surag., **105** 1009, 1937.
- 3) Randall, A : J. Urol., **44** 580, 1940.
- 4) 高橋：日泌尿誌，**32** : 491, 1942.
- 5) 関村平：日泌尿誌，**36** : 252, 1944.
- 6) 関村平：日泌尿誌，**36** : 407, 1944.
- 7) Smiddy, F. G. B. J. Urol, **26** 266, 1954.
- 8) 桐山：構造無機化学Ⅰ—Ⅱ—Ⅲ，1955.
- 9) 久保・加藤：X線廻折による化学分篇，1955.
- 10) Prein, E. L. J. Urol., **73** 627, 1955.
- 11) 中西：有機化学，上，中，下，1956.
- 12) 加藤：臨床床皮泌，**10** : 27, 1956.
- 13) 稲田・他：泌尿紀要，**3** : 77, 1957.
- 14) 八田・他：泌尿紀要，**3** : 442, 1956.
- 15) 森：泌尿紀要，**3** : 447, 1957.
- 16) Hamish, W. M. B. J. Urol., **30** : 292, 1958.