唾石中のシュウ酸とカルシウム量

大 森 恒 榊 原 鋭 郎 岡 部 京 平
 稲 垣 幸 司 山 田 史 郎* 中 静 正

愛知学院大学歯学部歯周病学教室

(主任：中静 正教授)

愛知医科大学付属病院歯科口腔外科*

(主任：山田史郎教授)

(昭和60年12月16日受付)

Oxalic Acid and Calcium Levels in Salivary Stone

Hisashi OMORI, Toshiro SAKAKIBARA, Kyohei OKABE,
 Khoji INAGAKI, Shiro YAMADA* and Tadashi NAKASHIZUKA

Department of Periodontology, School of Dentistry, Aichi-Gakuin University.

(Chief: Prof. Tadashi NAKASHIZUKA)

*Department of Oral and Maxillofacial Surgery, Aichi Medical University.

(Chief: Prof. Shiro YAMADA)

The role of oxalic acid in salivary stone formation has not been established yet. This study was performed to determine the amount of oxalic acid and calcium in salivary stone.

Oxalic acid level in salivary stone was fractionated by high-performance liquid chromatography (HPLC) using a two column switing system and determined spectrophotomerically by converting it into 2-nitro-phenylhydrazine, a method developed by Horikawa et al.. The minimal detectable amount of oxalic acid was 0.2 n mol, and the recovery was 92% in this system.

Samples were collected and mixed with 0.5 ml of 1.0 N HCl and the mixture was allowed to stand for one hour. Two ml of H₂O was added to the reaction mixture and was then filtered through an ultrafiltration menbrane (Immersible CX-10®). The filtrate was then injected onto the HPLC system.

Oxalic acid and calcium levels in salivary stone were 7.25 ± 3.63 n mol/dry weight mg $\pm$ S.D. and 264.7 ± 58.4 μ g/dry weight mg, respectively.

It was concluded from these results that oxalic acid was closely related to the formation of salivary stone.

Key words: salivary stone, oxalic acid, calcium, high-performance liquid chromatography

要旨: 唾石形成におけるシュウ酸の役割を明らかにする目的で、唾石症患者から採取した唾石中のシュウ酸量とカルシウム量を測定した。

シュウ酸量の測定は、Horikawa らが開発した高速液体クロマトグラフィーを用いる測定法により測定した。

唾石中のシュウ酸量は 7.25 ± 3.63 n mol/dry weight mg で、カルシウム量は 264.7 ± 58.4 μ g/dry weight mg であった。この結果から、唾石の形成にシュウ酸が関与していることが示唆された。

索引用語: 唾石, シュウ酸, カルシウム, 高速液体クロマトグラフィー

緒 言

唾石症は、唾液腺体または導管内に唾石を生ずる疾患である。臨床的には唾液腺の腫脹を呈することが多く、唾液の流出障害が強いと、とくに食物摂取時に唾液腺が腫脹し、唾液仙痛を生じる。唾石の化学的組成は無機質が大部分を占め、その主体はリン酸カルシウムと炭酸カルシウムである。有機質としてムコ多糖類、尿酸、脂質などを含んでいる¹⁾。しかしながら、その形成機序や組成については、諸説がありいまだ不明な点が多い。

生体内において、炭水化物やタンパク質の終末代謝産物としてシュウ酸は尿中に排泄され、尿中のカルシウムと結合してシュウ酸カルシウムを形成し、これが尿路結石の原因となると考えられている²⁾。しかしながら、このようなシュウ酸と唾石との関係についての報告は見当たらない。

そこで、我々は唾石中のシュウ酸量とカルシウム量を測定したので報告する。

実験の試料と方法

1. 試料の採取と処理

試料の唾石は、愛知医科大学附属病院歯科口腔外科外来を訪れた患者のうち、唾石症と診断された患者5名より外科手術によって採取されたものである。

試料の唾石は粉碎し、その20 mgに対して0.5 ml/1.0 N HClを加え1時間放置した後、2.0 mlのH₂Oを加え、限外濾過膜であるImmersible CX-10®にて濾過した。この濾過液を2つに分け、一つはシュウ酸測定用被検液とし、他は濾過液20 μ lに対して980 μ lの100 ppm ランタン1 N HClを加えたものをカルシウム測定用被検液とした。

2. シュウ酸量測定

シュウ酸量の測定は、Horikawa ら^{3,4)}の高速液体クロマトグラフィーを用いる定量法により分離定量を行った。

3. カルシウム量測定

カルシウム量は、原子吸光法(日立製, 180-60型)により測定した。

実験成績

各被検者における唾石中のシュウ酸量とカルシウム量およびそれらの平均値と標準偏差はTable 1に示す通りである。

シュウ酸量は、平均 7.25 ± 3.63 n mol/dry weight mg, カルシウム量は、平均 264.7 ± 58.4 μ g/dry weight mgであった。

考 察

シュウ酸は生体内において炭水化物やタンパク質が、いろいろな分解経路によって分解されて形成され、尿中に排泄される。排泄されたシュウ酸は、尿中のカルシウムと結合してシュウ酸カルシウムを形成し、これが尿路結石の原因となると考えられている²⁾。そのようなシュウ酸カルシウム結晶は、腎、軟骨、心筋、骨髄、リンパ節、脾および血管壁など生体内のいたるところで見出されている⁵⁾。

シュウ酸の測定法について、共同研究者の榊原がいろいろな測定法を検討した結果、Horikawa らによって開発されたカラムスイッチング法とカルボン酸に特異的な呈色反応を組み合わせた高速液体クロマトグラフィーを用いる分離定量法は、シュウ酸量が0.5~250 n molの範囲で直線関係が得られ、回収率も約92%と優れた方法であると報告していることから⁶⁾、この方法により測定し

Table 1 Oxalic acid and calcium contents in salivary stone

No.	Collection Volume (dry weight mg)	Oxalic Acid Content (n mol/dry weight mg)	Ca Content (μ g/dry weight mg)
1	30.0	4.56	330.8
2	58.7	7.73	173.4
3	476.2	13.18	280.8
4	385.2	6.49	251.0
5	195.5	4.18	287.3
Mean $\pm$ S.D.		7.25 ± 3.63	264.7 ± 58.4

た。

唾石中のシュウ酸量について、報告が見当たらないので比較することができないが、我々の実験結果において、 7.25 ± 3.63 n mol/dry weight mg であり、カルシウム量は、 264.7 ± 58.4 μ g/dry weight mg であった。榊原は、全唾液、プラーク、軟歯石および歯石中のシュウ酸量とカルシウム量を測定しており、シュウ酸量は、全唾液が 2.76 ± 0.45 n mol/ml of filtered saliva、プラークが 0.58 ± 0.30 n mol/wet weight mg、軟歯石が 1.51 ± 0.83 n mol/wet weight mg、歯石が 4.66 ± 3.12 n mol/wet weight mg であり、またカルシウム量は、全唾液が 60.6 ± 9.0 μ g/ml of filtered saliva、プラークが 11.8 ± 6.2 μ g/wet weight mg、軟歯石が 137.5 ± 28.8 μ g/wet weight mg、唾石が 220.1 ± 96.8 μ g/wet weight mg であり、シュウ酸量とカルシウム量との間には危険率 1% 以内で有意な相関性が認められたと報告している⁶⁾。榊原の報告は湿重量当りであり、我々の乾燥重量当りであるので単純に比較することはできないが、口腔内で形成される結石である歯石と比較しても、唾石中のシュウ酸量は約 1.5 倍以上含まれていた。それに対してカルシウム量は、ほぼ同じような量であった。

唾石の化学的な組成は、80% が無機質であり、その 70% がリン酸カルシウムで、10% が炭酸カルシウムであり、有機質としてムコ多糖類、尿酸、脂質であるといわれている。

唾石の形成について石川によれば、唾液の化学的性状の変化、唾液の停滞、局所の炎症などが原因となって、無機質が析出して形成されると述べている⁷⁾。

以上のことを考え合せると、唾液中に含まれているシュウ酸とカルシウムが何らかの原因によって析出して、唾液腺中でシュウ酸カルシウム結晶が形成され、唾石形成の一原因となりうることが推察される。

結 論

高速液体クロマトグラフィーを用いるシュウ酸分離測定法により唾石中のシュウ酸量と原子吸光法によりカルシウム量を測定した。

その結果、唾石中のシュウ酸量は平均 7.25 ± 3.68 n mol/dry weight mg であり、カルシウム量は平均 264.7 ± 58.4 μ g/dry weight mg であり、唾石の形成にシュウ酸が関与していることが推察された。

文 献

- 1) 石川梧郎 (監修): 口腔病理学Ⅱ, 永末書店, 京都, 1984, 426-429.
- 2) Hodgkinson, A.: Determination of oxalic acid in biological material. Clin. Chem., 16: 547-557, 1970.
- 3) Horikawa, R. and Tanimura, T.: Spectrophotometric determination of carboxylic acids with 2-nitrophenylhydrazine in aqueous solution. Anal. Lett., 15: 1629-1642, 1982.
- 4) 才木良則, 吉田真吾, 堀川力三, 谷村徳徳: オルトニトロフェニルヒドラジド発色反応を用いる液体クロマトグラフィーによる尿中シュウ酸の定量. 日本薬学会, 第 103 年会講演要旨集, 123, 1983.
- 5) 紫田 進: 病態生化学, 金芳堂, 京都, 1979, 140-141.
- 6) 榊原鋭郎: 歯周病とシュウ酸との関係, 日歯周誌, 27: 518-526, 1985.