

## 江戸時代の医史的資料から見出されたリン酸マグネシウム鉱物

杉田律子<sup>1</sup>・笠松正昭<sup>1</sup>・大津留 修<sup>1</sup>・大森 毅<sup>1</sup>・中西宏明<sup>2</sup>・齋藤一之<sup>2</sup>・長岡 功<sup>2</sup>・落合則子<sup>3</sup>・酒井シヅ<sup>2</sup>

1: 科学警察研究所 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-1

2: 順天堂大学医学部 〒113-8421 東京都文京区本郷 2-1-1

3: 東京都江戸東京博物館 〒130-0015 東京都墨田区横網 1-4-1

## Magnesium phosphate minerals found from a medico-historical sample of Edo era

Ritsuko SUGITA<sup>1</sup>, Masaaki KASAMATSU<sup>1</sup>, Osamu OHTSURU<sup>1</sup>, Takeshi OHMORI<sup>1</sup>, Hiroaki NAKANISHI<sup>2</sup>, Kazuyuki SAITO<sup>2</sup>, Isao NAGAOKA<sup>2</sup>, Noriko OCHIAI<sup>3</sup> and Shidu SAKAI<sup>2</sup>

1: National Research Institute of Police Science 6-3-1 Kashiwanoha, Kashiwa-shi, Chiba 277-0882 Japan

2: Juntendo University School of Medicine 2-1-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8421 Japan

3: Tokyo Metropolitan Edo-Tokyo Museum 1-4-1 Yokoami, Sumida-ku, Tokyo 130-0015 Japan

### Abstract

A medico-historical sample stored at the Tokyo Metropolitan Edo-Tokyo Museum, Japan was analyzed as a part of study to understand activities of a town doctor of Edo era. The substance was found in vomited matter of a patient in the collection of *Kanryu Inoue (1740-1812)*, who was a town doctor and a strategist.

It is oval spherical in shape and grayish pale brown color with luster and shows porous and layered texture. Micro X-ray fluorescence analysis (XRF), energy dispersive X-ray analyzer attached to a scanning electron microscope (SEM/EDX), X-ray diffraction (XRD), and Fourier transformed infrared spectroscopy (FT-IR) were applied. As the results of elemental analyses, phosphorus(P), potassium(K), calcium(Ca), manganese(Mn), and iron(Fe) were detected by XRF, and P and magnesium(Mg) were detected by SEM/EDX. The result of XRD indicates existence of newberyite as a major component, and struvite and ferryhydrite as minor components. A spectrum of magnesium phosphate trihydrate was obtained by FT-IR, which supports the existence of newberyite.

Newberyite is a rare mineral found in cave guano, and in calculus, a stone formed in mammals including human, associating with struvite, and other minerals. Sediments containing large amount of newberyite is not known in Japan. The structure of the sample is considered similar to calculus, although more detailed analysis will be needed to determine the origin of the sample.

**Keyword:** magnesium phosphate minerals, town doctor of Edo era, medico-historical sample

### はじめに

江戸東京博物館には江戸時代の町医者であり兵法家としても知られる井上貫流(1740~1812)の資料が保管されているが、その中に小石のような吐塊物が二個含まれている。貫流の残した書き付けによると、ひとつは江戸に住んでいた町人の妻が1776年(安永5年)ころに吐き出したものであり、もう一つは江戸近郊の村に住んでいた大工の妻が1783年(天明3年)に吐き出したものであると記載されている(江戸東京博物館所蔵「幕臣井上家文書」のうち「桜屋文次郎妻吐塊の件書付 吐塊付」(江戸博資料番号07200156))。貫流の資料は、不明点が多い当時の町医者事情に関する貴重な情報を含むものであることから、これら小石のようなものがどのような物質であるか調べることとなった。このうち大工の妻が吐き出したものは無機物であることが思料されたため鉱物学的な検査の結果を実施した。

### 試料

分析試料は江戸東京博物館所有の小石のような吐塊物である。Fig. 1A および B に示すように大きさ約1.5×1.2×1.0 cm のややいびつな長球形で灰色がかった淡褐色を呈し、表面には光沢がある。一見すると木目のような縞模様があり、角度を変えて観察すると、この縞模様は同心円状であった。また、表面は平滑ではなく小穴が多く認められた。実体顕微鏡による観察の結果、木材であれば広葉樹でも針葉樹でも一般に認められる放射組織が一切認められず、また、どの方向から観察しても木材と比較して空隙が少ないことから、木材である可能性は低いと考えられた。さらに、CT(実験動物用 X 線 CT 装置 Latheta LCT-200, 日立アロカメディカル, ボクセルサイズ 24×96 μm)による観察では、全体が一つの同心円状構造ではなく、二つの同心円が重なったような構造であった(Fig. 2)。また、資料の重さは2.1 gであった。

なお、歴史的資料の損壊を極力防ぐため、実験では可能な限り未処理で分析を行い、必要に応じて最小限の量を採取して分析試料として用いた。

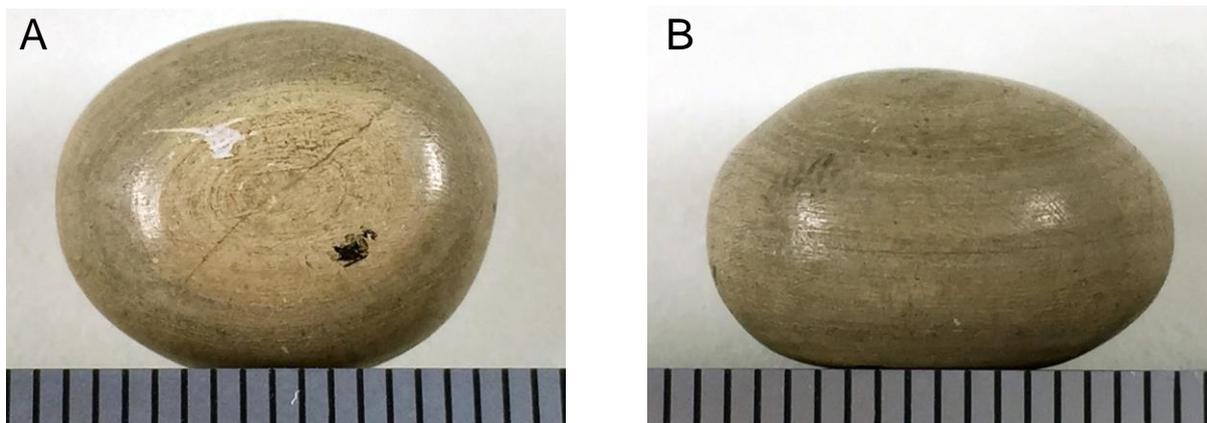


Fig. 1 Appearance of the sample. A division of the scale indicates 1 mm. A and B are views at right angles to one another.

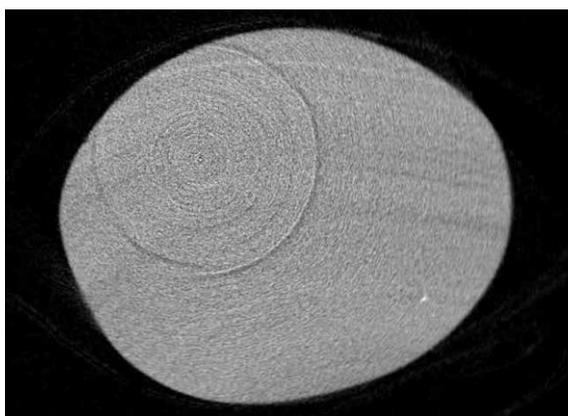


Fig. 2 A CT image of the sample. It shows two concentric textures.

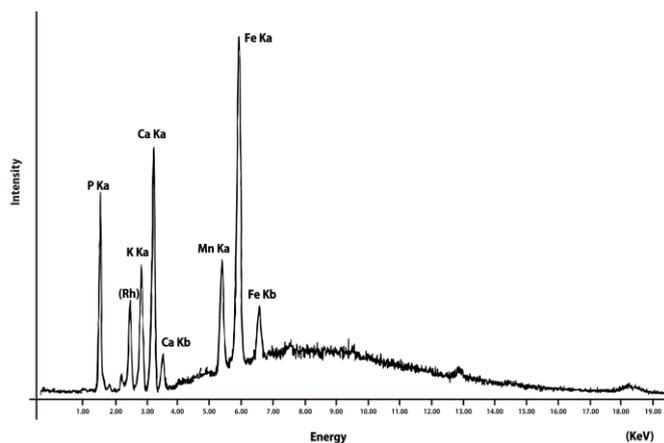


Fig. 3 Analytical result of XRF.

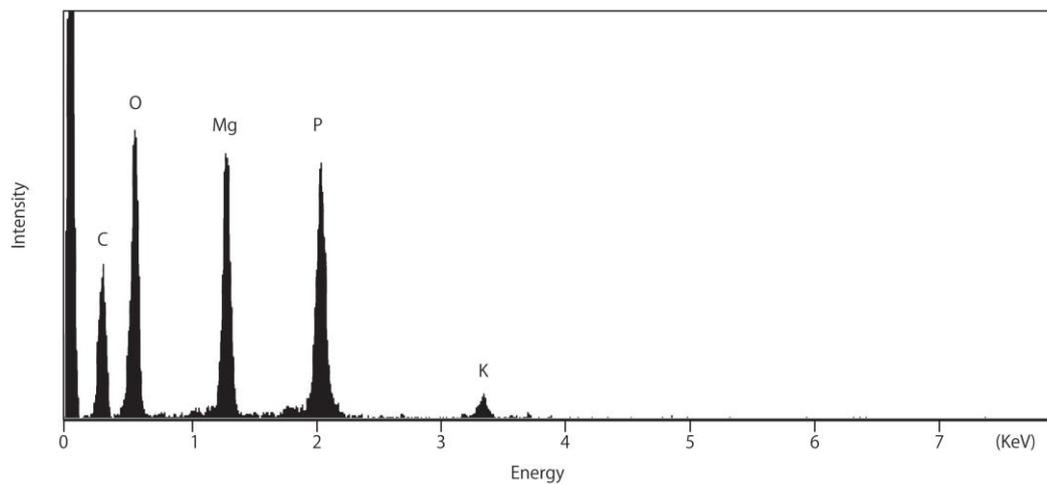


Fig. 4 Analytical result of SEM/EDX.

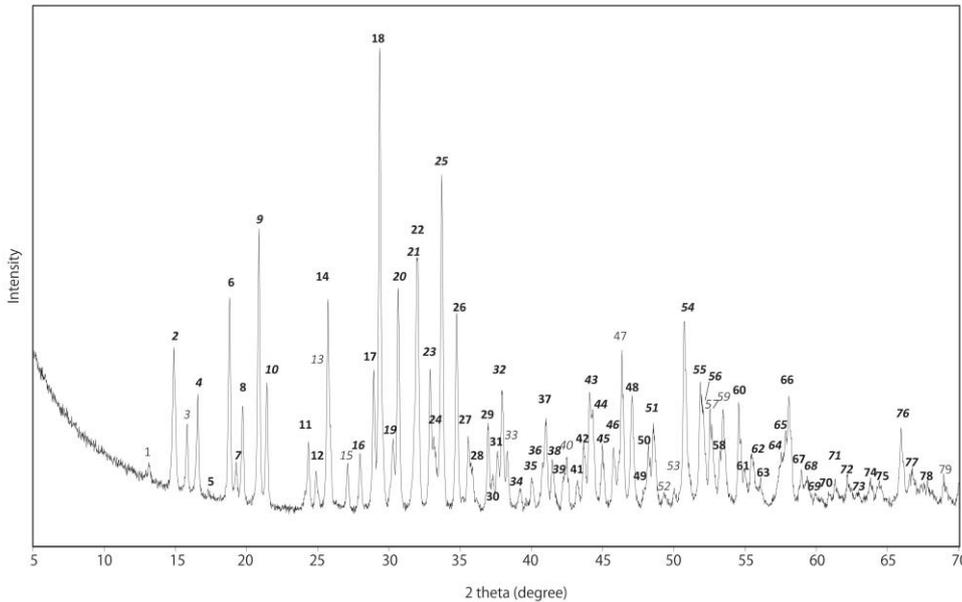
### 分析

主成分元素の定性分析をエネルギー分散型微小部蛍光 X 線分析装置 (XRF) と、エネルギー分散型 X 線分析装置付電子顕微鏡 (SEM/EDX) により実施した。また、X 線回折装置 (XRD) およびフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) による結晶相の同定を行った。

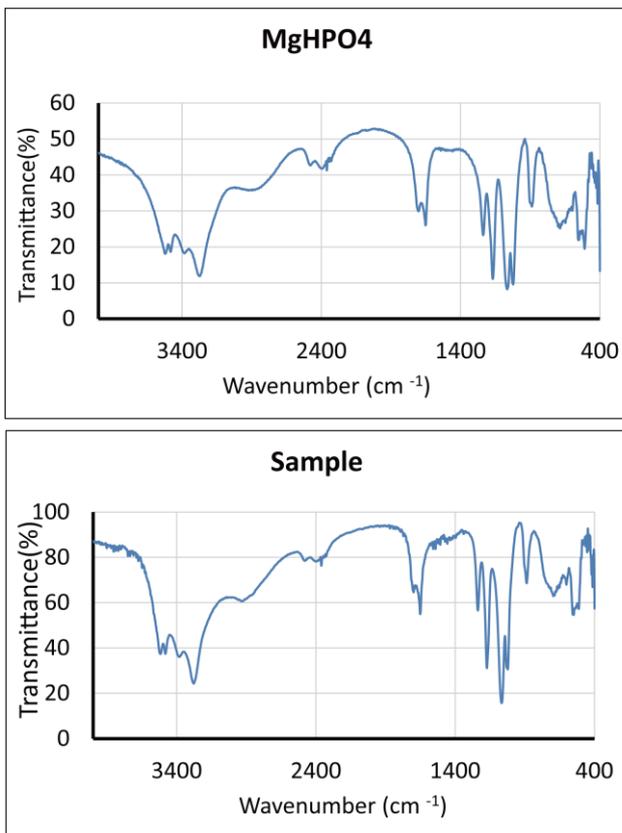
### 元素分析

XRF 分析には EDAX Orbis (AMETEK) を使用した。減圧による資料の破損の可能性を考慮して、そのままの状態の資料を大気雰囲気中で定性分析を行った。X 線源としてロジウム管球を用い、管電圧 30 kV、管電流 100  $\mu$  A、照射径 30  $\mu$  m、測定時間 100 秒で実施した。

SEM/EDX 分析には、JSM-6610LV (日本電子) に X-max50 を装着した INCA システム (オックスフォード・インスト



**Fig. 5** Analytical result of XRD. Peaks labelled with bold numbers are newberyite, and those with italic numbers are struvite.



**Fig. 6** Analytical results of FT-IR of standard MgHPO<sub>4</sub> (upper) and the sample (lower).

ウルメンツ)を使用した。資料のごく一部を分析用試料として採取し、カーボンテープを貼ったアルミニウム試料台に載せて炭素蒸着を行った。分析条件は真空雰囲気中で加速電圧 15 kV, 測定時間 100 秒であり、定性分析を実施した。XRF 分析の結果、リン(P), カリウム(K), カルシウム(Ca), マンガン(Mn) および鉄(Fe) が検出された (Fig. 3)。また、真空下で行った SEM/EDX 分析の結果、P とマグネシ

ウム(Mg) が検出された (Fig. 4)。以上の分析より、P と Ca または Mg の化合物であることが予想された。

### 結晶相の推定

物質の同定を行うため、XRD 分析および FT-IR 分析を実施した。

XRD は SmartLab (リガク) の試料台に資料をそのまま載せ非破壊で分析を行った。管球のターゲットは銅、管電圧 45 kV, 管電圧 200 mA, 検出器にはシンチレーション計数管を用い、並行法で測定を行った。分析速度は毎秒 2 度 ( $2\theta$ ), 分析範囲は 2~70 度 ( $2\theta$ ) である。

FT-IR 分析には FT/IR-6100 (日本分光) を使用し、資料のごく微量を分析試料として臭化カリウムのペレットを作成し分析した。検出器は TGS, 分解能  $4\text{ cm}^{-1}$ , 積算回数は 16 回とした。

XRD 分析の結果を ICDD のデータベースに照会したところ、Fig. 5 に示すようにニューベリアイト ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) とストルバイト ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) を含有するとの結果を得た。また、FT-IR 分析の結果からも Fig. 6 のとおり、リン酸マグネシウムであると同定された。

### 考察

XRF による分析では、Mg が検出されず Ca が検出されたが、表面のごく一部をかきとった分析試料を用いた SEM/EDX および FT-IR による分析では、Mg が主成分として検出され Ca は見いだされなかった。XRF 分析の結果からは主成分としてリン酸カルシウムが推定された。一方、Mg が検出された SEM/EDX および FT-IR の結果からは、リン酸マグネシウムの化合物であることが支持される。さらに、XRD 分析の結果では、水酸化鉄を示唆するピークが見られたが (ピーク番号 28, 36, 47, 58, 71, 73), 他の成分とピークが重なっており、確認はできなかった。また、Ca を含有する結晶相は検出できず、ピーク番号 1 の  $d = 6.74$

Åについては、その由来を推定することができなかった。XRF とその他の分析装置で検出元素や相が異なるのは、分析試料として資料表面の異なる部分を使用しており、その不均質性が一因と考えられる。すなわち、表面のごく一部をかき取って分析した結果については、偶然、Ca を含まない部分であった可能性があり、XRF で Mg が検出されなかったのは、軽元素の感度が低い大気雰囲気下で Mg が少量しか含まれていない部分を分析した可能性が推定される。

ニューベリアイトは国内では天然での産出は報告されていない。海外ではバット・グアノから産するという報告があるが、単独で大きな塊として産出する例は知られておらず、他のリン酸マグネシウムや Ca の化合物と同時に検出されている (Karkanis et al., 2002)。Whitaker (1968) の実験では、ストルバイトを室温に放置した時、ニューベリアイトに置換されることが報告されている。ストルバイトも天然にはグアノから産出していることが知られる鉱物であり (Karkanis and Goldberg, 2010)、また、し尿処理場では P の回収物として人工的に生成され資源化されている (白毛, 2005)。

一方、Gibson (1974) の報告によれば、ニューベリアイトもストルバイトもヒトの結石として晶出することがある。大村ら(1959)によればヒトだけでなく、牛などの大型哺乳類からの検出例も知られている。大村ら(1959)が報告した牛の結石の偏光顕微鏡画像によれば同心円状の構造が認められ、今回、分析した塊状のものと類似している。また、Schiffman (1998) が報告したストルバイトを主成分とするシマウマの結石も同心円状を呈している。

以上のことから、この小石のような塊はヒトを含めた動物の結石が何らかの理由で患者によって服用され、吐しゃ物として吐き出された可能性がある。ただし、この資料の

成分は不均質であると考えられるが十分な検査が実施できなかったことから、結石であることを証明するにはさらに詳細な分析が必要である。

**謝辞:**本研究では貴重な資料を分析させていただきました。東京都立江戸東京博物館に感謝いたします。

## 引用文献

- Gibson, R., 1974, Descriptive human pathological mineralogy. *American Mineralogist*, vol. 59, 1177-1182.
- Karkanis, P., Rigaud, J.-P., Simek, J.F., Albert, R. M. and Weiner, S., 2002, Ash bones and guano: a study of the minerals and phytoliths in the sediments of Grotte XVI, Dordogne, France. *Journal of Archaeological Science*, vol. 29, 721-732. Doi:10.1006/jasc.2001.0742
- Karkanis, P. and Goldberg, P., 2010, Phosphatic Features. in *Stoops, G. Marcelino, V. and Mees, F. eds. Interpretation of Micromorphological Features of Soils and Regoliths*, Elsevier, 520-541, DOI: 10.1016/B978-0-444-53156-8.00023-4.
- 大村順一・為政邦輔・田坂純雄, 1959, 動物における尿石の自然発生と成分に関する知見. 泌尿器科紀要, 5 巻, 1073-1078.
- Schiffman, P., 1998, Mineralogical investigation of an enterolith from a Grant's zebra. *Environmental Geochemistry and Health*, vol. 20, 103-112.
- 白毛宏和, 2005, MAP 法によるリン回収資源化システム. 環境バイオテクノロジー学会誌, 4 巻, 109-115.
- Whitaker, A., 1968, The decomposition of struvite. *Mineralogical Magazine*, vol. 36, 820-824; DOI: 10.1180/minmag.1968.036.282.09.