原 著

歯石中のフッ素濃度分布*

Distribution of Fluoride in Human Dental Calculus

奥 村 秀 則**

Hidenori OKUMURA**

Received January 23, 1992; accepted June 1, 1992

Abstract: A knowledge of fluoride uptake and distribution in tooth deposits and underlying tooth surfaces could provide useful information about availability and action of fluoride in the oral environment and oral fluids. Fluoride concentration and distribution were therefore measured in supra- and subgingival calculus and at the underlying enamel or cementum surfaces using a mechanical sampling technique and a fluoride electrode (Weatherell et al., 1985).

In this study, twenty extracted teeth with supragingival calculus and twenty teeth with subgingival calculus removed from subjects aged 44 to 67 years old were used. Phosphorus distributions were also determined using a x-ray microanalyser.

The results were as follows;

- 1) Fluoride concentrations were highest at the surface of dental calculus. There was a lower level plateau for the interior, which rose again as the tooth surface was approached.
- 2) Supragingival calculus tended to show a smoother profile compared with that of subgingival calculus.

索引用語: フッ素, 歯石, マイクロサンプリング

Key words: Fluoride, Dental calculus, Micro-sampling

緒 言

歯の沈着物である歯石のフッ素濃度分布を測定することは、歯石の形成のメカニズムばかりでなく、歯垢はじめ歯をとりまく口腔環境と歯との関係を知る上で重要である。これまで歯石のフッ素濃度についてはいくつか報告されている (Jenkins & Speirs 1954¹⁾, Speirs 1959²⁾, Gedalia et al. 1963³⁾, Yardeni et al. 1963⁴⁾, Mühle-

mann et al. 1964⁵⁾, Grøn et al. 1967⁶⁾)。しかし、これらは全て歯石に含まれる全体量、すなわち "Whole sample" のもので、濃度分布について測定されたものではない。近年 Weatherell et al. (1985)⁷⁾ によって開発された abrasive micro-sampling 法を用いて、Nakagaki et al. (1985)⁸⁾, 村上 (1986)^{9), 10)}, 小山 (1986)¹¹⁾, 河合 (1987)¹²⁾, 伊豆 (1990)¹³⁾, Niibu et al. (1991)¹⁴⁾ などの一連の研究が行われ、ヒトの歯のエナメ

* 本研究の要旨は、38th ORCA Annual Congress (1991. 7. 13, Corfu (Greece)) および第40回日本口腔衛生学会総会 (1991. 9. 23, 東京) において発表した。

** 愛知学院大学歯学部口腔衛生学講座 (主任・指導: 中垣晴男教授)

** *Department of Preventive Dentistry and Dental Public Health, School of Dentistry, Aichi-Gakuin University*
(Director: Prof. Haruo NAKAGAKI)

ル質、象牙質、セメント質におけるフッ素濃度の分布について、詳細な情報が報告されている。このようにフッ素濃度分布を測定すると全体量で測定されたものちがって、詳細な情報を得ることができるので、歯石のフッ素濃度分布についても興味もたれる。

そこで今回著者はその abrasive micro-sampling 法を用いて、歯肉縁上歯石および歯肉縁下歯石について、歯石表面より歯の表層にかけてフッ素濃度分布の測定を行ったので報告する。

材料および方法

1. 対象歯石試料

測定に用いた歯石は、44歳から67歳（平均55.8歳）の男女各々20名から得られ、歯石の沈着した抜去歯、計40歯である。その内訳は、歯肉縁上歯石20（男10名、女10名）および歯肉縁下歯石20（男10名、女10名）である。

2. 試料の作成

歯石をシアノアクリレート系接着剤（アロンアルファ、東亜合成化学社製）にて固定した後、硬組織切断機（マルトー・スライサー MC-5001、マルトー社製）を用いて、厚さ約600 μm の切片を作成し、これを砥石で研磨して約400 μm の厚さにした。この切片を実体顕微鏡（SMZ-10、日本光学社製）で観察して、歯石の厚さが均等な部分を選び、外科用メスを用いて幅約800 μm の印を付けた後、スライドガラス上に両面テープで接着した。メスで印を付けた部位を、薄いダイヤモンドディスク（86XXSI、Horico 社製）を用いて切断し、断面800 $\times$ 400 μm の歯と一体の歯石の試料を作成した。こうして作成した試料を、実体顕微鏡下で、歯石と歯の境界面が真鍮の金属棒（以下ロッドと記す）の長軸と垂直になるように調整し、歯の部分にシアノアクリレート系接着剤で接着し、硬化後さらにエポキシ系接着剤（クイック5、コニシ社製）にて固定した。

3. 試料分画の採取

作成した試料からの連続試料分画を得るために、Weatherellらの開発した abrasive micro-sampling 法（1985）⁷⁾を用いた。すなわち、試料を固定したロッドを Mikrokator (C. E. Johanson 社製、Sweden) のスリーブに装着した後、15 μm grade のシリコンカーバイド製のラッピングフィルム (Imperial Lapping Film, 3M 社製) のストリップスを用いて、歯石表面より歯の表層に至る15 μm ずつの各試料分画を研削採取した。各試料分画を採取した後、試料を実体顕微鏡下で観察し、試料分画の位置を確認し、特に歯石と歯の境界面の位置を明

確にできるように注意をはらった。

4. 試料分画の回収

ストリップス上の粉末状の試料分画の回収は、Weatherell et al. (1973)¹⁵⁾の方法に準じて行った。すなわち、1M HClO₄ 3 μl をマイクロピペットでストリップス上に滴下して、プラスチック棒で試料分画を撈拌した後、容量0.1mlのポリエチレンカプセル (TAAB Laboratories, Reading, England) 内に吸引した。同様に、そのストリップスを面に1M 酢酸ナトリウム緩衝液 4 μl を滴下して吸引した。この操作は連続して3回おこなひ、サンプル溶液の全量を約15 μl とした。このカプセルを、遠心分離機にかけ (2,000rpm, 5分)、サンプル溶液をカプセル底に収集した。

5. リン、フッ素の定量と歯石、歯のフッ素濃度の算出

リンの定量は、Chen et al. (1956)¹⁶⁾の比色法を応用した。回収したサンプル溶液から4 μl を用いて、デジタルビーム分光光度計 (UV-150-02形、島津製作所社製) にて、波長 826 μm でサンプル溶液のリン濃度を測定した。

フッ素の定量には、Hallsworth et al. (1976)¹⁷⁾の方法に従って、フッ素イオン電極 (94-09, Orion Research, MA, U. S. A.), 比較電極 (90-01, Orion Research, MA, U. S. A.) 及びイオンメーター (901, Orion Research, MA, U. S. A.) を使用した。回収したサンプル溶液からリンの定量のために用いた4 μl を除いた残りの溶液を3分割し、測定を行った。測定値は毎回60秒後に記録し、最終測定値 (3回目) を採用した。試料分画中のフッ素濃度は、Lazzari (1968)¹⁸⁾の報告によるリン濃度 (エナメル質17.4%, セメント質12.2%, 歯石11.6%) により、リンに対するフッ素の相対的濃度 (F/P 比) からフッ素濃度 (ppm) の算出を行った。算出されたフッ素濃度は、縦軸にフッ素濃度、横軸に表層からの深さ (μm) をとり、フッ素濃度分布曲線として表現した。

6. 総フッ素量、平均フッ素濃度、最高フッ素濃度、フッ素濃度の変異係数

Nakagaki et al. (1985)⁹⁾の表現法に準じて、総フッ素量 (フッ素濃度分布曲線下の領域を面積で表したものの)、平均フッ素濃度 (総フッ素量を歯石の厚さで割ったもの)、最高フッ素濃度 (測定値中の最高フッ素濃度値) およびフッ素濃度の変異係数を用い、その各々について、二元配置分散分析を行った。

7. エックス線マイクロアナライザー (XMA) によるリン及びカルシウム濃度の分析

Fig. 1 A typical fluoride profile of supragingival calculus (Male, 53Y)

硬組織切断機で、化学分析のために必要な試料を得た後、元素分析用に保存しておいた隣接する試料を用いて分析を行った部位に相当する歯石及び歯のリン及びカルシウムの濃度分布を測定した。洗浄後乾燥させた試料を一液性可視光硬化包埋樹脂（アクリル・ワン，Type 1320，マルトー社製）に包埋し、カーボランダムペーパー及びアルミナ（アルミナ懸吊液C：1 μm ，A：0.3 μm ）を用いて回転砥石上で表面を研磨し、超音波洗浄後、真空蒸着装置（JEE-4X，日本電子社製）にてカーボン蒸着を行った。

波長分散型X線マイクロアナライザー（JCMA-733，日本電子社製，以下 XMA と記す）を使用して、加速電圧15kV，分光結晶 PET，照射電流 2×10^{-8} A で歯石表面から歯の表層に向かって、化学分析に用いた部分に相当する部分を選んで、リン及びカルシウムについての線分析を行った。

結 果

1. 歯石中のフッ素濃度分布パターン

一般的に、歯肉縁上歯石でも、歯肉縁下歯石でも、歯石表層で最もフッ素濃度が高く、中間部にはより低い平坦な部分があり、最内部でエナメル質やセメント質に近づくとき再び上昇するというフッ素濃度分布を示した。

今回の実験に用いた40サンプルでの分析の結果得られ

たフッ素濃度分布パターンは大きく二つのタイプに分類された。一つのタイプは、歯石表層部で高く、中間部で低く平坦で、最内部で再び上昇するという典型的な分布パターンを比較的なだらかな分布曲線で示すもの（Fig. 1）である。もう一つのタイプは、歯石表層下で比較的上下動の大きなフッ素濃度分布パターンを示すもの（Fig. 2）である（以下、前者を Type A，後者を Type B と記す）。40サンプル中の各タイプの出現頻度は、Type A は57.5%（23例）で、そのうち歯肉縁上歯石が15例（Fig. 3）で、歯肉縁下歯石が8例（Fig. 5）であった。一方、Type B は43.5%（17例）で、そのうち歯肉縁上歯石が5例（Fig. 4）で、歯肉縁下歯石が12例（Fig. 6）であった。この結果、Type A と Type B の出現に、歯肉縁上歯石と歯肉縁下歯石の間に有意差（ $p < 0.05$ ）を認めた。したがって、Type A は歯肉縁上歯石に、Type B は歯肉縁下歯石において、しばしば出現する分布パターンであった。

2. 歯石フッ素濃度の歯肉縁上歯石と歯肉縁下歯石の差および性差

総フッ素量，平均フッ素濃度，最高フッ素濃度およびフッ素濃度の変異係数（Table 1）について，男女差および歯肉縁上歯石と歯肉縁下歯石の差について，二元配置分散分析を行った。それらの結果は，Table 2 に総フッ素量，Table 3 に平均フッ素濃度，Table 4 に最高フッ素濃度，およびフッ素濃度の変異係数については Table 5 に示す。歯肉縁上歯石と歯肉縁下歯石の差では，総フッ素量，平均フッ素濃度および最高フッ素濃度については有意の差は見られなかったが，フッ素濃度の変異係数については有意の差を認めた（ $p < 0.01$ ，寄与率17.98%）。男女差については有意の差は見られなかった。

3. XMA によるリン及びカルシウム濃度の分析

XMA による測定の結果，歯石中のリン及びカルシウムの濃度は，すべての試料においてほぼ同じような分布パターンを示した。すなわち，（1）リン及びカルシウム

Fig. 2 A typical fluoride profile of subgingival calculus (Male, 56 Y)

Fig. 3 Type A: Smooth profile of fluoride distribution patterns in supragingival calculus

Fig. 4 Type B: Rough profile of fluoride distribution patterns in supragingival calculus

Fig. 5 Type A: Smooth profile of fluoride distribution patterns in subgingival calculus

Fig. 6 Type B: Rough profile of fluoride distribution patterns in subgingival calculus

Table 1 Values for the total, average, maximum and coefficient of variation of fluoride concentrations of dental calculus

	n	age	Total F (ppm)	Average F (ppm)	Maximum F (ppm)	CV (%)
Male supra	10	57.1±1.7	4961.07±1126.40	282.40±55.18	890.34±240.28	75.63±60.24
sub	10	55.4±2.4	5095.17±1038.67	271.06±49.75	617.71± 57.33	56.02± 9.50
Female supra	10	60.2±1.4	3512.79± 555.42	264.28±49.74	717.18± 99.55	76.38± 6.3 ₂
sub	10	55.9±1.3	6366.18±1636.02	381.63±105.21	721.14±164.36	46.77± 5.15

(mean±S.E.)

Table 2 Analysis of variance table for data of total fluoride values

Source of variation	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean square	F	P	Contribution (per cent)
A	22.313	1	22.313	1.674	0.204	1.72
B	0.079	1	0.079	0.006	0.939	—
A×B	18.484	1	18.484	1.386	0.247	0.99
e	479.941	36	13.332			
T	520.817	39				

A=between sex ; B=between supra- or sub-gingival calculus.

の濃度は歯石の表層から内層に向かって、ほぼ一定であった。(2) カルシウム濃度は歯石によって異なった値を示すのに対し、リン濃度は全ての歯石においてほぼ一定の値を示した。

Fig. 7 は、その一例を示したものである。縦軸は重量パーセント (WT %), 横軸は 歯石表層からの距離 (μm) である。

考 察

1. 本研究に用いた歯石試料

今回の分析にあたって、歯肉縁上歯石と歯肉縁下歯石の区別は、硬組織切断機で切断した試料の歯石の切断面を、実体顕微鏡にて観察したうえで歯石の色調により判断した。すなわち、白色ないし淡黄色のものを歯肉縁上

Table 3 Analysis of variance table for data of average fluoride concentration

Source of variation	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean square	F	p	Contribution (per cent)
A	2.137	1	2.137	0.448	0.507	—
B	2.810	1	2.810	0.589	0.448	—
A × B	4.140	1	4.140	0.869	0.358	—
e	171.581	36	4.766			
T	180.668	39				

A=between sex ; B=between supra- or sub-gingival calculus.

Table 4 Analysis of variance table for data of maximum fluoride concentration

Source of variation	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean square	F	p	Contribution (per cent)
A	1.216	1	1.216	0.050	0.825	—
B	18.045	1	18.045	0.737	0.396	—
A × B	19.124	1	19.124	0.781	0.383	—
e	881.512	36	24.486			
T	919.897	39				

A=between sex ; B=between supra- or sub-gingival calculus.

Table 5 Analysis of variance table for coefficient of variation of fluoride concentration

Source of variation	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean square	F	p	Contribution (per cent)
A	1.810	1	1.810	0.277	0.602	—
B	60.550	1	60.550	9.253	0.004	17.98
A × B	2.494	1	2.494	0.381	0.541	—
e	235.576	36	6.544			
T	300.430	39				

A=between sex ; B=between supra- or sub-gingival calculus.

歯石、暗褐色ないし暗緑色のものを 歯肉縁下歯石 とした。なお、色調から歯肉縁上歯石と歯肉縁下歯石の判別の困難な試料や、歯肉縁下歯石の上に歯肉縁上歯石の沈着している様な試料については、今回の分析からは除外した。また、飲料水中のフッ素濃度が高い地区の住人に沈着した歯石中のフッ素濃度は、低フッ素地区の住人の歯石中のフッ素濃度よりも高いこと (Speirs 1959²⁾, Dawes et al. 1964¹⁹⁾), またフッ素含有歯磨剤の使用により、歯石中のフッ素濃度が高まること (Mühlemann 1964³⁾, Kinoshita et al. 1965²⁰⁾) が報告されているが、今回の対象者が高濃度のフッ化物含有の天然飲用地域に居住していたかどうか、フッ化物含有の歯磨剤を使用していたかどうかは不明である。

2. 歯石中のリン濃度分布

Fig. 7 Phosphorus profile in dental calculus by x-ray microanalysis

今回用いた abrasive micro-sampling 法では、リンの組織内での分布が一定であると仮定している。もしリン量が組織によって、組織内の部位によって違うとすると、それをもとに算出しているフッ素濃度が影響を受ける。これまでも、エナメル質のリン濃度分布 (Robinson et al. 1971²¹), 須賀ら 1973²²), 象牙質のリン濃度分布 (Frost et al. 1977²³), 杉本 1981²⁴), 及びセメント質のリン濃度分布 (Selving & Selving 1962²⁵), Nakata et al. 1972²⁶), Hals & Selving 1977²⁷), Todal & Hals 1985²⁸), Nakagaki et al. 1988²⁹) については、表層より内層まで、ほぼ一定であることが知られている。しかし、歯石については、歯石組織内のリン濃度分布について十分に知られていない。今回、歯石中のリン濃度は、歯肉縁上歯石でも、歯肉縁下歯石でも全ての歯石試料において、また歯石表層から内層までほぼ一様であったためリン濃度をもとにフッ素濃度を算出した。

3. 歯肉縁上歯石中のフッ素濃度分布パターン

Weatherell et al. (1985)⁷) によって開発された abrasive micro-sampling 法を用いた、Nakagaki et al. (1985)⁹), 村上 (1986)^{9), 10)}, 小山 (1986)¹¹⁾, 河合 (1987)¹²⁾, 伊豆 (1990)¹³⁾, Niibu et al. (1991)¹⁴⁾ などの一連の研究が行われ、ヒトの歯のエナメル質、象牙質、セメント質におけるフッ素濃度の分布について、詳細に研究され、報告されている。その結果、組織の形成速度と、その組織中のフッ素濃度との関係が明らかになってきている。つまり、Nakagaki et al. (1985)⁹), 1987³⁰⁾, 1988²⁹⁾) が考察を行っているように、形成速度の遅い組織は、ゆっくり形成されることによって相対的にフッ素の取り込まれる時間が長くなり、形成速度の速い組織よりもフッ素濃度が高くなると考えられる。伊豆 (1990)¹³⁾ は、セメント質中でもゆっくり形成される部分である成長線 (incremental line) でフッ素濃度が高い傾向にあることを報告している。このことは組織の形成速度と、フッ素濃度との関係を裏付けていると考えられる。

今回の分析の結果、一般的に歯石表層でフッ素濃度が高く、中間部にはより低い平坦な部分があり、エナメル質やセメント質に近づくとき再び上昇するというフッ素濃度分布パターンを示すものが多かった。特に、歯肉縁上歯石において、こうした典型的な分布をなだらかな曲線で示す Type A (Fig. 1, 3) が多く出現した。このことは組織の形成速度と、その組織中のフッ素濃度との関係に照らして考えると、歯垢が石灰化するときに、まず歯垢の中間部分が早く石灰化し、表層部および歯面に近い内部はゆっくりと石灰化しながら歯石形成されるものと

考えられる。

また、こうしたフッ素の取り込みの供給源については、歯肉縁上歯石は下顎前歯部と上顎大臼歯部という唾液腺開口部付近に多く沈着するということから、無機質イオンの主な供給源は唾液であると考えられる。したがって、フッ素についても唾液は主な供給源であると考えられるが、その他にも飲料水や歯磨剤などからのフッ素の取り込みも行われ、これらが歯石表層におけるフッ素の高濃度を反映しているものと考えられる。

一方、歯石内部における歯面付近でのフッ素濃度の上昇については、(1) 歯石の付着しているエナメル質またはセメント質からのフッ素の取り込み、(2) 歯面上の遊離フッ素 (free fluoride) の存在などが考えられる。Kinoshita et al. (1965)²⁰) は、下顎中切歯の一方にホイル (Mylar foil) を装着し、その上に沈着した歯石と、もう一方のホイルを装着していないエナメル質上に沈着した歯石中のフッ素濃度を測定した結果、エナメル質上の歯石の方がフッ素濃度が20-50% 高かったことから、この分のフッ素はエナメル質表面からの取り込みを反映しているものと報告している。今回の分析で歯石の内層で歯表面が近づくときフッ素濃度の上昇が見られたことは、この研究結果を裏付けるものと考えられる。

4. 歯肉縁下歯石中のフッ素濃度分布パターン

一方、歯肉縁下歯石においては、歯石表層下で比較的上下動の大きなフッ素濃度分布パターンを示す Type B (Fig. 2, 6) が歯肉縁上歯石に比べて多く見られた ($p < 0.01$)。これは歯肉縁下歯石と歯肉縁上歯石の形成される環境の違いを反映していると考えられる。Waerhaug (1955)³¹⁾ は、歯肉縁下歯石についての色素を用いた実験で、歯肉縁下にまで色素が浸透しなかったという結果から、歯肉縁下歯石の無機塩は、血液 (歯肉浸出液) 由来であろうと結論づけている。こうした無機イオンの供給源の違いに加えて、歯周ポケット内は pH や細菌などの環境が歯肉縁上とは異なり、そのため歯石の形成速度や形成機序も歯肉縁上歯石とは異なり、その差異がこうした分布パターンの違いとして現れているものと考えられる。

5. 歯石フッ素濃度の歯肉縁上歯石と歯肉縁下歯石の差および性差

分散分析の結果、歯肉縁上歯石と歯肉縁下歯石の差の総フッ素量、平均フッ素濃度および最高フッ素濃度には、有意の差を認めなかった (Table 2, 3, 4)。このことは、今回の分析に用いた抜去歯は、抜去された時の患者の年齢については分かっているものの、それ以前のスクリーニング経験の有無またその時期などについては不明な

ため、その歯石が歯に沈着してからの時間的な長さ、いわば「歯石の年齢」が不明である。そのために有意の差が見られなかったものと思われる。今後は、こうした「歯石の年齢」や使用していた歯磨剤の種類（フッ素含有の有無）について、あらかじめ情報のある歯石についての分析が必要である。

一方、歯肉縁上歯石と歯肉縁下歯石の差のフッ素濃度の変異係数については、有意の差を認めた (Table 5)。歯肉縁下歯石では、全体的に上下動が大きく、中間部で特に低くないものが多かったという分布パターンの違いを反映しているものと思われる。

また、男女の差は特に見られなかった。

結 論

歯肉縁上歯石20、歯肉縁下歯石20（平均55.8歳）合計40の歯石とその下の歯のフッ素濃度分布の測定を行った。方法は、abrasive micro-sampling 法を用いて、歯石表層より歯の表層までの分画試料よりフッ素濃度分布測定を行った。その結果、次のような結論を得た。

1. 歯肉縁上歯石においては、歯石表層でフッ素濃度が高く、中間部には低い平坦な部分があり、内部でエナメル質やセメント質に近づくと再び上昇するというフッ素濃度分布を示すものが多かった。

2. 歯肉縁下歯石は、歯石表層下で比較的上下変動の大きなフッ素濃度分布を示すものが多く見られた。

3. 歯肉縁上歯石と歯肉縁下歯石の間で総フッ素量、平均フッ素濃度、最高フッ素濃度には、有意の差を認めなかった。また性差も認められなかった。

4. フッ素濃度の変異係数については、歯肉縁上歯石の方が歯肉縁下歯石とくらべて有意に大きかった。

謝 辞

稿を終えるにあたり、終始懇切な御指導および御校閲を賜りました、中垣晴男教授に深甚な謝意を表します。さらに御校閲をいただきました本学生化学講座、早川太郎教授および歯科保存学第三講座、野口俊英教授に心より感謝の意を表します。

本研究に御助言いただきました名鉄病院歯科、伊藤振本部長、Leeds 大学 John A. Weatherell 教授またご協力いただきました口腔衛生学講座各位に感謝申し上げます。

文 献

- 1) Jenkins, G. N. and Speirs, R. L.: Some observations on the fluoride concentration

of dental tissues, J. dent. Res., **33**; 734, 1954.

- 2) Speirs, R. L.: The nature of surface enamel, Br. dent. J., **107**; 209-217, 1959.
- 3) Gedalia, I., Yardeni, J. and Gershon, I.: Dental caries rate and fluoride content of dental calculus and saliva, J. Am. Dent. Assoc., **66**; 525-528, 1963.
- 4) Yardeni, J., Gedalia, I. and Kohn, M.: Fluoride concentration of dental calculus, surface enamel and cementum, Archs oral Biol., **8**; 697-701, 1963.
- 5) Mühlemann, H. R., Schait, A. and Schroeder, H. E.: Salivary origin of fluorine in calcified dental plaque, Helv. Odont. Acta, **8**; 128-129, 1964.
- 6) Grøn, P., van Campen, G. J. and Lindstrom, I.: Human dental calculus Inorganic chemical and crystallographic composition, Archs oral Biol., **12**; 829-837, 1967.
- 7) Weatherell, J. A., Robinson, C., Strong, M. and Nakagaki, H.: Micro-sampling by abrasion, Caries Res., **19**; 97-102, 1985.
- 8) Nakagaki, H., Weatherell, J. A., Strong, M. and Robinson, C.: Distribution of fluoride in human cementum, Archs oral Biol., **30**; 101-104, 1958.
- 9) 村上多恵子: ヒトセメント質のフッ素濃度分布, 第1編同一個体27歯についての検討, 口腔衛生会誌, **36**; 252-263, 1986.
- 10) 村上多恵子: ヒトセメント質のフッ素濃度分布, 第2編5個体についての検討, 口腔衛生会誌, **36**; 264-275, 1986.
- 11) 小山芳和: エナメル質, 象牙質, セメント質におけるフッ素濃度分布, 口腔衛生会誌, **36**; 276-289, 1986.
- 12) 河合圭子: ヒト永久歯セメント質フッ素濃度分布と組織構造との関係, 口腔衛生会誌, **37**; 155-166, 1987.
- 13) 伊豆志保美: ヒト永久歯セメント質におけるフッ素濃度分布と成長線, 口腔衛生会誌, **40**; 94-103, 1990.
- 14) Niibu, I., Nakagaki, H., Kurosu, K. and Weatherell, J. A.: Distribution of fluoride across human primary enamel, Arch oral Biol., **36**; 603-610, 1991.
- 15) Weatherell, J. A., Hallsworth, A. S., Robinson, C.: The effect of tooth wear on the distribution of fluoride in the enamel surface of human teeth, Archs oral Biol., **18**; 1175-1189, 1973.
- 16) Chen, P. S., Toribara, T. Y. and Warner, H.: Microdetermination of phosphorus, Analyt. Chem., **28**; 1756-1758, 1956.
- 17) Hallsworth, A. S., Weatherell, J. A. and

- Deutsch, D.: Determination of subnanogram amounts of fluoride with the fluoride electrode. *Analyt. Chem.*, **48**; 1660-1664, 1976.
- 18) Lazzari, E. P.: Chemical composition of teeth. In *Dental biochemistry* (Edited by Lazzari, E. P.), Lea & Febiger, Philadelphia, 1968. p. 1-8
- 19) Dawes, C., Jenkins, G. N., Hardwick, J. L. and Leach, S. A.: The relation between the fluoride concentrations in the dental plaque and in drinking water, *Brit. J.*, **119**; 164, 1965.
- 20) Kinoshita, S., Schait, A., Schroeder, H. R. and Mühlemann, H. R.: Origin of fluoride in early dental calculus, *Helv. Odont. Acta*, **9**; 141-147, 1965
- 21) Robinson, C. Weatherell, J. A. and Halls-worth, A. S.: Variation in composition of dental enamel within ground tooth sections, *Caries Res.*, **5**; 44-57, 1971.
- 22) 須賀昭一: 歯の研究—構造と組成, 医歯薬出版, 東京, 1973, 797頁
- 23) Frostell, G., Larsson, S. J., Lodding, A., Odelius, H. and Petterson, L. G.: SIMS study of element concentration in enamel and dentin, *Scand J. dent. Res.*, **85**; 18-21, 1977.
- 24) 杉本めぐみ: ヒトの象牙質のフッ素とマグネシウム分析のX線マイクロアナライザーによる観察, *歯基礎誌*, **23**; 790-808, 1981.
- 25) Selvig, K. A. and Selving, S. K.: Mineral content of human and seal cementum, *J. dent. Res.*, **41**; 624-632, 1962.
- 26) Nakata, T., M., Stepnick, R. J. and Zipkin, I.: Chemistry of human dental cementum: the effect of age and fluoride exposure on the concentration of ash, fluoride, calciumphosphorus and magnesium, *J. Periodontol.*, **43**; 115-124, 1972
- 27) Hals, E. and Selvig, K. A., Correlated electron probe microanalysis and microradiography of carious and normal dental cementum, *Caries Res.*, **11**; 62-75, 1977.
- 28) Todel, B. and Hals, E.: Electron probe and red deer cementum and root dentin, *Scand. J. dent. Res.*, **93**; 4-12, 1985
- 29) Nakagaki, H., Kawai, K., Murakami, T., Sakakibara, Y., Ohno, N., Weatherell, J. A. and Robinson, C.: Fluoride distribution and histological structure of human cementum, *Archs oral Biol.*, **33**; 256-264, 1988.
- 30) Nakagaki, H., Koyama, Y., Sakakibara, Y., Weatherell J. A. and Robinson, C.: Distribution of fluoride across human dental enamel, dentine and cementum *Arch oral Biol.*, **32**; 651-654, 1987.
- 31) Waerhaug, J.: The source of mineral salts in subgingival calculus, *J. dent. Res.*, **34**; 563-568, 1955.