方解石咳嗽結石の鉱物学

Mineralogy of a calcite sputum lith

加 納 博 (Hiroshi Kano)*
後 藤 義 朗 (Yoshiaki Goto)**
新 津 洋 司 郎 (Yoshiro Niitsu)**
丸 山 裕 (Yutaka Maruyama)***

A rare case of calcite sputum lith coughed up from the bronchus of a 38-yr-old male subject has been investigated mineralogically. The sputum liths are milky white, sandy grains of 1-3 mm in size with "confetto"-like appearance. Under the polarized microscope, they make polycrystalline aggregate.

According to the microdiffractometric as well as x-ray microprobe analytic investigation, the mineral has been proved to be almost pure calcite composed of $(\text{Ca}_{0.97-0.98}\text{Mg}_{0.03-0.02})\text{CO}_3$ with slight compositional zoning. The P-content is only traceable. So any contribution from bone material may be scarcely conceivable. The genetic origin of sputum lith is still remains unknown.

1. はじめに

人体の内臓にできる結石にはいろいろあるが、それらの組成は生ずる部位によって異なっている。その中で肺または気管支内にできた石灰質結石が咳嗽結石 (sputum lith) として喀出されることがある。この種の結石の化学組成はリン酸カルシウムと炭酸カルシウムが主成分で骨の成分に似たものが多いといわれているが (中島ら, 1978), 成分比の異なる症例も報告されている (巽ら, 1983)。いずれにせよ結石の組成については、化学的にも鉱物学的にも正確に記載された報告はほとんどない。

本症例にみられるようなほとんど純粋な方解石から成る咳嗽結石は本邦では最初、欧米でも Prizker *et al.* (1981) の 1 例があるのみできわめて稀な例である。鉱物学的立場からも、天然の方解石と全く同じものが人体内で生成する貴重な例といえよう。以下小論ではこの結石について行った顕微鏡的観察、微小部分 X 線回折装置および X 線マイクロアナライザーによる研究の結果を報告する。

2. 病理的所見

問題の方解石結石が検出された症例は次のようであ

る。

症例記録 (札幌医科大学第 4 内科)

患者: M.N. 男性, 38 歳会社員。

主訴: 結石喀出。

既往症: 特記すべきことなし。

喫煙歴: 15-20 本/日×19 年間。

現病歴: 生来著患なく経過していたが、昭和 60 年 12 月末に咳嗽とともに直径約 3 mm 大の白色砂状の異物を喀出した。その後、とくに症状なく放置していたが、61 年 1 月および 2 月に合計 3 回、同様の喀出があり、当科を受診した。しかし受診まで息切れ、咳嗽、血痰などは自覚していない。外来時検査所見でも血清中の Ca, P を含め異常は認められない。胸部 X 線写真では肺門および肺野にとくに異常な石灰化像はみられなかった。また断層写真からもリンパ節および肺野の石灰化は認めていない。次に気管支ファイバー検査の結果、気管支粘膜異常所見は認めず、また気管支壁にも結石による穿孔のあとは見られなかった。

3. 顕微鏡的観察

結石は肉眼ではやや黄色がかった乳白色の砂粒で、長径は 1.0-1.5 mm, 大きいもので 3 mm, 表面は不規則な凸凹を示し、一見金米糖状を呈する (Fig. 1)。自然

* 秋田大学鉱山学部鉱業博物館 〒010 秋田市広面家ノ下 97-1

** 札幌医科大学第 4 内科

*** 同上 (当時、現在は函館国立病院)

(昭和 62 年 5 月 26 日受付
昭和 62 年 7 月 13 日受理)

Fig. 1. Specimen of sputum lith. Scale bar, 1 mm.

Fig. 2. Microphotograph of thin section of a sputum lith under the transmitted polarized light (Upper, one nicol; lower, crossed nicols). Scale bar, 0.5 mm.

界でもこれに似た形の鉱物が八幡平後生掛温泉の温泉沈殿物（珪華）として知られ、俗にコンベーター石とも呼ばれている。

そこで結石の鉱物学的性質を検討するために、まず薄片を作成し偏光顕微鏡による観察を行った。それによれば構成物質は潜晶質ないし微晶質結晶の集合で、非晶質ではない。単一ニコルで無色、直交ニコルでは

Fig. 3. Microphotograph of a sputum lith under the reflected light. Scale bar, 1 mm.

全体として高次干渉色の強い複屈折性を示し、方解石その他の炭酸塩鉱物の特徴を示している。試みに1粒を希塩酸溶液に浸してみたが、直ちに盛に発泡して完全に溶解した。

結石の内部は切断面の観察からわかるように、玉ねぎ状の球果構造を呈するが、Fig. 2の標本では複数の核を中心とする複合球果構造をなしている。この場合核の部分もまわりの部分も構成物質は同じで、中心核に特別な異質物が含まれているわけではない。ただ中心核の部分は結晶の粒度が潜晶質であるのに対して、まわりの部分は比較的粗粒で、1層ごとにゆっくり晶出しつつ結石が成長したような構造がうかがえる。しかし、そのような部分とは別に、内部から外側に向かって層状構造をまたぐように同時消光する部分もあり、結石の晶出過程は複雑である。

いっぽう、Fig. 3は別の結石標本の切断面の反射顕微鏡写真で、この場合には単一の核を中心とした球果状構造から成っている。

4. X線回折

炭酸カルシウム CaCO_3 の結晶相には、常温常圧下の鉱物種として方解石 (calcite) のほかにアラレ石 (aragonite) とファーテライト (vaterite) の3つの多形が知られている。人体内の結石には、これまでの報告によれば胆嚢結石 (gallstone) にこの3形がX線回折法で確認された例 (Been *et al.*, 1979) があるが、咳嗽結石ではまだ知られていない。

そこで本結石の鉱物相を結晶構造学的に確認するために、微小部X線回折装置 (microdiffractometer) を

Fig. 4. X-ray diffraction pattern of sputum lith by the microdiffractometer.

Table 1. Main d-values of sputum lith analyzed by the X-ray microdiffractometer

lattice indices (hkl)	intensity (1/11)	spacing (d Å)	
		SPUTUM LITH	CALCITE
104	100	3.051	3.035
006	3	2.841	2.845
110	14	2.507	2.495
113	18	2.280	2.285

用いて研究を行った。使用装置は理学電機製、実験条件はCo X線管球 40 kv 30 mA, コリメーター径 $\phi 100 \mu\text{m}$, レコーダー感度 100 cps, 時定数 1, 検知管走査速度 $2^\circ/\text{min}$ である。実験試料は、まず径 1 mm ほどの結石標本をセメダインスーパーでスライドガラスに接着、それを普通の方法で研磨して作った厚さ約 $20 \mu\text{m}$ の薄片をスライドガラスからはがしとって 1 メッシュの銅製グリッドに付けて X 線ビームを照射した。

前述のように結石は単結晶でなく多結晶集合体であり、かつ、大きさも厚さも十分にあるので、この方法によって良好な粉末 X 線回折図形が期待される。

Fig. 4 に回折図形 ($2\theta \text{ CoK}\alpha$, $30^\circ\text{--}50^\circ$) を示したが、

方解石に特徴的な 104 の回折線が顕著で、そのほか 006, 110, 113 の回折線も弱い認められる。結石の鉱物が方解石であることは明らかであろう (Table 1)。ただし、d の値が標準の方解石に比べてわずかに異なるのは、次に述べるような少量の MgCO_3 の混溶のためかもしれない。

5. EPMA 分析

結石の化学組成を求めるために、X 線マイクロアナライザー (JXA-5 型) を使って定量分析を行った。ただし測定した成分は Ca, Mg, Fe の 3 元素のみで、定量計算のための標準試料には無色透明の方解石 (埼玉県二子山産) を用いた。標準方解石の重量百分率組成は、CaO 55.78, MgO 0.32, Fe_2O_3 0.32, Ig.loss 43.64 計 100.00% で、モル比では、Ca 0.989, Mg 0.008, Fe 0.003, 計 1.000 である。

結石は球果状または同心層状構造をなすため、組成的にもそのような内部構造に対応した累層組成が予想されるので、測定は直径方向に端から端までの 5 点を選んで行ない、また Ca および Mg の濃度断面図 (Fig. 5) を作成した。点分析の結果は Table 2 に示すように、結石の内部構造に対応した組成変化が認められる。この場合はほぼ 3 層構造で、そのうち中核部の

Fig. 5. Line scanning profile of sputum lith by the electron-probe X-ray microanalyzer.

Table 2. Molecular composition of sputum lith 1-5 are referred to those in Fig. 5

	CaCO ₃	MgCO ₃
①	0.970	0.030
②	0.965	0.035
③	0.981	0.019
④	0.969	0.031
⑤	0.970	0.030
Aver.	0.971	0.029

(Ca 0.97-0.98 Mg 0.03-0.02) CO₃

Fig. 6. X-ray spectra around the PK α and PK β lines with a RAP crystal for the sputum lith and the standard specimens of calcite and apatite.

Ca/Mg 比が最も高い。また各層ごとに Ca と Mg が補償的に増減していることもわかる。しかし、いずれにせよ変化はごくわずかで、CaCO₃ モル比で 0.97-0.98, MgCO₃ モル比では 0.03-0.02 程度である。標準試料とした二子山産方解石に比べると、わずかだが MgCO₃ が多い(0.01-0.02 モル比程度)。FeCO₃ は標準試料の 10 分の 1 以下(0.001 モル比以下)の微量である。要するに、結石の化学組成は天然に産する普通の方解石とほとんど同じ、といってよい。

6. P 含量について

人体中にできた結石には、骨に由来する P を含む場

合が少なくない。本結石の場合には、上述の分析によって主成分が炭酸カルシウム (CaCO_3) であることがわかったが、なお副成分として P が多少とも含有する可能性が考えられた。この点を検討するために、分光結晶 RAP によって P の特性 X 線 $\text{PK}\alpha$ および $\text{K}\beta$ を検出させ、結石と標準試料に用いたリン灰石ならびに方解石の強度を比較してみた。その結果は Fig. 6 のように、X 線の波長 66 nm 前後に $\text{PK}\alpha$ のピークが結石および方解石でわずかに検出される。しかも両者の強度はほぼ同じ程度であることもわかる。なお、珪灰石 (CaSiO_3) についても試してみたが、同程度であった。本邦産方解石について P 含量を分析した例はほとんど報告されていないが、本実験に使用した二子山産方解石の P 含量をイオン交換樹脂-比色法で分析した結果では、0.008% P_2O_5 である。よって結石中の P 含量もこの程度の微量と考えられる。問題の結石中の成分としての P の骨からの寄与はほとんど無かったものとみなされよう。

7. 結 論

人体内の気管支は元来 CO_2 分圧が高い環境にあるから、炭酸カルシウム結石ができてもおかしくない。しかし問題は Ca の起源である。気管支結石のこれまでの例では、石灰化リンパ節の気管支内穿破による場合が最も多いが、本症例ではそれは見られず、結核との関連も認められていない。また多くの場合リン酸カル

シウムを主とする骨組織に近い結石がほとんどであるが、本例では P 含量はきわめて微量で、骨からの寄与はゼロに近いとみなされる。そうだとすれば、Ca は外部起源と考えられるが、患者の生活職業環境との関連、Ca の定着濃集機構など問題は少なくない。結石が脂肪の多い環境下でできやすいという Pritzker *et al.* (1981) の指摘も注目されるが、本結石にもそれらしいものが付着していた。今後の課題である。

謝 辞 おわりに、微小部 X 線回折実験をやっていただいた秋田大学鉱山学部資源地学研究施設の林久人教授と中島広枝官また方解石の湿式分析をおねがいをした鉱山地質学科平野次男技官に感謝の意を表する。

引用文献

- Been, J.M., Bills, P.M., and Lewis, D. (1979): Microstructure of gallstones. *Gastroenterology*, **76**, 548-555.
- 中島篤巳・桑原 修・田中英之・松田 稔・越山健二郎 (1978): 気管支結石症—3 手術例の病理学的臨床的検討. 日胸疾会誌, **16**, 781-785.
- Pritzker, K.P.H., Desai, S.D., Patterson, M.C., and Cheng, Pei-Tak. (1981): Calcite sputum lith, characterization by alalytic scanning electron microscopy and X-ray diffraction. *Am. J. Clinical Pathologists*, **75**, 253-257.
- 巽 浩一郎・鈴木 光・水口国雄 (1983): 気管支結石症の 2 例. 日胸, **42**, 678-682.