

生体内で晶出する鉱物

——膀胱結石の化学的および鉱物学的特性——

A Study of Minerals which are Crystallized *in vitro*

——Chemical and Mineralogical Characteristics of Vesical Stone——

キーワード：X線回折、膀胱結石、Struvite、ストルーバイト、リン酸マグネシウム
アンモニウム

商経学部経済学科 名城 敏

緒 言

生物の生体内で晶出する鉱物は数多くあるが、結晶として生成するメカニズム、成長速度およびその年齢等については、まだ不明な点が多く、十分に明らかにされているとは言い難い。

尿路結石は、尿路にできる石のような凝固物で、尿中に存在するある種の晶出を主体として構成されている。泌尿器科においても多くみられる疾患の一つであり、また、古くから知られている病気ではあるが、その結石形状の過程については、まだ明らかになっていない点が多い。尿石はほとんどが腎に発生し、尿石の源基は尿細管の中ですでに形成されていると考えられるが、結石へと成長するのは、腎杯や腎盂の中であり、このうち小なるものは腎管へと下降し、その一部は膀胱、尿道を通過して自然排出する。この存在部位によって腎実質結石、腎杯結石、腎盂結石

(以上を総称して腎結石)、尿道結石、膀胱結石、尿道結石と呼ぶ¹⁾。

尿路結石記録は古く古代エジプトにまで遡るが、その基礎的研究は尿石の化学的組成の同定に始まったといえる²⁾。尿石は、尿中の晶質が析出凝結して形成された凝固物であるから、今日までいろいろな方法が試みられてきた。主たるものに化学的分析、発光スペクトルによる分光分析、鉱物学的分析（偏光顕微鏡およびX線回折）および赤外分光分析などが挙げられる²⁾。

化学的分析は特殊な機械を必要とせず、特に、定性分析は簡便であるが、元素分析にとどまって結石の組成を知るのが難しく、また定量分析は、操作が複雑で計算により構造を推定しなければならず、よほど習熟していても判定を誤ることも少なくなく、時間も試料も多くを必要とする。したがって今日では、尿石の分析方法としては、ほとんど用いられなくなったが、同定された晶質の絶対的な定

量には、化学的方法に未だよらなければならぬ。鉱物学的分析法の中の一つである偏光顕微鏡で観察すれば結晶構造から結石組成を肉眼的に判定することができるが、標本の作製や物質の同定にかなりの修練を必要とする²⁾。

これまで、X線分析、熱分析、赤外分光分析による結石の定量分析についての概説³⁾もある。

さらに、プリント法の尿路結石の研究への応用および電子顕微鏡を用いた方法についての報告⁴⁾もある。他法のX線回折法は、試料が少なくすむのと微量に含まれている成分も見出せるが、高価な機械を必要とする²⁾。

筆者は、膀胱結石を手に入れ、供試試料としてその少量を用いてX線回折装置による分析の機会を得たため、その化学的、鉱物学的および結晶学的特性についての分析を行ない、その結果について考察した。特に、鉱物の同定に用いられる方法の一つである粉末X線回折法によって得られた結果について検討を加えた。

本研究で得られた知見が、患者の膀胱結石の再発防止を始め、患者以外の人々の膀胱結石の予防対策のため、加えて、これからの膀胱結石をはじめ腎結石、尿管結石等の泌尿器管の結石の研究の一助になれば幸いである。

材料および方法

膀胱結石を患った患者は年齢69歳(1995年当時)の女性で膀胱内での結石爆破による治療では不可能なサイズにまで結石が成長しているとの医師の診断の基に、その摘出手術が行われた。その摘出手術により摘出された結石を室温で風乾し、実験に供試した。供試

試料は、表層より内層に向けて1層、2層、3層および4層(核)に分け各層より採取し、それぞれを瑪瑙の乳鉢および乳棒で粉碎し、粉末X線回折法により分析した。

同定のために合成されたリン酸マグネシウムアンモニウムは、次の通り調整して分析に供試した。高濃度のリン酸ナトリウム溶液と高濃度の塩化マグネシウム溶液それぞれ100mlとを300mlのビーカーに入れ、高濃度の水酸化アンモニウム溶液を加え、混合液をアルカリ性にし沈殿を生成させた。その沈殿を濾過洗浄し、水-アルコール(1:1)、アルコール-アセトン(1:1)、アセトンと順次に遠心分離器を用いて遠心分離法により洗浄し、アセトンを揮発させて室温にて風乾し、風乾後、瑪瑙の乳鉢および乳棒で粉碎し、粉末X線回折法により分析した。

粉末X線回折法による鉱物の固定については、理学電気製のX線回折装置(Cuka Radiation)で管電圧30kv、15mA、count range 1000cps、time constant 4 sec、Cahart speed 1 cm/min、Scan Speed 2°/minの条件の下に分析を行った。

結果および考察

摘出手術により摘出された膀胱結石の写真およびその断面を(図-1)、(図-2)、(図-3)および(図-4)に示した。卵形の形態を示し、長径が約4.5cm、短径は約3.5cmである。断面(図-2、3、4)を見ると円心状の縞状構造であることが分かる。

合成試料と結石試料の両者のX線回折を比較すると、いずれの試料も同様の回折パターン(4.26Å、5.60Å、2.92Å、2.69Å、2.66Å、5.91Å、4.14Å、および2.80Åの回折ピーク)

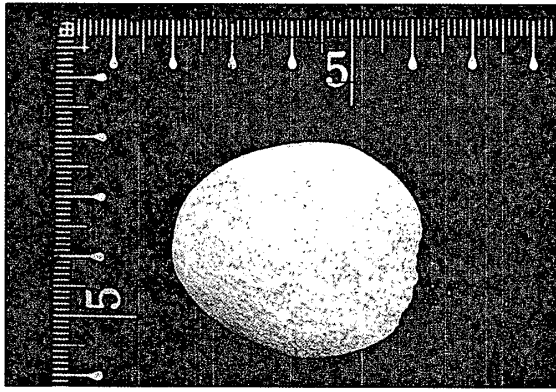


図-1

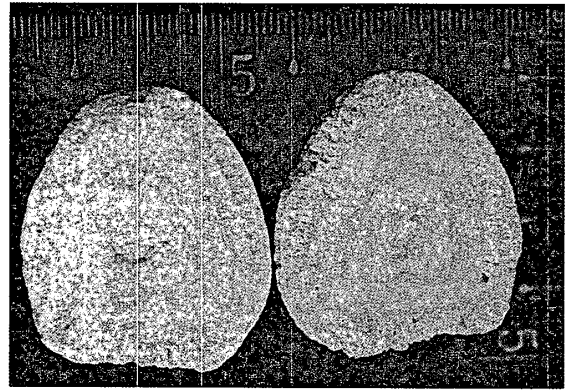


図-2

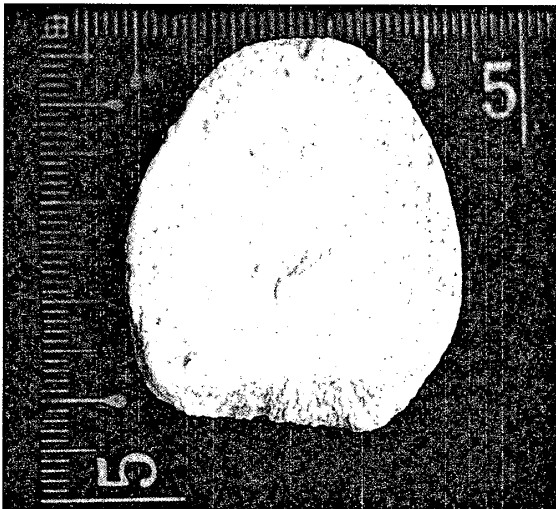


図-3

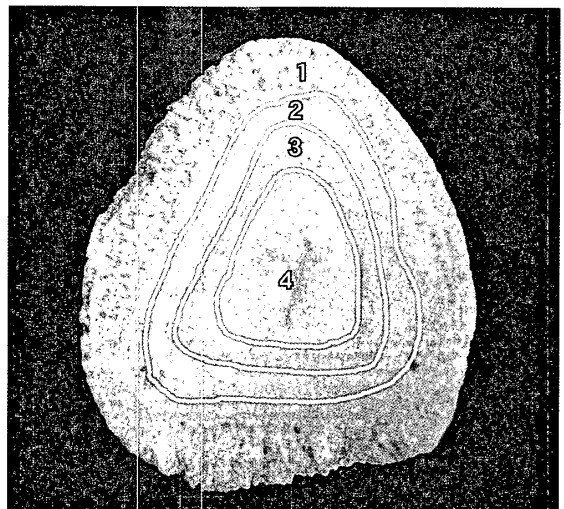


図-4

膀胱結石の写真 (図2～4は断面)

を示すことが分かり、X線回折分析の結果、化学組成は $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ でストルーバイト (Struvite) と呼ばれる鉱物であることを示唆する⁶⁾ (図-5、図-6)。

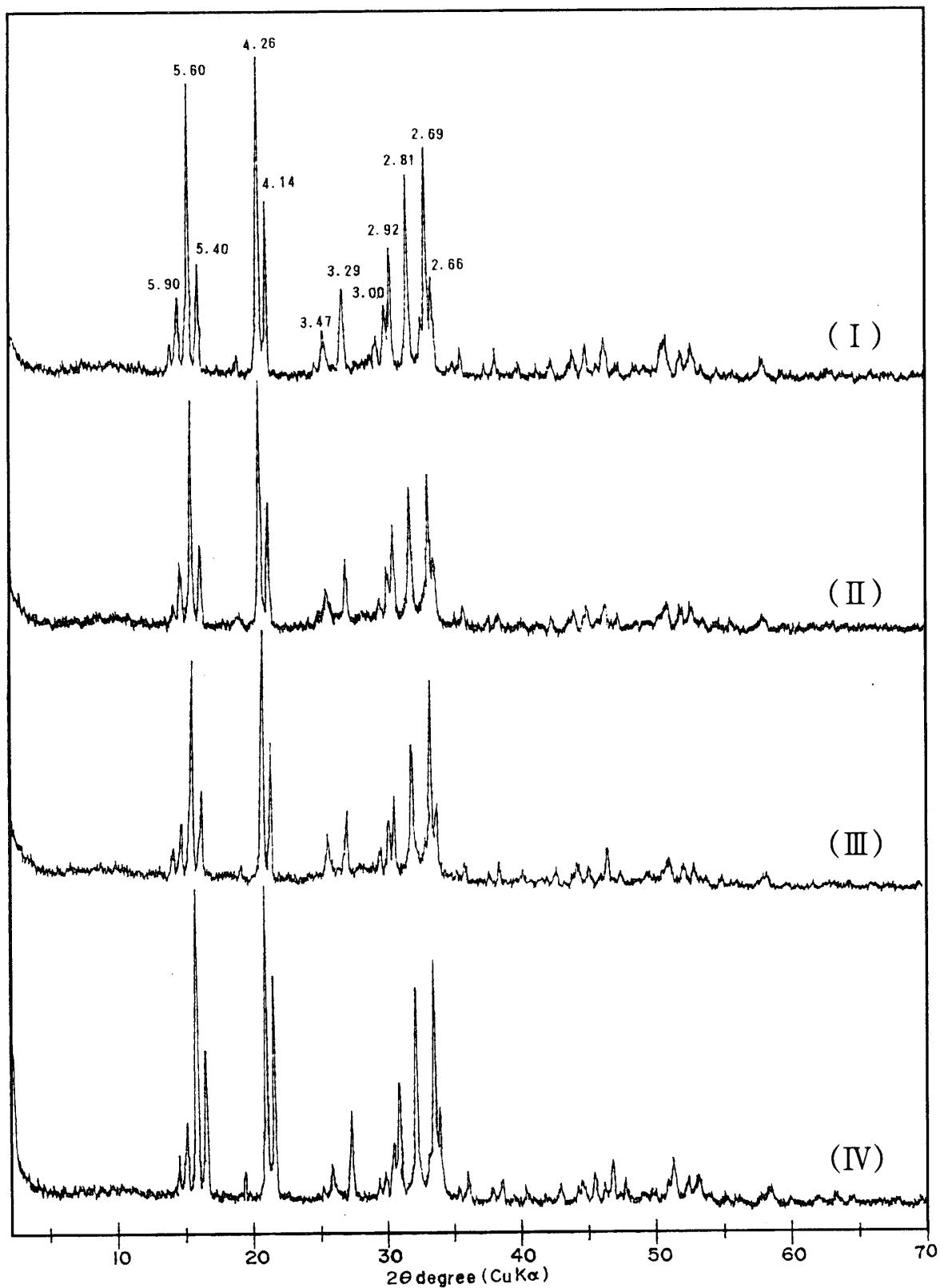
実験室で、試薬を用いて室温にて合成した試料は、短時間で生成した沈澱生成物であるため結晶度が低いと考えられる。それに対して、供試された結石は、時間をかけてゆっくり成長してきたと考えられるため、両者の間で、X線回折の特徴に違いが見られることが考えられる。それらの回折線の特徴を比較すると、 5.60Å の回折ピークと 4.26Å の回折ピークの強度の特徴および比率を比較すると結晶度が高くなるほど 4.26Å の回折ピークが高くなり、 5.60Å の回折ピークが低くなる傾向に

あることが分かる。また、結晶度が低くなるほど 4.25Å (I/I_1) に対する指数が高くなる傾向にある (図-7)。

以上のことより、 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ であると同定された結石についてこれまでの報告や知見等により、生体内で晶出する環境条件が推定可能であるために、膀胱結石の再発および予防対策が可能となる (図-8)。

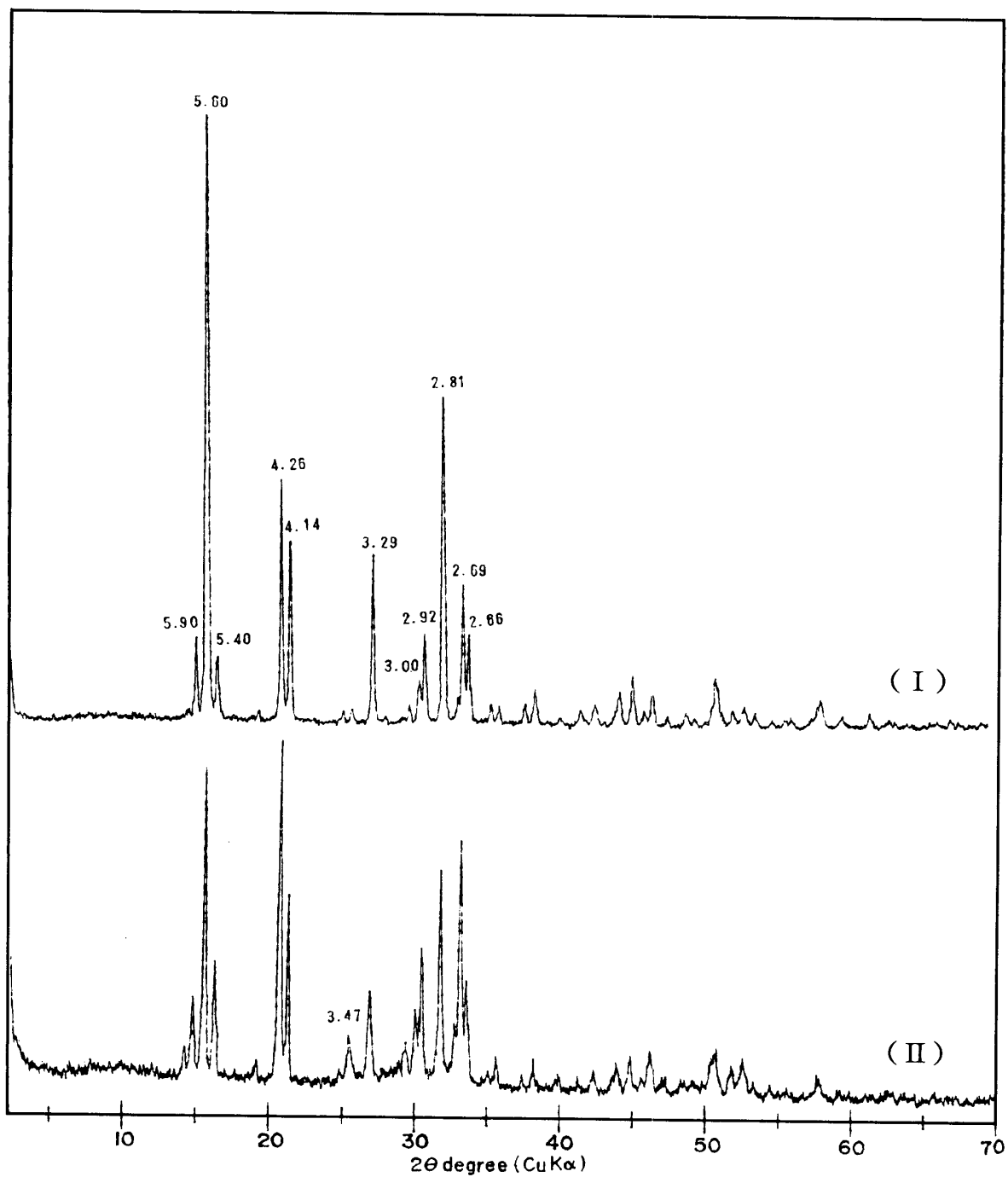
特に、リン酸マグネシウムアンモニウムの生成は pH に依存し、pH6.2 以上で生成し、特にアルカリ尿の中で生成しやすい。

尿がアルカリになるとリン酸塩が析出しやすくなる (図-8)。リン酸カルシウムは pH5.6 以上、リン酸マグネシウムアンモニウムは pH6.2 以上の尿でそれぞれ過飽和状



- (I) 4 層
- (II) 3 層
- (III) 2 層
- (IV) 1 層

図-5 胆胱結石のX線回折図



- (I) 合成試料
- (II) 4層 (膀胱結石の内核)

図-6 合成試料および供試試料 (4層) のX線回折図

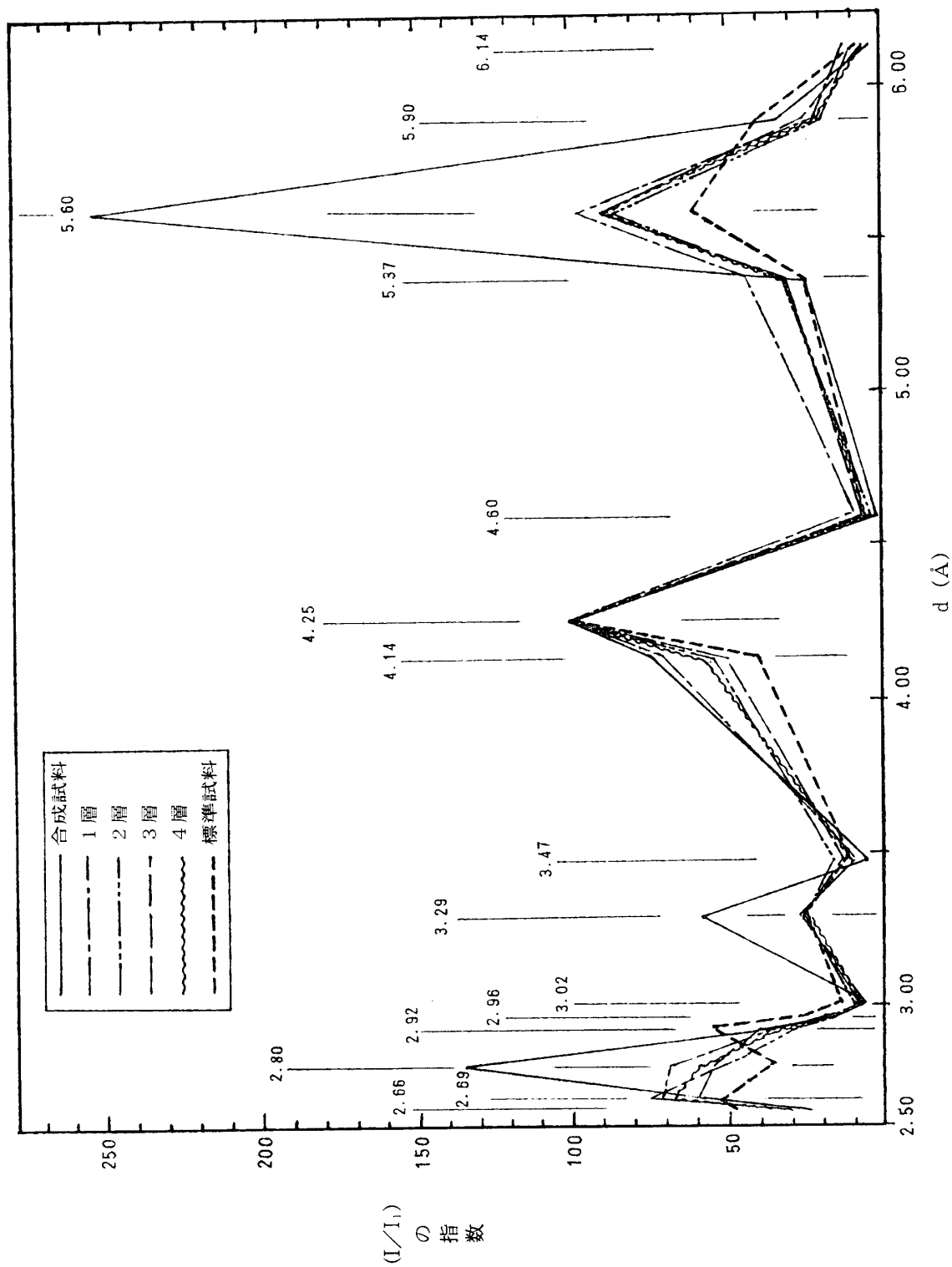


図-7 供試料および標準試料の (I/I_1) の指数と d (Å) との関係
 [各試料の4.25Åの (I/I_1) を100とする]

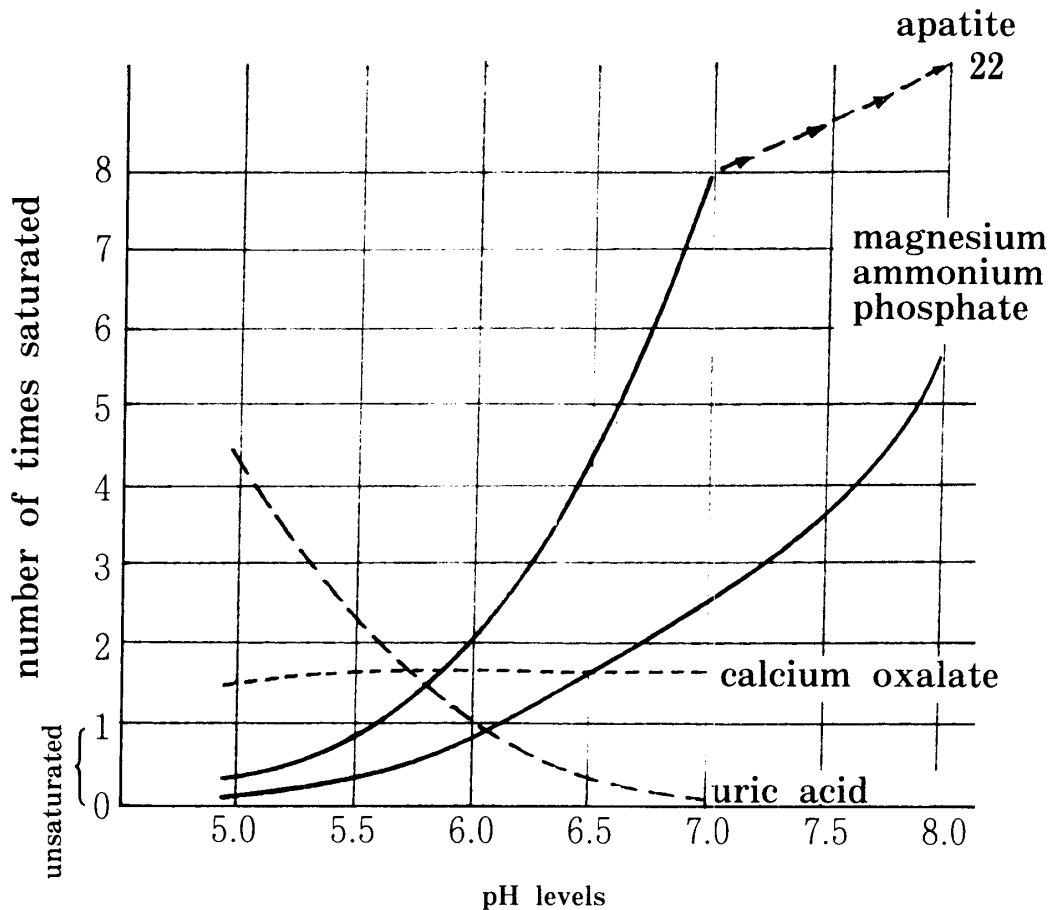


図-8 尿 pH と尿石形成物質の尿中飽和濃度¹⁾ (Prien, 1955)

態になる (図-8)。このことより摘出手術を受けた患者の尿は結石形成のおもな因子 (図-9) を参照するとアルカリ性であることが暗示される。

患者にとってのこれからの膀胱結石の再発および予防方法は、尿のアルカリ化を防止するための方策およびライフスタイルの模索に基づくべきであろう。

さらに、X線の回折強度の特徴の分析により結晶度の高低を判断することができる可能性があることを暗示しているものと思われる。結晶度を判定する方法を確立することができれば、それと、結晶 (結石) の成長速度および年齢との関係が、より明らかになり、より適切で確実な再発防止および予防が可能になるものと思われる。

今後の研究課題として、供試試料を増やし

て分析すると同時に、結石の主成分である $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ の実験室における詳細な晶出条件について研究し、生体内での結石の生成環境との比較分析を行う必要がある。

尿石には、尿中に溶解している全ての物質が含有されていると考えてよいが、蔞酸カルシウムをはじめ様々な鉍物種が確認同定されている。今回同定された試料の化合物名は、いずれもリン酸マグネシウムアンモニウムであるが、水の分子6分子を含むものが Struvite で1分子を含むものが Dittmarite で鉍物名はそれぞれ異なる。両者の回折線の特徴は表-1の通りである。

表-1に示したように元素組成が同じでも ストルートバイト (Struvite)⁶⁾ と Dittmarite⁷⁾ とは結晶水の分子数の違いによりX線回折線の特徴が異なる。そのことは、

表-1 国際標準試料および供試試料のX線回折線の特徴および相対強度 (I / I₁)

標準試料			供試試料 (膀胱結石)				比較試料	標準試料	
Struvite ⁶⁾			1 層	2 層	3 層	4 層	合成試料	Dittmarite ⁷⁾	
dÅ	I / I ₁	hkl	I / I ₁	I / I ₁	I / I ₁	I / I ₁	I / I ₁	dÅ	I / I ₁
								8.77	100
6.14	8	001	12	10	6	7			
5.905	40	110	22	20	26	22	34		
5.601	60	020	97	85	89	90	253		
5.378	25	011	44	33	32	33	25		
4.600	6	101	10	5	7	6	3	4.72	30
4.257	100	111	100	100	100	100	100	4.38	2
4.139	40	021	70	54	50	57	74	4.20	25
3.557	4	121						3.64	4
3.475	12	200	10	17	14	12	7	3.45	4
3.289	25	130	28	26	27	25	69	3.36	2
3.192	2	031						3.23	4
3.067	4	002						3.10	2
3.022	14	201	7	10	9	9	7		
2.958	25	012	20	20	20	18	17	2.92	40
2.919	55	211	36	30	40	36	36	2.80	50
2.802	35	040	67	51	53	58	135	2.50	20
2.722	16	112						2.40	8
2.690	50	022	75	78	58	71	56	2.33	6
2.660	45	221	27	28	25	29	36	2.28	10
2.548	4	041						2.12	10
2.511	8	122						2.04	6
2.394	6	141							
2.352	12	231							
2.300	2	202							
2.253	4	212							
2.180	4	240							
2.167	4	301							
2.133	6	150							
2.127	8	222,311							
2.069	6	042							
2.054	12	241							
2.046		003							
2.014	10	151							
1.983	6	142						1.994	2
1.960	14	103,232						1.878	8
1.932	2	113						1.853	4
1.921	4	023						1.823	4
1.873	6	331						1.785	4
1.851	4	123						1.754	6
1.822	3	312						1.728	4
1.810	9	052						1.674	10
1.801	14	251						1.619	6
1.794	10	033						1.581	4
1.762	9	203						1.554	2
1.737	14	133,400						1.537	2
1.714	5	341						1.515	2
1.681	4	223						1.497	2
1.657	4	332						1.487	8
								1,461	4

結晶構造が異なることを示唆する。

前者の回折線強度の特徴は、6.14Å、5.905Å、5.601Å、5.378Å、4.600Å、4.257Å、4.139Å、3.577Å、3.475Å、3.289Å、3.192Å、3.067Å、3.022Å、2.958Å、2.919Å、2.802Å、2.722Å、2.690Å、2.660Å、2.584Å、2.511Å、2.394Å、2.358Å、2.300Å、2.253Å、2.180Å、2.167Å、2.133Å、2.127Å、2.069Å、2.054Å、2.046Å、2.014Å、1.983Å、1.960Å、1.932Å、1.921Å、1.873Å、1.851Å、1.822Å、1.810Å、1.801Å、1.794Å、1.762Å、1.737Å、1.714Å、1.681Åおよび1.657Åで、後者のそれは、8.77Å、4.72Å、4.38Å、4.20Å、3.64Å、3.45Å、3.36Å、3.23Å、3.10Å、2.92Å、2.80Å、2.50Å、2.40Å、2.33Å、2.28Å、2.12Å、2.04Å、1.994Å、1.878Å、1.853Å、1.823Å、1.785Å、1.754Å、1.728Å、1.674Å、1.619Å、1.581Å、1.554Å、1.537Å、1.515Å、1.497Å、1.487Åおよび1.461Åである。

両者の間に特に、異なるところは、6.14Å、5.905Å、5.601Å、5.378Å、3.022Å、3.239Å、2.352Å、2.300Å、2.253Å、2.180Å、2.167Å、2.133Å、2.127Å、2.096Å、2.054Å、2.014Åおよび1.461Åの回折線がDittmariteに見られない事である。

標準試料および供試試料、合成試料および回折線の特徴およびそれぞれのX線回折の強度(高さ)から結晶度を推定することが可能か否かを今後の調査研究で詳細に分析を行い、考察をする必要がある。

これまで得られたストルーバイト(Struvite)に関する知見を概観すると以下の通りである。

リン酸マグネシウムアンモニウムを成分とする鉱物ストルーバイト(Struvite)は

斜方晶形で、空間群はPmn2、格子定数は a_0 0.698nm b_0 0.690、 c_0 1.120で、単位格子中に2分子を含む。等粒状、楔状、箱状、厚板状および錐面の発達した短柱状等の結晶で、最大25cmに達する明りょうな異極性を示す結晶として産することが普通であり、(001)を接合面として双晶である。劈開{001}は良好で、{100}は不完全で、脆弱である。断口は垂貝殻状～不規則、高度は2、比重は1.711である。ガラス光沢を有し、無色であるが、ときに不純物のために淡黄色を呈し、透明～半透明で無味の結晶である。圧電性および焦電性を示し、薄片中は無色で、屈折率は α 1.495、 β 1.496、 γ 1.504である。

光学性は正、光軸角は $37^{\circ}22'$ 、光分散は $r < v$ で強である。化学成分の特徴として、少量の Mn^{2+} 、 Fe^{2+} はMgを置換することがある。

鳥・獣糞など動物性の腐敗～分解堆積物中、腎臓・膀胱などの結石中やマンモスの歯の化石中に産出し、一名糞化石とも呼ばれる^{8,9)}。その名称は、ロシアの大使館員H. G. C. Struveにちなんでいる⁸⁾。

ストルーバイトは、アンモニアの存在のもとでマグネシア溶液がリン酸と反応すると生成する。そのような生成条件は、長期間、攪乱されない状態にあるグアノ塊などのなかで満たされると考えられる¹⁰⁾。ストルーバイトの結晶¹¹⁾の形態は図-12に示してある。

尿中に溶解している物質の結晶形成、さらに、腎砂といわれる程度のものの形成は、多くの人の尿中に起こると考えられ、このごく一部が結石といわれる状態に成長し、そのまた一部が尿路を閉塞、あるいは、感染を合併したりして、臨床的に結石症の診断を下され、治療の対象となる。しばしば、再発がみられ

るので、治療と同時に予防方法も考慮しなくてはならない¹⁾。

尿中にはアルミニウムを初め数多くの物質が溶解しており、無機成分を表-4に示した。多く含まれている成分は、塩素 (2,800~12,000mg/1人/1日) およびナトリウム (1,750~6,580mg/1人/1日) 等で、カルシウムは、43~450mg/1人/1日で、マグネシウムは、29.4~307mg/1人/1日で、リンは、70~2,000mg/1人/1日、アンモニアは、201~1,100mg/1人/1日とそれぞれなっている。

尿石には、尿中に溶解している上記のすべての物質が含有されていると考えてよいが、主として、十数種の化合物が結石を構成している。

それらは、シュウ酸カルシウム、リン酸カルシウム、磷酸マグネシウムアンモニウム、炭酸カルシウム、尿酸とその塩、シスチンおよびキサチン等である (表-2)。

史上、結石として知られているのは、Elliott Smith (1901) が発見した約BC4800の若いエジプト人の膀胱結石で、腎結石としては、Schattock (1905) の報告した約BC4200のエジプト人のものがある¹⁾。

1776年に Scheele は腎結石に尿酸を見出し、Wollaston は1797年にリン酸マグネシウムアンモニウム、1810年にシスチンを、Marcet は1817年にキサチンを見出すなど、彼らによって尿石の化学的成分として尿酸、シュウ酸カルシウム、シスチン、炭酸カルシウム、リン酸カルシウムおよびリン酸

表-2 尿石の主な組成¹⁾

$\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(weddellite)
$\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}?$)	(whewellite)
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	(whitelockite)
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	(hydroxyl-apatite)
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(brushite)
CaCO_3	(calcite, argonite)
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4\text{CO}_3\text{OH})_6(\text{OH})_2$	(carbonate-apatite)
$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(struvite)
$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	(newberyite)
$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$	(uric acid)
$\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{Na}$	(sodium hydrogen urate)
$\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{NH}_4$ ($-\text{SCH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$) ₂	(annmonium hydrogen urate) (l-cystine)
$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$	(xanthine)

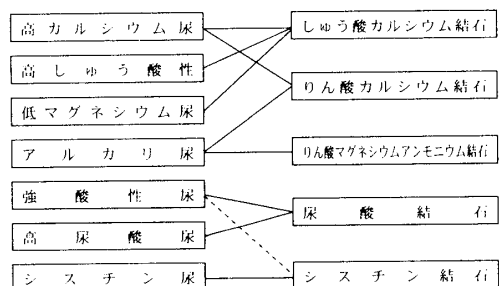


図-9 各種尿路結石形成のおもな因子¹⁾

表-3 尿石の密度¹⁾

キサチン	1.20
尿酸	1.38
シスチン	3.70
りん酸マグネシウムアンモニウム	4.10
しゅう酸カルシウム	10.80
炭酸カルシウム	15.00
りん酸カルシウム	22.00

表-4 尿中の無機成分¹²⁾

(単位: mg/1人/1日)

成分	文献 D (pH4.6~8.0)	文献 D	文献 C (体重60kg として換算)	文献 B	文献 F	範囲 (mg/1人/1日)
アルミニウム	0.049~0.112	0.117*	0.042~0.096 μ g			0.042~0.117
ヒ素	0~0.091	10 ⁻¹⁰ g以下	0~0.069			0~0.091
臭素	0.840~7.70	3.15*	0.72~6.6			0.72~7.7
カルシウム	43.0~58.1	100~450	66~294.6	200	500~700	43~450
塩素	2800~12000					2800~12000
コバルト		1.6 \pm 1.05 μ g	0.003~0.0072			0.0016~0.007
銅	0~0.049	0~0.051*	0~0.451			0~0.451
フッ素	0.30~7.0	0.45~0.75*	フッ化物 (0.406~60 ¹⁾)			0.3~60
ヨウ素	0.007~0.490	0.018~0.483	ヨウ化物 (0.012~0.128)			0.007~0.483
鉄	0.02~1.1	0.02~1.1	0.042~0.084	5	5	0.02~5
鉛	0.004~0.15	0.004~0.150	0.0036~0.126			0.0036~0.15
マグネシウム	29.4~307	100~300	57~270	200	30~240	29.4~307
マンガン	0.007~0.098	0.015以下*	0.0057~0.084			0.0057~0.098
水銀		0.15以下*				0.15以下
ニッケル	0.140~0.280	0.225*	0.12~0.24			0.12~0.28
硝酸塩			428.4			428.4
リン	700~1600	70~835	600~1124	H ₃ PO ₄ (1900)	500~2000	70~2000
無機	700~1300					700~1300
有機	6.23~13.09					6.23~13.09
カリウム	1120~3920		840~2760	1500	2500	840~3920
セレン	0~0.140		0~0.198			0~198
珪素	4.20~14.0		0.84~12.0			0.84~14.0
銀						
ナトリウム	1750~6580		2280~5460		4800	1750~6580
硫黄(全)	375~3400		240~1236		S 800	240~3400
無機	245~2700	1080~2700	210~1035	SO ₄ ²⁺ (1800)	SO ₃ (1000~3000)	210~2700
エーテル型	40~300	150~300	36~258			36~300
中性	73~400	200~400	60~180			60~400
抱合型	80~300					80~300
スズ	0.0091~0.0175	0.0165	0.0078~0.0186			0.0078~0.0186
亜鉛	0.110~0.500	0.3~0.5	0.06~0.384			0.06~0.500
塩化物(食塩)			5040~11580	9300		5040~11580
アンモニア	210~1000	300~1100	240~1092		500~700	210~1100
重炭酸塩	35~840					35~840
固形分	55000~70000		46800~60000			46800~70000
窒素(有機物)						
窒素(全量)	1000~21000	1000~15000	5100~19800			1000~21000

(注) ¹⁾ () の数字は元素単位でない。¹⁾ は歯のフッ素化が習慣になっているテキサス地方のデータを含む。*尿1.5 l/日として換算した量。

²⁾ 文献の記号 (B~F) は下記の通り。

- B Thomas, R. Camp and Robert L. Meserve, Water and It's Impurities, Downen Hutchinson & Ross (1973)
- C Patric, R. Dugan 著, 鈴木静夫・鈴木潤三・多田史訳, 水質汚染の化学, 生態学, 東京化学同人 (1973)
- D National Aeronautics and Space Administration, Washington, D. C., Compendium of Human Responses to the Arerospace Environment.
訳本: 人間, 環境系一人間機能データブック (訳者代表: 曾田長宗), 人間と技術社 (1973)
- F 真島英信, 生理学, 文光堂 (1975)

マグネシウムアンモニウムが同定され、近代における尿石成因探求の先駆となった¹⁾。

膀胱結石には、上部尿路より膀胱に落下した結石と、膀胱に原発した結石とがある。前者は、ほとんどが直ちに尿道を通り外部に排出されてしまい、膀胱に溜まるのは、まれである。後者は、原因となる疾患が必ず存在しているので、源疾患に対する処置が必要である。膀胱結石は、中世のことにヨーロッパにおいて非常に多くみられた病気であったが、現在は、インドや東南アジアの一部を除いて

は、はなはだ少なくなっている。この原因は、明らかではないが、食事やビタミンなどが関係していると考えられる。我が国でも上部尿路結石に比べて患者数ははるかに少なく、その10%以下である。中世のヨーロッパには膀胱結石が多く、ことに小児にみられ、外科手技の発達に寄与したといわれるほどであった。今も膀胱炎症状があると、膀胱結石ではないかと心配する患者があるのも、この中世の疾患の印象が今日まで生きていると考えられる。しかし現在は、ほとんどが排尿障害のある高

表-5 1,020尿石患者の結石(核部)分析(赤外線スペクトルによる)¹⁾

結石成分	右腎結石	右尿管結石	左腎結石	左尿管結石	膀胱結石	尿道結石	前立腺結石	計	(%)
しゅう酸カルシウム	17	52	18	56	4	2		149	(14.6)
しゅう酸カルシウム+ りん酸カルシウム	96	158	67	237	25	8	3	594	(58.2)
りん酸カルシウム	1	4		3	1		2	11	(1.1)
りん酸1水素カルシウム					1			1	(0.1)
りん酸マグネシウム アンモニウム	23	20	26	14	57	1	10	151	(14.8)
りん酸1水素マグネシウム			1	1	4	2		8	(0.8)
りん酸マグネシウムアンモニウム +しゅう酸カルシウム	6	10	6	15	12	1	1	51	(5.0)
尿酸	3	5	5	4	7	1		25	} (2.7)
尿酸+りん酸カルシウム				1	1		1	3	
酸性尿酸アンモニウム	1	1	2		1			5	}
酸性尿酸アンモニウム+ しゅう酸カルシウム	1	1						2	
酸性尿酸アンモニウム+ しゅう酸カルシウム+ りん酸カルシウム				1				1	} (1.0)
酸性尿酸アンモニウム+ りん酸マグネシウム アンモニウム	1							2	
酸性尿酸ナトリウム				1	1			3	} (0.4)
酸性尿酸ナトリウム+ りん酸カルシウム				1	2			1	
シスチン	3	1		2				8	} (1.1)
シスチン+りん酸カルシウム		1	1	1	2			3	
蛋白質	1	1						2	(0.2)
	153	254	126	337	118	15	17	1,020	(100.0)

年齢などにみられるにすぎず、従って化学的組成としてリン酸塩が多い¹⁾。

可溶性リン酸塩の溶液にマグネシア混液を加えると無色の結晶(斜方晶系)として6水塩のリン酸マグネシウムアンモニウム(Struvite)が沈澱する。その比重は1.72である。この沈澱は多少水に溶け、溶解度は0.0195g/100gであるが、アンモニア水には溶けにくい。これを加熱分解すると二リン酸マグネシウム $Mg_2P_2O_7$ となるからその秤量によってリン酸、Mgを定量することができる。47~48°Cでは一水塩の立方体結晶(Dittmarite)が得られる³⁾。体内がその温度になるのは、まれであるため、このことより体内では、Struviteが生成しDittmariteは晶出しないことになる。

1,020尿石患者の結石分析(赤外線吸収スペクトルによる)によれば、膀胱結石は118症例で、その中でリン酸マグネシウムアンモニウムは57症例で約5割(48.6%)を占

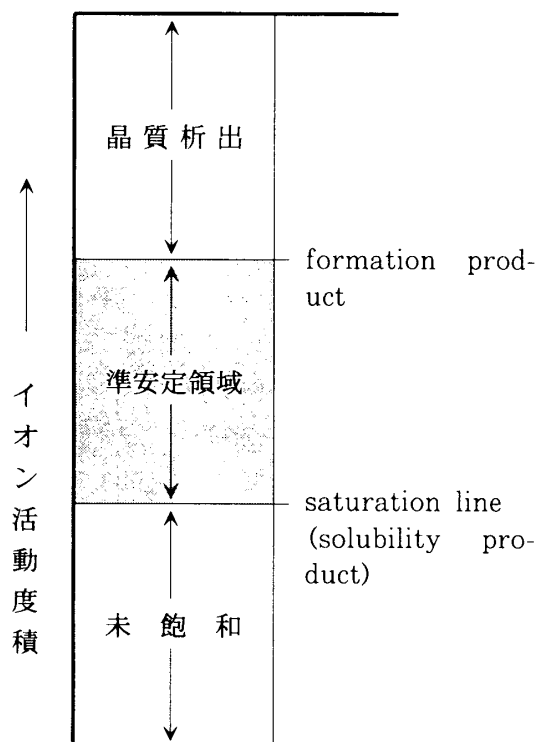


図-10 尿中晶質の析出とイオン活動度積¹⁾

めて最も多い(表-5)。

原発性結石の成因については下記の知見¹⁾がある。

- 1、尿流滞留：尿道狭窄、前立腺腫瘍、膀胱頸部硬化、神経性膀胱機能障害、膀胱憩室などによる停滞、これに感染が加わるとさらに尿路形成が促進される。
- 2、異物の存在：尿道を通じて外部より膀胱内に挿入された物質、たとえば、ビニール管、ゴム管、木片、針金、ヘアピンなど手淫の目的のものが多いが、弾丸あるいは、その破片、骨盤内手術の際の縫合糸、骨盤骨折時の骨片なども膀胱内に入ることがあり、これらを中心に結石が形成され、異物結石と称せられる。
- 3、以上のほか、腎結石で記した尿結石の諸因子も膀胱結石の成因となる。

尿石の化学成分は普段、過飽和の状態で溶解していると考えられる。

準安定な過飽和領域(図-9)を超えると結石として晶出する。晶出が起こらないのは阻害因子の働き(図-10)による。

一方、尿の停滞等の晶出を促す因子による晶質の沈着が尿石の原基に作用し、阻害因子の作用が妨げられると、結石の形成となる(図-10)。

結石の性状については下記の知見¹⁾がある。

- 1、形は、ほとんど円形から楕円形を呈し、直径2~3cmの結石が多いが、1,000の巨大結石も報告されている。数は、1個から数個、多いときには、数百個になるときもある。化学的組成は、尿の性状に従い、いろいろな種類の結石がみられるが、頻度としては、リン酸塩結石がもっとも多い(図-6)。
- 2、男性がほとんどで女性のごく少ない。こ

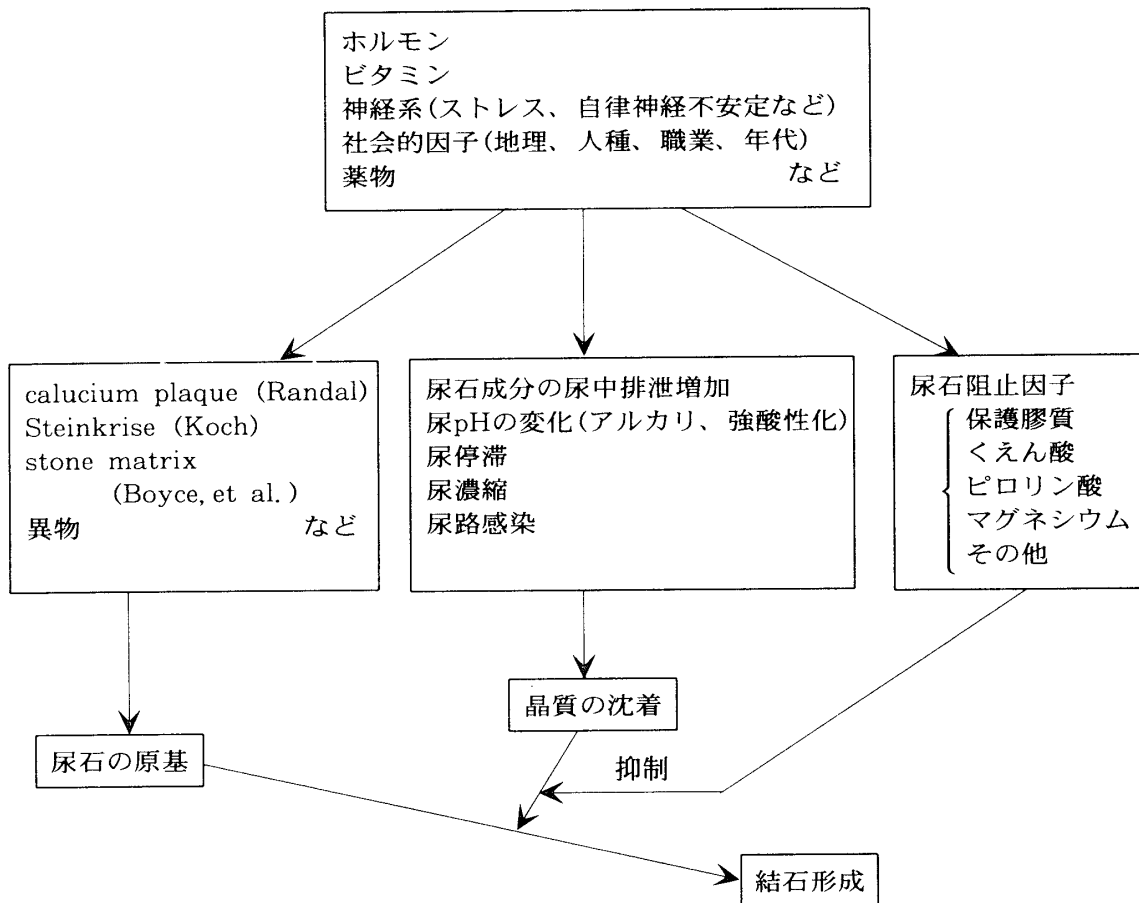
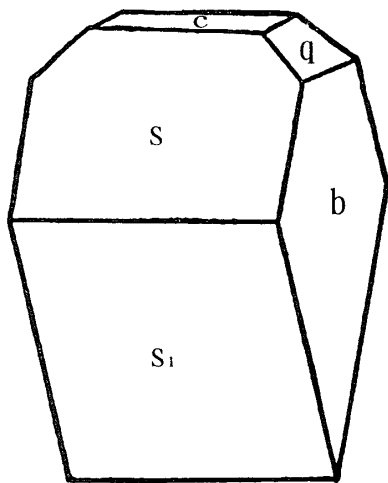


図-11 尿石形成の諸因子の関係¹⁾



Struvite

図-12 ストルーバイト (Struvite) の結晶¹⁾
 {S(101)、S₁(10 $\bar{1}$)、q(101)}

これは尿流の通過障害が男性に多いためでもある。年齢としては、高年齢に多いが、すべての年齢にみられる。

要 約

本研究に供試された膀胱結石は、粉末X線回折法により、合成した供試資料と比較分析した結果 (4.26 Å、5.60 Å、2.92 Å、2.69 Å、2.66 Å、5.91 Å、4.14 Å、および2.80 Åの回折ピーク) により、リン酸マグネシウムアンモニウム (MgNH₄PO₄・6H₂O) で、鉱物名はストルーバイト (Struvite) であることが分かった。

膀胱結石の各層 (4層) からそれぞれ採取

した資料についてのX線回折の回折線強度(回折ピークの高さ)を比較すると、結晶度が高くなればなるほど(外層から核に向かって)5.6Åに比して4.26Åの回折ピークが高くなる傾向にあることが分かった。逆に、低結晶度になるにしたがって(結晶度が低くなればなるほど)4.26Åの回折ピークに比して5.6Åの回折ピークが高くなる傾向があることが分かった。

以上のことから、X線の回折強度の特徴の分析により結晶度の高低を判断することができる可能性があることが分かった。結晶度を判定する方法が確立することができれば、それと、結晶(結石)の成長速度および年齢との関係が、より明らかになり、より適切で、確実な再発防止および予防が可能になるものと思われる。

参考文献

- 1) 今村一男、岸本孝、高崎悦司、和久正良、大島博幸 編：ESSENTIALS OF UROLOGY、p.121~188、東京、医歯薬出版株式会社(1991)
- 2) 高橋悦司：腎尿路結石のすべて、結石分析、尿路結石の分析法、腎と透析、臨時増刊号、p.436~443(1987)
- 3) 森口英男、戸塚一彦、米瀬康行：腎尿路結石のすべて、結石分析、赤外線、X線および熱分析による結石分析、腎と透析、臨時増刊号、p.445~450(1987)
- 4) 戸塚一彦：尿路結石のすべて、結石分析、プリント法を用いたカルシウム結石の構築の研究、腎と透析、臨時増刊号、p.451~455(1987)
- 5) 岩田英信：腎尿路結石のすべて、結石分析、尿路結石の構造に関する研究—結晶配列と有機マトリックス—、腎と透析、臨時増刊号、p.467~472(1967)
- 6) JCPDS INTERNATIONAL CENTER FOR DIFFRACTION DATA Mineral Powder Diffraction File Data Book p.933(1980)
- 7) 同上 p.259
- 8) 新版地学事典 地学団体協会 東京、岩波書店、p.256~258(2001)
- 9) 片山信夫、森本良平、木村敏雄、竹内均 編：新版地学事典II、p.283~284、東京、古今書院(昭和54年)
- 10) EDWARD SALISBURY DANA, WILLIAM E. FORD: A TEXTBOOK OF MINERALOGY (Modern Asia Editions), p. 718, CHARLES E TUTTLET COMPANY, Tokyo(1959)
- 11) 同上 p.145
- 12) 半谷高久監修、大竹千代子編：日本環境図譜、p.231~232、東京、共立出版株式会社(昭和58年)
- 13) 岩波理化学事典 東京、岩波書店 p.1441(1975)

謝 辞

本研究をするにあたって膀胱結石を供試していただきました古謝泌尿器科クリニック院長(前那覇市立病院医師)古謝哲哉氏をはじめ、X線回折装置の使用の際に、快く便宜を図っていただきました前琉球大学農学部教授・大屋一弘、教授・渡嘉敷義浩および助手・志茂守孝の各氏に対し心よりお礼申し上げます。