赤外分光分析による蓚酸カルシウム結石の定量分析

自治医科大学泌尿器科 森 口 英 男
(主任: 米瀬泰行教授)QUANTITATIVE ANALYSIS OF CALCIUM OXALATE STONES
BY INFRARED SPECTROSCOPY

Hideo Moriguchi

Department of Urology, Jichi Medical School

(Director: Prof. Yasuyuki Yonese, M.D.)

Powder samples of 80 upper urinary tract stones composed of weddellite and/or whewellite and apatite, the contents of which had been estimated by thermogravimetry (TG)⁴⁾, were analysed with two kinds of the double-beam recording infrared spectrophotometers, 620 MX of Beckman Instruments, Inc. and IRA-2 of Japan Spectroscopic Co. Ltd.. A 1.0 mg powder sample was weighed and mixed with 150 mg or 100 mg KBr to form a pellet. The typical absorption bands of apatite in the region 1100–1000 cm^{-1} and those of calcium oxalate at 1320, 920, 780 and 520 cm^{-1} were selected and their absorbances were measured on the infrared spectra of 64 samples recorded with 620 MX and the infrared spectra of 51 samples recorded with IRA-2 (Fig. 1 and 2). Comparing the absorbances with the contents of weddellite, whewellite and apatite estimated by TG, an attempt was made to determine the percentage of these components by infrared analysis of calcium oxalate stones.

The results are as follows:

1) It was reported by Bellanato and associates⁷⁾ that there was a direct correlation between the ratio of the absorbance of the band at 780 cm^{-1} to that of the band at 520 cm^{-1} ($D_{780 \text{ cm}^{-1}}/D_{520 \text{ cm}^{-1}}$) and the ratio of the whewellite content to the total of weddellite and whewellite. However, it was shown in this study that the correlation coefficient between these ratios was -0.54 ($p < 0.01$) when $D_{780 \text{ cm}^{-1}}/D_{520 \text{ cm}^{-1}}$ was determined on 51 infrared spectra recorded with IRA-2 (Fig. 4).

2) It was reported by Takasaki¹⁰⁾ that there was a good correlation between the ratio of the absorbance of the bands in the region 1100–1000 cm^{-1} to that of the band at 1320 cm^{-1} (D_p/D_o) and the ratio of the apatite content to the total of calcium oxalate and apatite. It was shown in this study that the correlation coefficient between D_p/D_o where the ratio of D_p to D_o was less than 1.0 and the ratio of the apatite content to the total of calcium oxalate and apatite was 0.96 ($p < 0.01$) when D_p/D_o was determined with 620 MX in 52 samples and 0.95 ($p < 0.01$) when determined with IRA-2 in 47 samples (Fig. 5).

3) The correlation coefficient between the absorbance of the band at 920 cm^{-1} ($D_{920 \text{ cm}^{-1}}$) and the weddellite content was 0.87 ($p < 0.01$) when $D_{920 \text{ cm}^{-1}}$ was measured with 620 MX in 35 samples and 0.81 ($p < 0.01$) when measured with IRA-2 in 29 samples (Fig. 8).

4) The correlation coefficient between $D_{780 \text{ cm}^{-1}}$ and the whewellite content was 0.89 ($p < 0.01$) when $D_{780 \text{ cm}^{-1}}$ was measured with 620MX in 64 samples and 0.88 ($p < 0.01$) when determined with IRA-2 in 51 samples (Fig. 9). The correlation coefficient between $D_{520 \text{ cm}^{-1}}$ and the whewellite content was 0.92 ($p < 0.01$) when $D_{520 \text{ cm}^{-1}}$ was determined with IRA-2 in 51 samples (Fig. 10).

5) The correlation coefficient between the depth (mm) of the band at 780 cm^{-1} and the whewellite content was 0.87 (620 MX, $p < 0.01$) and 0.89 (IRA-2, $p < 0.01$), and that between the depth of the band at 520 cm^{-1} and the whewellite content was 0.92 (IRA-2, $p < 0.01$). Thus it was suggested that the depth of the absorption band was also correlated with the whewellite content in calcium oxalate stones (Fig. 11).

6) Each of the absorption bands in the region 3600–3000 cm^{-1} , at 920 cm^{-1} , at 780 cm^{-1} and at 670 cm^{-1} was classified into three patterns and scored according to the shape and depth; those characteristic of weddellite were given two points, those characteristic of whewellite were given 0 point and those showing the intermediate shape and depth were given one point (Fig. 3). The total point

(Weddellite score) which ranges between 8 and 0 was then compared with the ratio of the weddellite content to the total of weddellite and whewellite (Fig. 12). Since the correlation coefficient between these parameters was 0.93 (620 MX, $p < 0.01$) and 0.95 (IRA-2, $p < 0.01$), it is considered that the weddellite score is useful for the semi-quantitative determination of weddellite and whewellite in calcium oxalate stones.

要旨： 蓚酸カルシウムと磷酸カルシウムから構成される上部尿路結石80個に対して、2種類の赤外分光光度計（620MX, IRA-2）を用いて whewellite, weddellite, apatite の定量を試みた。

1) Bellanato らが報告した吸光度比 $D780\text{cm}^{-1}/D520\text{cm}^{-1}$ (IRA-2) と、TG によって求めた蓚酸カルシウム 1 水化物含有比 whewellite/weddellite+whewellite には、 $r = -0.54$ の相関を認めた。

2) 高崎が報告した吸光度比 $D1,100-1,000\text{cm}^{-1}/D1,320\text{cm}^{-1}$ (以下 Dp/Do) は、TG によって求めた apatite 含有率と $r = 0.96$ (620MX), $r = 0.95$ (IRA-2) の相関を示した。

3) 吸光度 $D920\text{cm}^{-1}$ は、TG により求めた weddellite 含有率と $r = 0.87$ (620MX), $r = 0.81$ (IRA-2) の相関を示した。

4) 吸光度 $D780\text{cm}^{-1}$ は、TG により求めた whewellite 含有率と $r = 0.89$ (620MX), $r = 0.88$ (IRA-2) の相関を示し、吸光度 $D520\text{cm}^{-1}$ (IRA-2) は、whewellite 含有率と $r = 0.92$ の相関を示した。

5) 各吸収帯の深さ (Fig. 1, Fig. 2 の io, ip) は、TG で求めた whewellite, apatite 含有率とよく相関した。

6) $3,600-3,000\text{cm}^{-1}$, 920cm^{-1} , 780cm^{-1} , 670cm^{-1} の各吸収帯について、吸収帯の形状と深さから、3段階に分類した。whewellite に特徴的な形状を 0 点、weddellite に特徴的な形状を 2 点とし、それらの中間を 1 点とした。その合計点と、TG により求めた蓚酸カルシウム 2 水化物含有比 weddellite/weddellite+whewellite とは、 $r = 0.93$ (620MX), $r = 0.95$ (IRA-2) の相関を示した。

以上から、蓚酸カルシウムと磷酸カルシウムから構成される結石では、赤外分光光度計の機種にかかわらず、赤外分光分析による weddellite ($D920\text{cm}^{-1}$), whewellite ($D780\text{cm}^{-1}$, $D520\text{cm}^{-1}$), apatite (Dp) の定量が可能であることがわかった。また、吸光度の代わりに、吸収帯の深さを用いることも可能であると思われる。さらに、 $3,600-3,000\text{cm}^{-1}$, 920cm^{-1} , 780cm^{-1} , 670cm^{-1} の各吸収帯を、点数化 (weddellite score) すれば、蓚酸カルシウム 2 水化物含有比が求められること、高崎が報告した Dp/Do と apatite 含有率には、直線的な相関関係があることから、結石試料を秤量しなくても、whewellite, weddellite, apatite の半定量が可能であると考えられる。

はじめに

尿路結石の70%以上は、蓚酸カルシウムを主成分とする蓚酸カルシウム結石である¹⁾。尿石では、蓚酸カルシウムは、蓚酸カルシウム 1 水化物 (whewellite) あるいは蓚酸カルシウム 2 水化物 (weddellite) として存在している^{2)~4)}。両者は、偏光顕微鏡の観察や X 線分析によって区別されるが、赤外分光分析による判別は困難とされてきた⁵⁾⁶⁾。しかし、小出ら³⁾は、赤外分光分析によって、蓚酸カルシウム結石を whewellite を主体とする結石と weddellite を主体とする結石とに分類し、後者は前者と較べて再発しやすいことを指摘している。小出らは、Bellanato ら⁷⁾の方法に準じ、赤外分光分析によって whewellite と weddellite を判別しているが Bellanato らの方法に問題はないのであろうか。

熱重量測定 (以下、TG) によれば、蓚酸カルシウム

結石の whewellite, weddellite, apatite 含有率を知ることができる⁸⁾。

著者は、TG によって、whewellite, weddellite, apatite 含有率が判明している結石試料を用い、TG による定量結果と比較することによって、赤外分光分析による whewellite, weddellite, apatite の定量を試みたので、ここに報告する。

材料と方法

過去5年間に自然排出された上部尿路結石を使用した⁹⁾。結石は、水洗した後、室温にて乾燥させた。次に、めのう乳鉢で結石全体あるいは結石の半分を粉末とし、X線分析を施行した後、試料びんに移し、結石試料とした。結石試料は、直射日光を避け、室温で保管した。

蓚酸カルシウムと磷酸カルシウムから構成された結

石試料は、TGによって、whewellite, weddellite, apatite 含有率が判明している⁸⁾。このうち、TG後も結石試料が1mg以上残っているものは80例で、これを赤外分光分析に用いた。

赤外分光光度計には、日本分光製 IRA-2型（以下、IRA-2）と Beckman 社製 620MX（以下 620MX）を使用した。測定域は、IRA-2では $4,000\text{cm}^{-1}$ — 400cm^{-1} 、620MXでは $4,000\text{cm}^{-1}$ — 600cm^{-1} である。結石試料 1.0mg と KBr 100mg（IRA-2）または KBr 150mg（620MX）をよく混和し、KBr 錠剤を作成した。大半の結石試料は2mg以下であったため、IRA-2と620MXの両者にて赤外分光分析を施行できたのは、80例のう

ち35例のみであった。他の45例は、IRA-2あるいは620MXのみで赤外分光分析を施行した。したがってIRA-2による分析例は51例、620MXによる分析例は64例となった。

Fig. 1は、IRA-2での分析例である。吸光度の測定はbase line法に従った¹⁰⁾。まず、赤外線スペクトル上で、KBrのみの透過光の強さ I_k (mm) を測定する。次いで、 $1,100$ — $1,000\text{cm}^{-1}$ の吸収帯の深さ i_p (mm)、 $1,320\text{cm}^{-1}$ 、 920cm^{-1} 、 780cm^{-1} 、 520cm^{-1} の吸収帯の深さ i_o (mm) を測定する。 $1,100$ — $1,000\text{cm}^{-1}$ における吸収帯の透過光の強さ $I_p = I_k - i_p$ と、 $1,320\text{cm}^{-1}$ 、 920cm^{-1} 、 780cm^{-1} 、 520cm^{-1} の吸収帯の透過光の強さ $I_o = I_k -$

Fig. 1 Infrared spectrum of a renal stone recorded with IRA-2. D_p (D_o) = $\log I_k - \log I_p$ (I_o) = $I_k - i_p$ (i_o)

Fig. 2 Infrared spectrum of a renal stone recorded with 620MX.

i_o を求め、それぞれの吸収帯の吸光度 $D_p = \log I_k - \log I_p$, $D_o = \log I_k - \log I_o$ を求めた。

Fig. 2は620MXでの分析例である。IRA-2による分析例と同様に、吸光度 D_p , 吸光度 D_o を求めた。この際、 780cm^{-1} の吸収帯の base line が透過率 $70 \pm 5\%$ を示すようにした。

赤外線スペクトル上、whewellite と weddellite に明瞭な違いを認める吸収帯 (I) $3,600-3,000\text{cm}^{-1}$, (II) 920cm^{-1} , (III) 780cm^{-1} , (IV) 670cm^{-1} を選び、(I) ~ (IV) の各吸収帯の形状や深さから、whewellite に特徴的なものを 0 点、weddellite に特徴的なものを 2 点、中間型を 1 点とした。Fig. 3は、上段に weddellite 結石、下段に whewellite 結石の赤外線スペクトルを示した。 920cm^{-1} の吸収帯については、明瞭に認められるものを 2 点、 670cm^{-1} の吸収帯については明瞭に認められるものを 0 点とした。上段の吸収帯 (I), (II), (III), (IV) は各 2 点、下段の吸収帯 (I), (II), (III), (IV) は各 0 点となる。各吸収帯での点数の合計を weddellite score とした。Fig. 3上段の weddellite score は 8 点、下段の weddellite score は 0 点である。Fig. 1, Fig. 2の weddellite score は、それぞれ 0 点、4 点である。

結 果

Fig. 4 は、IRA-2によって求めた 780cm^{-1} と 520cm^{-1} の吸収帯の吸光度比 $D_{780\text{cm}^{-1}}/D_{520\text{cm}^{-1}}$ と、TG によって求めた 蔞酸カルシウム 1 水化物含有比 whewellite/weddellite + whewellite を比較したものの

である。Bellanato ら⁷⁾は、この両者に正の相関を認めているが、本結果では $r = -0.54$ ($p < 0.01$) と負の相関を示した。

Fig. 5は、620MX によって求めた $1,100-1,000\text{cm}^{-1}$ の吸収帯の吸光度 D_p と $1,320\text{cm}^{-1}$ の吸収帯の吸光度 D_o との比 D_p/D_o と、TG によって得られた apatite 含有率を比較したものである。 D_p/D_o が 1 以上の場合には、 D_o/D_p と、apatite 含有率を比較した。高崎¹⁰⁾は、この吸光度比 D_p/D_o (D_p/D_o が 1 以上の場

Fig. 4 Correlation between $D_{780\text{cm}^{-1}}/D_{520\text{cm}^{-1}}$ ratio (IRA-2) and whewellite/weddellite + whewellite ratio (TG).

Fig. 5 Correlation between D_p/D_o ratio (620MX) and apatite/weddellite + whewellite + apatite ratio (TG).

Fig. 3 Infrared spectra of a weddellite stone (top) and a whewellite stone (bottom), showing the absorption bands (I, II, III and IV) characteristic of weddellite or whewellite.

合には Do/Dp) と、化学的な定量分析から求められた apatite 含有率とから検量曲線を作成し、apatite の定量を試みている。本結果では、両者は直線的な相関を有していた ($r=0.96$, $p<0.01$)。また、IRA-2によって求めた Dp/Do と、TG によって得られた apatite 含有率とを比較した場合でも、 $r=0.95$ ($p<0.01$) の相関を認めた。 Dp/Do が 1 以上の 16 例では、 Do/Dp と apatite 含有率とは、 $r=-0.93$ ($p<0.01$) の相関を示した。

Fig. 6は、620MX によって求めた $1,320\text{cm}^{-1}$ の吸光

Fig. 6 Correlation between Do (620MX) and total content (wt%) of weddellite and whewellite determined by TG.

Fig. 7 Correlation between Dp (620MX) and apatite content (wt%) determined by TG.

度 Do と、TG によって求めた 尿酸カルシウム 含有率を比較したものである。両者は $r=0.76$ ($p<0.01$) の相関を示したが、IRA-2によって求めた $1,320\text{cm}^{-1}$ の吸光度 Do と、TG によって求めた 尿酸カルシウム 含有率を比較すると、 $r=0.38$ ($p<0.01$) の相関を示すにすぎなかった。

Fig. 7は、620MX によって求めた $1,100-1,000\text{cm}^{-1}$ の吸収帯の吸光度 Dp と、TG によって求めた apatite 含有率との相関を検討したものである。両者は $r=0.97$ ($p<0.01$) の相関を示した。IRA-2で求めた吸光度 Dp と、TG によって求めた apatite 含有率とは、 $r=0.91$ ($p<0.01$) の相関を示した。Hesse ら¹¹⁾は、 920cm^{-1} の吸収帯は、weddellite で認められ、whewellite では認められないとしている。Fig. 8は、620MX によって求めた 920cm^{-1} の吸収帯の吸光度 $D_{920\text{cm}^{-1}}$ と、TG によって求めた weddellite 含有率を比較したものである。64結石中、 920cm^{-1} の吸収帯の吸光度が 0 のものを除いた 35 結石について両者を比較すると、 $r=0.87$ ($p<0.01$) の相関が認められた。IRA-2でも、29 例について同様の比較を行なったが、 $r=0.81$ ($p<0.01$) の相関が認められた。

780cm^{-1} の吸収帯は、weddellite 及び whewellite のいずれにも認められる¹¹⁾が、吸収帯の深さと形状に差異がある。Fig. 9は、620MX によって求めた 780cm^{-1} の吸収帯の吸光度 $D_{780\text{cm}^{-1}}$ と、TG によって求めた whewellite 含有率とを比較したものである。両者の間には、 $r=0.89$ ($p<0.01$) の相関を認めた。同様に、IRA-2によって求めた 780cm^{-1} の吸収帯の吸光度 $D_{780\text{cm}^{-1}}$ は、TG によって求めた whewellite 含有率と、 $r=0.88$ ($p<0.01$) の相関を示した。

520cm^{-1} における吸収帯は、 780cm^{-1} における吸収帯と同じく、weddellite と whewellite とで共に認められ

Fig. 8 Correlation between $D_{920\text{cm}^{-1}}$ (620MX) and weddellite content (wt%) determined by TG.

Fig. 9 Correlation between $D_{780\text{cm}^{-1}}$ (620MX) and whewellite content (wt%) determined by TG.

Fig. 10 Correlation between $D_{520\text{cm}^{-1}}$ (IRA-2) and whewellite content (wt%) determined by TG.

る¹¹⁾が、吸収帯の深さ形状に差異がある。620MX では、測定域が 600cm^{-1} までであるため、 520cm^{-1} の吸収帯の観察はできない。Fig. 10は、IRA-2によって求めた 520cm^{-1} での吸収帯の吸光度 $D_{520\text{cm}^{-1}}$ と、TGによって求めた whewellite 含有率を比較したものである。両者は $r=0.92$ ($p<0.01$) の相関を示した。

さて、吸光度の測定方法から、吸収帯の深さは、吸光度に代わって含有率の測定に有用であろうと考えた。Fig. 11は、620MX によって求めた 780cm^{-1} の吸収

帯の深さ i_o (mm)と、TG によって求めた whewellite 含有率を比較検討したものである。両者は、 $r=0.87$ ($p<0.01$)の相関を示した。IRA-2で同様の比較をすると、 $r=0.89$ ($p<0.01$)の相関が認められた。 $1,320\text{cm}^{-1}$ の吸収帯の深さは、TG で求めた 蔞酸カルシウム含有率と620MX で $r=0.83$ ($p<0.01$)、IRA-2で $r=0.32$ ($p<0.05$) の相関を示し、 520cm^{-1} の吸収帯の深さ (IRA-2) は、TG で求めた whewellite 含有率と $r=0.92$ ($p<0.01$) の相関を示した。また、 $1,100-1,000$

Fig. 11 Correlation between depth (mm) of the absorption band at 780cm^{-1} (620MX) and whewellite content (wt%) determined by TG.

Fig. 12 Correlation between weddellite score (620 MX) and weddellite/weddellite + whewellite ratio (TG).

cm^{-1} の吸収帯の深さは、TGで求めた apatite 含有率と、620MX で $r=0.96$ ($p<0.01$)、IRA-2 で $r=0.93$ ($p<0.01$) の相関を示した。

Fig. 12は、点数表示により、weddellite の半定量を試みた結果である。620MX で求めた weddellite score と、TG で求めた 尿酸カルシウム 2 水化物含有比 weddellite/weddellite+whewellite には、 $r=0.93$ ($p<0.01$) の相関を認めた。IRA-2 では、両者に $r=0.95$ ($p<0.01$) の相関を認めた。

考 察

尿酸カルシウム結石は、尿酸カルシウム 1 水化物を主体とする whewellite 結石と、尿酸カルシウム 2 水化物を主体とする weddellite 結石に分類される^{2)~4)}。1963年、Prien²⁾は、尿酸カルシウム結石を ureteral type と general type に分類し、後者は前者よりも大きく、外科的手術の対象となることが多いと述べている。Prien は、ureteral type, general type とともに、whewellite から構成されるとしているが、general type の尿酸カルシウム結石は、weddellite 結石を示唆する構造を有していることは興味深い。最近、小出ら³⁾は、weddellite 結石が、whewellite 結石よりも再発しやすいことを指摘しているが、戸塚ら⁴⁾⁸⁾も、weddellite 結石が whewellite 結石よりも有意に大きいことを報告している。したがって、尿酸カルシウム結石を、whewellite 結石または weddellite 結石に分類することは、臨床的に意義があるであろう。

whewellite, weddellite の定量には、X線分析および熱分析が優れた方法であるが、X線回折装置、熱分析装置はともに高価であり、我国ではあまり普及していない。赤外分光分析法は、微量の試料でも分析可能なこと、短時間で結果を得ることができることから、尿路結石の分析法としては、我国では最も広く普及している。したがって、赤外分光分析法によって、whewellite, weddellite の定量が可能となれば、尿酸カルシウム結石の再発率を予測する上で有力な方法となるであろう。

高崎⁶⁾は、 920cm^{-1} の吸収帯と weddellite との密接な関係を示唆しているが、赤外分光分析法による whewellite と weddellite の定量は困難であるとしている。

Hesse ら¹¹⁾は、whewellite と weddellite の赤外線スペクトル上の吸収帯の差異について検討を行っているが、定量的応用には至っていない。

Bellanato ら⁷⁾は、純粋な whewellite (化学試薬)と

weddellite (weddellite 結石) を種々の割合で混合し、赤外分光分析を施行した。その結果、吸光度比 $D780\text{cm}^{-1}/D520\text{cm}^{-1}$ が、尿酸カルシウム 1 水化物含有比 whewellite/weddellite+whewellite と正の相関を有するとし、この吸光度比が、whewellite, weddellite の定量に有用と報告した。しかし、著者の検討では、両者には、 $r=-0.54$ の相関が認められるにすぎなかった。 780cm^{-1} と 520cm^{-1} における吸光度は、whewellite 含有率の増加とともに増大する傾向にある。したがって、吸光度比 $D780\text{cm}^{-1}/D520\text{cm}^{-1}$ と尿酸カルシウム 1 水化物含有比とが正の相関を示さないことは容易に想像できる。

高崎¹⁰⁾は、 $1,050\text{cm}^{-1}$ 付近の 磷酸カルシウム (apatite) の吸収帯の吸光度 D_p と $1,320\text{cm}^{-1}$ の尿酸カルシウムの吸収帯の吸光度 D_o との比 D_p/D_o と、化学分析によって得られた 磷酸カルシウム含有率 (apatite 含有率) とから検量曲線を作成し、この検量曲線により 磷酸カルシウム含有率の定量が可能であるとした。

著者は、吸光度比 D_p/D_o と apatite 含有率とには、直線的な相関があることを示した。このことは、KBr 錠剤の作成の際、結石試料 1.0mg を秤量しなくても、容易に 磷酸カルシウム含有率および尿酸カルシウム含有率が求められることを示している。

$1,320\text{cm}^{-1}$ の吸収帯は、高崎¹⁰⁾が、 D_p/D_o を算出する際に、尿酸カルシウムの吸収帯として使用している。この吸収帯の吸光度は、尿酸カルシウム含有率と高い相関を有することが予想されたが、著者の検討では、あまり良い相関が得られなかった。しかし、 $1,100-1,000\text{cm}^{-1}$ の吸収帯の吸光度は、apatite 含有率ときわめて高い相関を有することを認めた。

高崎⁶⁾、Hesse ら¹¹⁾は、 920cm^{-1} の吸収帯は weddellite に特徴的であるとしているが、著者は、この 920cm^{-1} の吸収帯の吸光度が、weddellite 含有率と $r=0.87$ (620MX), $r=0.81$ (IRA-2) の相関を示すことから、weddellite の定量に最も適していると考えている。しかし、weddellite 含有率が $20-30\%$ 以上にならないと、 920cm^{-1} の吸収帯は観察できない欠点がある。

780cm^{-1} と 520cm^{-1} の吸収帯は、whewellite, weddellite の双方にみられる¹¹⁾が、吸収帯の形状にはかなりの差のあることがわかる。 $D780\text{cm}^{-1}$ と whewellite 含有率には $r=0.89$ (620MX), $r=0.88$ (IRA-2) の相関があり、 $D520\text{cm}^{-1}$ (IRA-2) と whewellite 含有率には $r=0.92$ の相関があることから、 780cm^{-1} , 520cm^{-1} の吸収帯の吸光度は、whewellite の定量に有用と考え

られる。

以上のように、結石試料1.0mgを秤量すれば、 $1,320\text{ cm}^{-1}$, $1,100\text{--}1,000\text{ cm}^{-1}$, 920 cm^{-1} , 780 cm^{-1} , 520 cm^{-1} の吸収帯の吸光度から、whewellite, weddellite, apatiteの定量が可能となるであろう。

戸塚ら¹²⁾は、赤外線スペクトル上で、 $1,100\text{--}1,000\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯の面積を測定し、apatiteの定量を試みている。著者は、吸収帯の深さを測定し、TGで求めたwhewellite, apatite含有率と比較してみた。その結果、深さも吸光度と同様に、whewellite, apatite含有率とよく相関することがわかった。吸光度測定は、多少煩雑ということもあり、吸収帯の深さは吸光度に代わって臨床応用できるのである。さらに著者は、 $3,600\text{--}3,000\text{ cm}^{-1}$, 920 cm^{-1} , 780 cm^{-1} , 670 cm^{-1} の各吸収帯を点数表示すれば、weddelliteの半定量が可能であることを述べた。この方法では、結石試料1.0mgの秤量は必要ないと考えられるので、同時に吸光度比 D_p/D_o を測定すれば、赤外分光分析に際し、結石試料を秤量しなくても、apatite, weddelliteおよびwhewellite含有率を知ることができるであろう。

以上、赤外分光分析では、結石試料1.0mgを秤量することが望ましいが、結石試料を秤量しなくても、尿酸カルシウム結石におけるweddellite, whewelliteの半定量が可能であることを報告した。

稿を終えるにあたり、終始深甚なる御指導、御校閲を賜わった自治医科大学泌尿器科教授米瀬泰行先生、獨協医科大学泌尿器科教授高崎悦司先生、実験に際し御指導、御協力いただいた自治医科大学泌尿器科戸塚一彦先生に衷心より感謝の意を表します。

文 献

- 1) Takasaki, E.: An observation on the composition and recurrence of urinary calculi. *Urol. Int.*, **30**, 228—236, 1975.
- 2) Prien, E.L.: Crystallographic analysis of urinary calculi: A 23-year survey study. *J. Urol.*, **89**, 917—924, 1963.
- 3) Koide, T., Itatani, H., Yoshioka, T., Ito, H., Namiki, M., Nakano, E., Okuyama, A., Takemoto, M. and Sonoda, T.: Clinical manifestations of calcium oxalate monohydrate and dihydrate urolithiasis. *J. Urol.*, **127**, 1067—1069, 1982.
- 4) Tozuka, K., Konjiki, T. and Sudo, T.: Study of passed stones by means of X-rays, infrared and thermal analyses. *J. Urol.*, **130**, 1119—1122, 1983.
- 5) 市川篤二, 柿崎 勉, 今村一男, 高崎悦司, 千原呉郎: 尿石の赤外線スペクトルによる分析. 第1編, 定性的応用. *日泌尿会誌*, **50**, 1—21, 1959.
- 6) Takasaki, E.: Personal Communication.
- 7) Bellanato, J., Delatte, C.L., Hidalgo, A. and Santos, M.: Application of infrared spectroscopy to the study of renal stones. In: *Urinary Calculi. Recent Advances in Aetiology, Stone Structure and Treatment. proceedings of the International Symposium on Renal Stone Research. Madria, Spain, September 1972.* Edited by L. Fífeuentes Delate, A Rapado and A. Hodgkinson. pp. 237—246, Basel: S. Karger, 1973.
- 8) 戸塚一彦, 大場修司, 徳江童彦, 米瀬泰行, 近喰利光: 自然排出された上部尿路結石の熱分析. *日泌尿会誌*, **76**, 348—353, 1985.
- 9) 戸塚一彦, 西村泰司, 秋元成太, 近喰利光, 小川秀弥: 自然排出された上部尿路結石108個のX線分析. *日泌尿会誌*, **74**, 357—359, 1983.
- 10) 高崎悦司: 尿石の赤外線スペクトルによる分析. 第2編, 定量的応用. *日泌尿会誌*, **51**, 639—663, 1960.
- 11) Hesse, A., Schneider, H.J., Schilling, I., Schrumpf, G. und Hienzsch, E.: Infrarotspektroskopische und Röntgenfeinstrukturuntersuchungen an Kalziumozalat-Harnsteinen. *Schr. Inn. Med.*, **27**, 560—565, 1972.
- 12) 戸塚一彦, 阿部裕行, 箕輪龍雄, 近喰利光, 須藤俊男: 自然排出された“純粋な尿酸カルシウム結石”の検討. *日泌尿会誌*, **73**, 740—744, 1982.

(1986年3月13日受付)