

## ÜRİNER SİSTEM TAŞLARININ İNFRARED SPEKTROSKOPİ YÖNTEMİ İLE ANALİZİ

Mustafa Akpoyraz\*

Sadettin Küpell\*\*

Mustafa Aktürk\*\*\*

Sedat Ünal\*\*\*\*

Ürolithiazis, üriner sistemin en sık görülen hastalıklarından biridir. Bazı yönlerinin aydınlanmasına rağmen, taşların oluşum mekanizmaları henüz tam olarak bilinmemektedir (2,13).

Üriner sistem taş hastalığı olanlarda, taş nüksünü engellemek ve taşın morfolojik yapısına dayanan son tedavi yöntemlerini uygulamak amacıyla ameliyatla çıkartılan taşların analizi oldukça önem kazanmıştır (3).

Üriner sistem taşları, çeşitli kimyasal bileşimler gösterirler. Bu güne kadar bir çok analiz yöntemleri uygulanmıştır. Bunlar, taşların yapısındaki iyonik grupların klâsik kimyasal yollarla tanımlanmaları (11, 14), X-ışınları kristalloğrafisi (9), katyonlar için kâğıt kromatografisi ve atomik absorpsiyon spektroskopisi gibi yöntemlerdir.

Son zamanlarda, taşların içerdiği komponentlerin en küçük miktarını teşhis eden, daha kesin ve doğru netice veren fiziksel yöntemlerin kullanımı geçerlilik kazanmıştır (6, 10).

Günümüzde, infrared spektroskopisi (IR spektroskopisi) ile taşların analizi yapılmış ve net yapı tayini için yöntemler geliştirilmiştir (1, 5, 7, 8, 12).

Bu çalışmada, Türkiye'de ilk kez IR spektroskopisi ile 110 üriner sistem taş hastasından elde edilen taşların analizi yapılmış ve uygulanan yöntemle analiz süresi daha da kısaltılmıştır.

### GEREÇ VE YÖNTEM

Bu çalışmanın materyalini, A. Ü. Tıp Fakültesi Üroloji Kürsüsünde taş hastalığı saptanarak ameliyat edilen 110 olgunun taş örnekleri oluşturmaktadır.

Çalışmada «Hitachi 215» model infrared Spektrofotometresi kullanıldı.

\* A.Ü. Tıp Fakültesi Kimya Kürsüsü Doçenti

\*\* A.Ü. Tıp Fakültesi Üroloji Kürsüsü Doçenti

\*\*\* A.Ü. Tıp Fakültesi Kimya Kürsüsü Dr. Asistanı

\*\*\*\* A.Ü. Tıp Fakültesi Üroloji Kürsüsü Uzman Asistanı

Analizi yapılacak taş  rneği, kurutulmuş porselen havanda ezilerek çok ince toz haline getirildikten sonra, NaCl kristali yüzeyine ince bir tabaka halinde sürüldü. Dalga sayısı 4000-650  $\text{cm}^{-1}$  aralığında spektrumu alındı.

Spektrumların değerlendirilmesinde, saf haldeki ürik asit, kalsiyum oksalat dihidrat, mağnezyum amonyum fosfat hekzahidrat ve tert-kalsiyum fosfat referans standartlarının spektrumları kullanıldı.

## BULGULAR

Çeşitli bileşimlere sahip üriner sistem taşları için elde edilen IR spektrumları ve karakteristik pikleri aşağıda verilmiştir.

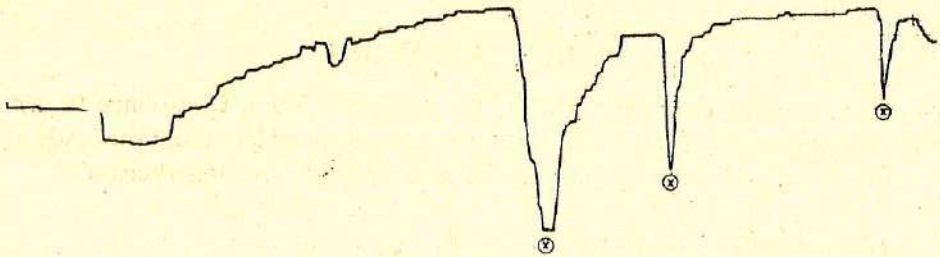
**KALSİYUM OKSALAT** : Kalsiyum oksalat monohidrat ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ve kalsiyum oksalat dihidrat ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) olmak üzere iki şekilde kristallenir. Kalsiyum oksalat mono ve dihidratın IR spektrumları birbirlerine çok benzer. Her ikisi de 1620  $\text{cm}^{-1}$ , 1310  $\text{cm}^{-1}$  ve 778  $\text{cm}^{-1}$  de karakteristik pikler verirler. Yalnız 778  $\text{cm}^{-1}$  deki pik, dihidratda daha geniş ve yaygın, monohidratta ise daha keskindir. Şekil 1. ve Şekil 2.

**MAGNEZYUM AMONYUM FOSFAT** : Mağnezyum amonyum fosfat ( $\text{Mg NH}_4\text{PO}_4$ ), 1430  $\text{cm}^{-1}$ , 1560  $\text{cm}^{-1}$  ve 1650  $\text{cm}^{-1}$  de çok zayıf ve geniş    pik, 1000  $\text{cm}^{-1}$  de karakteristik keskin bir pik verir. Şekil 3.

**AMONYUM ÜRAT** : Amonyum  rat 720  $\text{cm}^{-1}$ , 775  $\text{cm}^{-1}$  ve 1300-1400  $\text{cm}^{-1}$  arasında zayıf pikler verir. Şekil 4.

**ÜRİK ASİT** : Ürik asit, 695  $\text{cm}^{-1}$ , 740  $\text{cm}^{-1}$ , 775  $\text{cm}^{-1}$ , 995  $\text{cm}^{-1}$ , 1100  $\text{cm}^{-1}$ , 1300  $\text{cm}^{-1}$  ve 1340  $\text{cm}^{-1}$  de değişik şiddette pikler verir. Şekil 5.

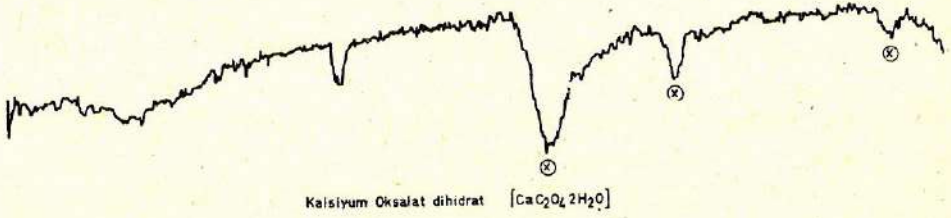
**KSANTİN** : Ksantin, 1800  $\text{cm}^{-1}$  ve 650  $\text{cm}^{-1}$  arasında çok sayıda pik verir. Şekil 6.



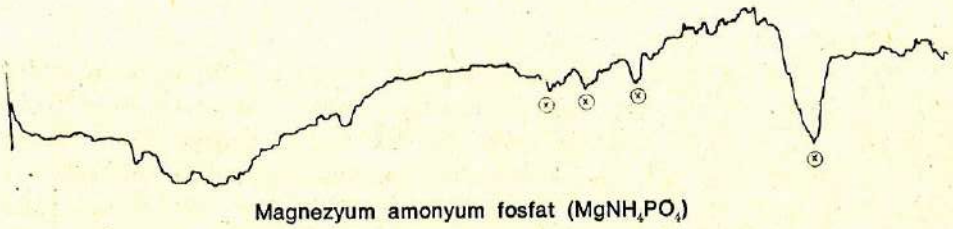
Kalsiyum Oksalat Monohidrat [ $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ]

Şekil 1. Kalsiyum oksalat monohidratın IR spektrumu

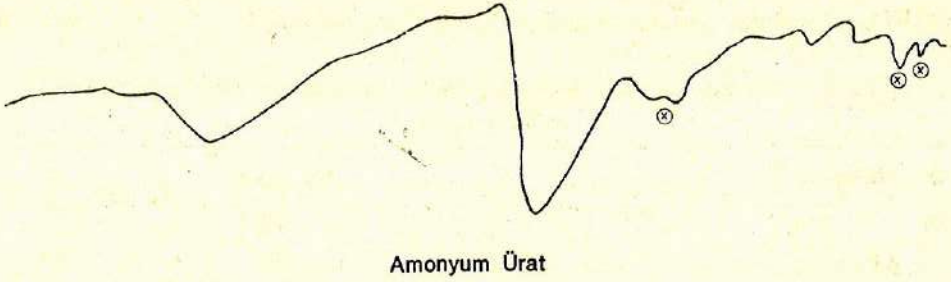




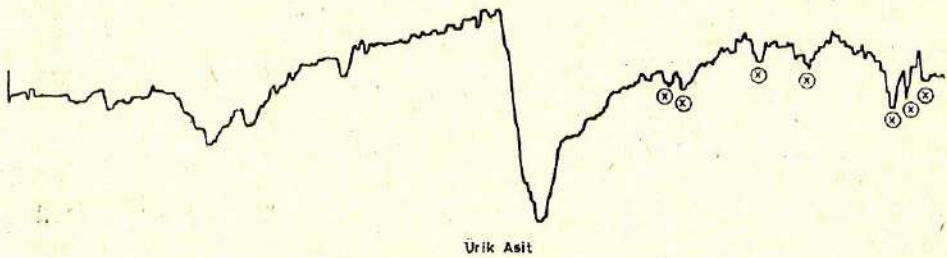
Şekil 2. Kalsiyum oksalat dihidratın IR spektrumu



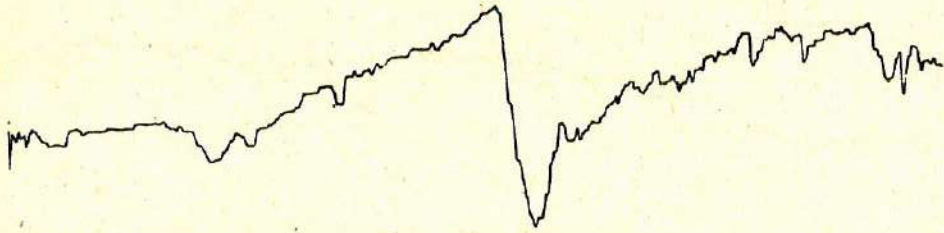
Şekil 3. Magnezyum amonyum fosfatın IR spektrumu



Şekil 4. Amonyum üratın IR spektrumu



Şekil 5. Ürik asidin IR spektrumu



Ksantin

Şekil 6. Ksantinin IR spektrumu

Elde edilen spektrumlar karşılaştırıldığında, yukarıda belirtilen karakteristik piklerden başka, oksalat taşlarının yapılarında bulunan kristal suyundan dolayı  $3200\text{ cm}^{-1}$  —  $3400\text{ cm}^{-1}$  arasında yaygın bir pik verdiği, magnezyum amonyum fosfat, amonyum  rat, ürik asit ve ksantin taşlarının yapılarında bulunan  $\text{-NH-}$  bağlarından dolayı  $3000\text{ cm}^{-1}$  de yaygın bir pik verdikleri görülür. Ayrıca kalsiyum oksalatın  $1620\text{ cm}^{-1}$  de verdiği keskin piki, amonyum  rat, ürik asit ve ksantin  $1660\text{ cm}^{-1}$  de verirler.

Bu alışmada, IR spektroskopisi ile 110 üriner sistem taş hastasının taş örnekleri analiz edildi. Analiz sonuçları Tablo I. de verilmiştir.

Tablo I : 110 olgudan sağlanan taş  rneklerinin IR spektroskopisi ile yapılan analiz sonuçları.

Taşın bileşimi		taş sayısı	%
KO		33	30.0
KO, KF	karışımı	49	44.6
KO, A�r	»	3	2.7
KO, MAF	»	2	1.8
KO, �A	»	2	1.8
KO, �A, KF	»	1	0.9
KO, A�r, MAF	»	2	1.8
MAF		9	8.2
MAF, A�r	»	2	1.8
MAF, �A	»	2	1.8
MAF, A�r, �A	»	1	0.9
�A		2	1.8
Librin		1	0.9
Ksantin		1	0.9



Tablodaki Kısaltmalar : Kalsiyum oksalat KO, kalsiyum fosfat KF, amonyum urat Aür, ürik asit ÜA ve mağnezyum amonyum fosfat MAF olarak gösterilmiştir.

Yapılan analizde, serimizdeki 110 olgudan 27 sinin taş örneklerinin çekirdeği kabuğundan ayrılabilirdi ve herbirinin ayrı ayrı spektrumları alındı. Bunların analiz sonuçları Tablo II. de verilmiştir.

Tablo II. Taşların çekirdek ve kabuk analiz sonuçları

çekirdeğin bileşimi	kabuk bileşimi	taş sayısı
KO	KO	5
Aür	KO	2
MAF	MAF	2
MAF	MAF, Aür karışımı	1
ÜA	ÜA	1
ÜA	Aür, MAF karışımı	1
ÜA	ÜA, KO, KF karışımı	1
KO, Aür karışımı	KO, Aür karışımı	1
KO	KO, Aür karışımı	1
KO	KO, KF karışımı	4
KO, KF karışımı	KO, ÜA karışımı	4
KO, MAF karışımı	MAF	2
Aür, MAF karışımı	Aür, MAF, KO karışımı	1

Tablodaki kısaltmalar : Tablo I. deki gibi yapılmıştır.

Tablo II de görüldüğü gibi, 27 taşın 19 tanesinde çekirdekler tek bileşikten oluşmuştur. Buna göre çok bileşimli taşların, önce tek bileşikten oluştukları ve zamanla karışık bir yapıya dönüştükleri sonucu çıkarılabilir. Bu durum, taşların büyük oranda mikst yapı gösterdiğini vurgulayan araştırmacıların bulgularına uyarlilik göstermektedir(4).

## TARTIŐMA

Üriner sistem taş analizleri için, IR spektroskopisinin diğer yöntemlere, özelikle kimyasal analiz yöntemine bir çok üstün yönleri olduğu görülmüŐtür (12). Kimyasal analizde, nisbeten büyük örneklerle çalıŐılır. Bir tam analiz için uzun zamana ihtiyaç vardır. Kimyasal analizler, oksalat anyonu için fazla duyarlı değildirler. Ayrıca diğer bileŐenlerin tayininde duyarlılıkta geniŐ farklılıklar gösterir ve tekrarlanabilirliği sınırlıdır. IR analizinde, çok küçük örneklerle bile (0.05 - 2 mg) (10), sonuç alınabilir. Polimineralik taşların bütün bileŐenleri duyarlılık sınırları içinde aynı anda tayin edilebilirler. IR analizinde, deđiŐik kalsiyum fosfatlar (sekonder ve tersiyer fosfatlar) ayırdedilebilir. Bu ayırma kimyasal yöntemlerle baŐarılılamaz. Aynı Őekilde kalsiyum oksalatın her iki hidratı, IR analizi ile tayin edilebilir. Kimyasal analizle tesbiti zor ve Őüpheci olan, fibrin ve ksantin taşlarının tanınması IR analizi ile daha kesin olabilmektedir. Bunlardan başka örneğin hazırlanması ve spektrumun alınması için yaklaşık 30 dakika zamana ihtiyaç vardır ve sonuçlar çok sayıda tekrarlanabilir. Kimyasal analizde bilgili ve tecrübeli elemanlar ile doğru sonuç alınırken, IR analizinde, yöntemi uygulayan her araŐtırıcı aynı sonuçları alır.

Her ne kadar IR spektrofotometrenin pahalı olması klinik laboratuvarların rutin çalıŐmalarında bir engel gibi g r nurse de yukarıda saydığımız üstünlükleri nedeniyle kullanımı geçerli görülmektedir.

## ÖZET

Üriner sistem taşlarının kalitatif ve kantitatif analizleri için günümüze kadar bir çok yöntemler kullanılmıŐtır. Son zamanlarda IR spektroskopisi ile taşların kalitatif ve kantitatif analiz yöntemleri geliştirilmiştir. IR spektroskopisi ile analizi, kullanılan örneğin azlığı deneyin tekrarlanabilirliği, iŐlemlerin hızlı ve kolay uygulanması bakımından diğer yöntemlerden üstündür.

110 olgudan elde edilen üriner sistem taşlarının IR spektroskopisi ile kalitatif analizleri yapılarak, literatür bulgularıyla karŐılaŐtırıldı. Çok nadir gözlenen Fibrin ve Ksantin taşlarının birer örneğinin serimizde saptanmıŐ olması bu yöntemin geçerliliğini kanıtlamaktadır.



## SUMMARY

### The Analysis of Urinary Calculi by İnfrared Spectroscopy

Up to date several methods have been used for the qualitative and quantitative analysis of urinary calculi. Recently a new spectroscopic method based on IR absorption has been developed. The reproducibility of the results, the low amount of the sample necessary for the analysis and the speed and simplicity of the procedure are the advantages of this new technique.

Urinary calculi, obtained from 110 cases, were qualitatively analysed by IR spectroscopy and the results were compared with those found in the literature. The method is also suitable for the identification of the fibrinogen and xanthin calculi which are very rare.

## KAYNAKLAR

1. Adrian P : Die Untersuchung von Harnwegkonkrementen mit Hilfe der Infrarotspektroskopie, Beckman Reports 2 : 22, 1972.
2. Donald RS : General Urology Lange, 9 th ed. 1978 Lange Med. Publications, California
3. Drach WG : Medical Therapy of Kidney Stones, J Urol 104 : 635, 1970.
4. Elliot SJ : Structure and Composition of Urinary Calculi, J Urol 109 : 82, 1973
5. Gault MH ve ark : Comparison of IR and WC Analysis of Urinary Calculi, Clinica Chimica Acta 104 : 349, 1980,
6. Hesse HJS ve ark : Deutsche Medizinische Wochenschrift 97 : 1694, 1972
7. Hesse A ve ark : Quantitative Determination of the Components of Urinary Stones Through the Use of IR Spectroscopy, Z Urol Nephrol 67 : 367, 1974.
8. Ligabue A ve ark : IR Spectroscopy in the Quantitative Determination of Urinary, Quad Schavo Diagn Clin Lab 13 : 186, 1977.
9. Maurer C ve ark : Physical and Chemical Methods for Analysed of Polyminerall Urinary Calculi, Z Anal Chem 279 : 156, 1976.

10. Otnes B ve ark : Method and Reliability of Crystallographic Stone Analysis, Investigative Urology 17 : 314, 1980.
11. Reiner M, Cheung HL and Thomas JI : Standart Methods of Clinical Chemistry, vol 6, 193 New York 1970.
12. Sücher I : Harnsteinanalyse mit Hilfe Physikalisch Chemischer Methoden Speziell Infrarotspektroskopie, Arztl Lab 9 : 260, 1963
13. Wickham JEA : Urinary Calculous Disease, Churchill Livingstone - New York 1979.
14. Winer JA : Practical Value of Analyses of Urinary Calculi JAMA 160 : 1715, 1959.