原 著 論 文

金銀パラジウム合金の変色に関する臨床的研究

—口腔微生物叢, 口腔内揮発性硫化物—

高山 慈子 三浦 英司 細井 紀雄
前田 伸子* 渋谷 耕司** 石川 正夫***

A Clinical Study on Discoloration of 12 Wt% Au-Ag-Pt Alloy

—Oral Microbial Flora and Volatile Sulfur Compounds (VSC)—

Yasuko Takayama, Eiji Miura, Toshio Hosoi,
Nobuko Maeda*, Koji Shibuya** and Masao Ishikawa***

Abstract : This study was conducted to investigate the principal factors involved in the discoloration of 12 Wt% Au-Ag-Pt alloy. Luminance of cast clasps, oral conditions, the presence cariogenic microbes such as *Streptococcus mutans* and *Lactobacillus* in saliva, *Candida* on the tongue and the amount of volatile sulfur compounds (VSC: H_2S and CH_3SH) produced by the tongue coating were evaluated in 70 subjects (VSC: 45 subjects). The surfaces of cast clasps were observed using an electron probe X-ray microanalyzer and changes in the surface were evaluated in relation to the degree of discoloration.

The results were as follows :

1. The Mann-Whitney U-test revealed statistically significant differences ($p < 0.05$) between the production of CH_3SH and VSC ($\text{CH}_3\text{SH} + \text{H}_2\text{S}$) and luminance.
2. Examinations of the cross section of markedly discolored casts revealed a very rough surface. A distinct peak of S was also indicated by linear analysis.

The results demonstrated that among the many different factors such as oral conditions and oral flora, the production of CH_3SH was the most significantly related to the discoloration of 12 Wt% Au-Ag-Pt alloy. The potential for discoloration tended to be higher in subjects who had a high production of CH_3SH .

Key words : 12 Wt% Au-Ag-Pt alloy, discoloration, methyl mercaptan, oral microbial flora, electron probe X-ray microanalyzer

I. 緒 言

歯科用金属は機械的性質や鋳造性に優れているばかりで

鶴見大学歯学部歯科補綴学第一講座 (主任: 細井紀雄教授)

*鶴見大学歯学部口腔細菌学教室 (主任: 前田伸子教授)

**財団法人ライオン歯科衛生研究所

***ライオン株式会社生物化学センター

The First Department of Prosthetic Dentistry, Tsurumi University School of Dental Medicine (Chief: Prof. Toshio Hosoi)

*Department of Oral Bacteriology, Tsurumi University School of Dental Medicine (Chief: Prof. Nobuko Maeda)

**The Lion Foundation for Dental Health

***Life Science Research Center, Lion Corporation

平成 11 年 11 月 30 日受付

なく, 生物学的条件を満たし, 高い耐食性が要求される。しかし金銀パラジウム合金を用いた補綴装置は, 口腔内で変色や腐食を生じることが知られている (図 1)。金銀パラジウム合金は必ずしも金属元素が均一に分布しないために, 銀に富むマトリックスと析出物との間でミクロな腐食電池を形成するといわれ, 変色の主な原因は硫化銀の生成であると指摘されている^{1,2)}。われわれは, 口腔内でこの硫化銀の生成に関与する物質として, 口臭の原因として近年注目されている口腔内揮発性硫化物 (または揮発性硫黄化合物, volatile sulfur compounds, 以下 VSC と略す) に着目した。

口腔より発生する臭気成分について Tonzetich ら^{3,4)}は,

図 1 Cast clasp with discoloration of 12 Wt% Au-Ag-Pd alloy
金銀パラジウム合金のクラスプの変色例

図 2 Mechanism about the production of VSC
VSC 発生メカニズム

VSC 中の硫化水素, メチルメルカプタン, ジメチルサルファイドなどが主成分であることを明らかにしており, これらは口腔内の微生物が有機物 (食物残留物, 剝離上皮細胞, 白血球, 浸出液中のタンパク・脂質・糖類) を代謝する際に発生するものと考えられている (図 2). VSC のなかでも特に, 硫化水素 (H_2S) とメチルメルカプタン (CH_3SH) は, 金銀パラジウム合金の変色との関連が考えられ, さらに変色の程度が患者により異なることから, 口腔常在微生物や唾液の性状などの差が, 変色の個体差の一因をなすものと考えられる。

本研究は, 金銀パラジウム合金の変色の原因を解明することを目的とし, VSC と口腔微生物叢や唾液の性状についての調査を行うとともに, 変色の度合いを定量化し, 各段階における表面性状について電子プローブマイクロアナライザーを用いて観察し, 検討を加えたものである。

II. 研究方法

1. 被験者

被験者は鶴見大学歯学部附属病院補綴科の来院患者で, 当科で金銀パラジウム合金による鑄造鉤を用いた部分床義

表 1 Items of investigation
診査項目

氏名, 年齢, 性別, 全身状態および特記事項, 常用薬	
口腔内所見	欠損, 残存歯 (修復物, 使用金属, 装着日) 歯周疾患の有無
義歯について	装着期間 義歯材料 (レジン床・コバルトクロム床) 人工歯の種類 (レジン歯・金属歯) 義歯の設計, 支台装置の種類, 使用金属
義歯清掃状態	清掃状態 (良好・不良), 清掃法 義歯洗浄剤の使用の有無 (商品名)
変色について	輝度の測定, 測定部位, 鑄造鉤の種類 肉眼による判定 (高度の変色・中程度の変色・変色なし)

歯を製作し, 装着している 46~85 歳までの 70 名 (男性 15 名, 女性 55 名) である。平均年齢は 62.6 ± 8.7 歳 (男性 61.0 ± 8.0 歳, 女性 63.1 ± 9.0 歳) で, 40 歳台が 6 名 (8.6%), 50 歳台が 21 名 (30.0%), 60 歳台が最も多く 28 名 (40.0%), 70 歳以上は 15 名 (21.4%) であった。患者は午前 9 時 30 分~11 時 30 分, 午後 13 時 30 分~15 時の間に来院し, 補綴治療の前に口腔内診査および問診, 輝度の測定, 各試料の採取を行った。被験者には, 特に飲食や清掃に関しての規定は行わなかった。

また金銀パラジウム合金の比較対象群として, コバルトクロム合金による金属床義歯装着者 10 名についても同様の調査を行った (男性 7 名, 女性 3 名, 平均年齢 65.2 ± 6.8 歳)。

2. 口腔内診査および問診

診査項目を表 1 に示す。氏名, 年齢, 性別, 残存歯の状態, 義歯の設計等のほかに, 全身状態や常用薬, 義歯の清掃等に関する問診を行った。

対象とする鑄造鉤の支台歯は「天然歯」, 「鑄造冠」, 「その他」の 3 種類に分類し, 「鑄造冠」には金銀パラジウム合金や金合金の鑄造冠, 鉤腕に関係するインレーやアンレーを含めた。仮封冠等は「その他」とした。対合歯は「天然歯」, 「レジン歯」, 「金属」, 「その他」の 4 種類に分類し, 「金属」には各種鑄造冠や金属歯などを, 欠損により対合歯がない場合などを「その他」とした。

3. 変色および輝度の測定

被験者に装着されている部分床義歯は当科にて製作されたもので, 金銀パラジウム合金による鑄造鉤は, すべてキャストウェル金 12% M.C. (ジーシー) が用いられており, その組成は Au 12.0%, Pd 20.0%, Ag 46.0%, Cu 20.0%, その他 2.0% である。各被験者において, 肉眼的に最も変色の大きい鑄造鉤 (鉤の外表面) を評価対象とした。評価は肉眼的な変色の有無 (高度の変色, 中程度の変色, 変色なし) と輝度の測定から行った。輝度の測定には

図 3 Luminance meter
輝度計

輝度計 (LS-110, MINOLTA) を用い、できる限り測定領域外の光源の影響を防ぎ、同一条件にて測定が可能なように、輝度計にはリング型蛍光灯を取り付けた (図 3)。最小測定径 (直径) は、クローズアップレンズにより 1.1 mm である。測定領域が光軸と垂直になるよう輝度計を設置し、鉤腕の約 1/2 付近を 5 回測定し、その平均値を輝度とした。また定期的にリング型蛍光灯の輝度を測定した。

4. 試料の採取

患者の口腔内環境を知るために、比較的容易に行うことのできるカリエスリスク検査 (サリバテスト) を応用した⁶⁾。また同時に VSC の測定を行った (図 4)。

1) 唾液量

唾液採取用チューブ (Salivette, SARSTEDT) を用い、口腔内で 3 分間チューブ内のロール綿を咀嚼させ、唾液を採取した。採取後の重量から採取前の重量を差し引いた値を唾液量とした。測定後これを 3,000 rpm, 15 分間遠心分離器にかけ、唾液のみを抽出し、唾液緩衝能の判定、*Lactobacillus* および *Streptococcus mutans* グループの培養を行った。

2) 唾液緩衝能

唾液 10 μ l を唾液緩衝能評価キット (Dentobuff Strip, Orion) に滴下し、3 分間変色を観察し緩衝能を評価した。滴下後の色が黄、緑-黄、緑、青-緑、青に変化したのに対応し、それぞれ緩衝能を Low, m-Low (Medium-Low), Medium, m-High (Medium-High), High と判定した。

3) *Lactobacillus*

Lactobacillus 選択培地 (Dentocult LB, Orion) を用い、唾液 40 μ l を板状の寒天培地の両面に均一に流し、37°C, 48 時間培養後コロニー数を数えた。

4) *Streptococcus mutans* グループ

Streptococcus mutans グループ選択培地 (Dentocult SM, Orion) の培地中に添付されたバシトラシン錠を挿

図 4 Salivary test procedure and the method of VSC produced by the tongue coating
試料の採取の手順

入し、15 分後にテストストリップに唾液 20 μ l を流し、37°C, 48 時間培養後、添付の判定基準に従って class 0~3 の 4 段階に評価した。Class 0 から 3 になるにつれて検出される菌数は多くなる。

5) 舌表面および義歯床基底面の *Candida* 属の検索

滅菌綿棒を回転させながら被験者の舌背を約 10 秒間擦過し、*Candida* 属選択培地 (Dentocult CA, Orion) の両面に均一に塗布し、37°C, 48 時間培養後コロニー数を数えた。義歯床基底面についても同様に試料を採取、培養後コロニー数を数えた。

6) CH_3SH および H_2S 産生量

70 名の被験者のうち 45 名からは舌苔を採取し、舌苔中の細菌の CH_3SH および H_2S 産生量をガスクロマトグラフ法により測定した。45 名中男性は 9 名 (平均年齢 58.7 ± 7.8 歳)、女性は 36 名 (平均年齢 62.1 ± 7.9 歳) である。コバルトクロム床義歯装着者については 10 名中 6 名について測定を行った。

滅菌ミクロスパーテルにより、舌奥の舌苔を一掻き舌正中溝の左右一方より採取した。これを直ちに 0.05% L-メチオニン含有 THB 培地 pH 7.1 (Todd Hewitt Broth, DIFCO) 2.5 ml を含む容量 15 ml の滅菌遠心チューブに懸濁し、密栓後 4°C 冷暗下で生物科学センター (LION) に輸送した。約 48 時間後、舌苔サンプルを混合ガス ($\text{N}_2 : \text{CO}_2 : \text{H}_2 = 8 : 1 : 1$) で置換し、37°C, 24 時間嫌気培養した。培養後、ミキサーで 10 秒間攪拌し、チューブ内の気相 0.5 ml をガスクロマトグラフ GC-9 A (島津製作所) の炎光光度検出器 (Flame Photometric Detector) に注入し、産生された CH_3SH および H_2S 量を求めた。

5. EPMA による分析

被験者のなかから、「高度の変色」、「中等度の変色」、

表 2 Methods of EPMA analysis
分析方法

1. 使用機械	電子プローブマイクロアナライザー JXA-8900 R (日本電子)
2. SE, COMPO 像の観察	×200, ×400, ×600
3. 定性分析	波長分散形 X 線分光器 (WDS) 加速電圧 20 kV, Probe Current 1.5×10^{-8} A 倍率 2,000 倍
4. 面分析	波長分散形 X 線分光器 (WDS) エネルギー分散形 X 線分光器 (EDS) 加速電圧 20 kV, Probe Current 1.5×10^{-8} A 倍率 2,000 倍 (樹脂包埋断面試料, 領域 $50 \times 50 \mu\text{m}$)

「変色なし」と判定された鑄造鉤について、電子プローブマイクロアナライザー (JXA-8900 R, 日本電子, 以下 EPMA と略す) を用いて各分析を行った (表 2)。

定性分析は、変色の各段階について 3 個ずつ行った。鑄造鉤は義歯から撤去後、可能な限りレジン除去し、超音波洗浄器にて蒸留水を用いて 3 分間ずつ 2 回洗浄を行った後、カーボン蒸着を行った。分析は、1 つの試料につき 3 カ所ずつとした。測定には波長分散形 X 線分光器 (Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer, 以下 WDS と略す) を用い、各元素の $K\alpha$ 波長を検出した。

次に、変色の各段階における鑄造鉤の断面の分析を行うため、各 2 個を樹脂包埋し、断面試料を製作した。包埋には冷間埋込み樹脂テクノビット (4004, 日本電子データム) を用い、試料包埋後、精密低速切断機 (アイソメット, BUEHLER) を用いて、約 $600 \mu\text{m}$ の厚さに切断し、3 枚の試料を得た。その後耐水研磨紙 #600, 800, 1000 を用いて順次研磨を行い、3 M インペリアルラッピングフィルム 9, 3, $1 \mu\text{m}$ に仕上げた。カーボン蒸着後、定性分析の結果に従い倍率 2,000 倍にて面および線分析を行った。分析には WDS とエネルギー分散形 X 線分光器 (Energy Dispersive X-ray Spectrometer, 以下 EDS と略す) を併用した。また二次電子像 (Secondary Electron Image, 以下 SE 像と略す), 反射電子による組成像 (Composition Image from Backscattered Electrons, 以下 COMPO 像と略す) の撮影も行った。

6. 統計分析

統計分析は、ノンパラメトリック検定である Mann-Whitney の U 検定ならびに Kruskal-Wallis 検定を用いた。Kruskal-Wallis 検定では群間についての多重比較も行った。

III. 結 果

1. 口腔内診査および問診

金銀パラジウム合金による鑄造鉤を用いたレジン床義歯の装着期間は、最小 2 カ月、最大 84 カ月、平均 26.4 ± 23.9 カ月であった。装着後 1 年以内が 28 名 (40.0%) と最も多く、2 年以内のものが全体の 62.9% を占めた。

残存歯数は平均 15.7 ± 7.3 歯であった (固定性補綴装置は残存歯に含む)。評価対象となった鑄造鉤は主に大臼歯、小臼歯に設計されたエーカース鉤、一腕鉤、双子鉤、リング鉤などであった。支台歯は天然歯 38.6%, 鑄造冠 60.0%, その他 1.4% であり、鑄造冠のうち 88.1% に金銀パラジウム合金が用いられていた。また対合歯は天然歯 17.1%, レジン歯 57.1%, 金属 20.0%, その他 5.7% で、対合にも義歯が装着されている例が多かった。

義歯の清掃は、食後の歯ブラシによる清掃と、就寝時等の義歯洗浄剤の併用が一般的であった。義歯洗浄剤の使用は「毎日」あるいは「2~3 日に 1 度」、「時々」とさまざまであったが、週に 1 度は使用しているものを「使用」とした。「使用」は 62 名 (88.6%) であった。使用されている洗浄剤はポリデント (ブロックドラッグジャパン) が多かったが、詳細は不明であった。

また問診から全身疾患に罹患しており、日常的に薬剤を服用しているのは 21 名 (30.0%) であり、主な疾患は高血圧、糖尿病、心臓疾患などであった。Mann-Whitney の U 検定で、常用薬の有無と年齢 ($p < 0.01$), 義歯装着期間 ($p < 0.01$) との間に有意差が認められた。常用薬のある被験者の平均年齢は 67.0 ± 8.9 歳、ない者は 60.7 ± 8.1 歳で、高齢のほうが投薬を受けている割合が高かった。また義歯の装着期間では、投薬を受けているものは 38.3 ± 26.0 カ月、ないものは 21.2 ± 21.4 カ月であった。

2. 変色と輝度

図 5 に測定した輝度の分布を示す。輝度は $21 \sim 1,945 \text{ cd/m}^2$ の間に分布し、平均は $293.2 \pm 383.1 \text{ cd/m}^2$ であった。肉眼的な判定において「高度の変色」と認識された輝度はおおそ $20 \sim 100 \text{ cd/m}^2$, 「中等度の変色」は 500 cd/m^2 以下, 「変色なし」は 500 cd/m^2 以上であった。これらを総合的に評価し、本研究では「高度の変色」は輝度 80 cd/m^2 以下, 「中等度の変色」は $81 \sim 500 \text{ cd/m}^2$, 「変色なし」は 501 cd/m^2 以上とした (図 6)。輝度 80 cd/m^2 以下は 28 名 (40.0%), $81 \sim 500 \text{ cd/m}^2$ は 26 名 (37.1%), 501 cd/m^2 以上は 16 名 (22.9%) で、変色を有する被験者のほうが多いことが示された。

3. 被験者の唾液量、緩衝能および口腔微生物叢

被験者の唾液量は平均 $0.97 \pm 0.35 \text{ ml/3 min}$ であった。

図 5 The distribution of the luminance of cast clasps
輝度の分布

図 7 The distribution of the buffer capacity of the saliva
唾液緩衝能の分布

図 8 Relationship between saliva secretion rate and the buffer capacity
唾液量と唾液緩衝能

唾液緩衝能は、Strip に滴下後の色が青-緑、青に変化した m-High, High に class 分けされる群が 42 名 (60.0%) を占め、全体的には緩衝能の高い被験者が多かった (図 7)。唾液量が 1.00 ml/3 min 未満の群は 36 名であったが、緩衝能が Low, m-Low を示すものが比較的多く (15 名)、これに対し唾液量が 1.01 ml/3 min 以上の群では、34 名中 29 名が m-High, High を示した。図 8 に Low~High の各緩衝能における唾液量を示す。m-

図 9 The distribution of the amount of *Lactobacillus*
Lactobacillus 菌数の分布

図 10 The distribution of the amount of *Streptococcus mutans*
Streptococcus mutans グループ (class 0~3) の分布

Low では平均唾液量は 0.70 ml/3 min, m-High では 1.05 ml/3 min, High では 1.13 ml/3 min を示し、これらの間に Kruskal-Wallis 検定により有意差 ($p<0.01$) が認められた。唾液量の多い被験者のほうが緩衝能が高いことが示されたが、服用薬剤等では唾液量の明確な差は認められなかった。

う蝕原性細菌である *Lactobacillus* 菌数の分布を図 9 に、*Streptococcus mutans* グループの class 分けによる分布を図 10 に示す。*Lactobacillus* は 0~3,240 CFU/40 µl (平均 498.5 ± 759.3 CFU/40 µl) を示し、500 CFU/40 µl 以下の被験者が 51 名 (72.9%) を占めた。*Streptococcus mutans* グループは class 0~1 の比較的検出量が少ない被験者が 46 名 (65.7%)、class 2~3 が 24 名 (34.3%) であった。*Streptococcus mutans* グループが class 0 から 3 になるにつれて *Lactobacillus* 菌数も多く検出される傾向にあり、これらの間に Kruskal-Wallis 検定により有意差 ($p<0.05$) が認められた。すなわち *Streptococcus mutans*

図 11 Relationship between the amount of *Lactobacillus* and *Streptococcus mutans*
Lactobacillus 菌数と *Streptococcus mutans* グループとの関係

図 12 Effect of using denture cleanser on the amount of *Candida*
Candida 属に対する義歯洗浄剤の影響

グループが多い被験者は *Lactobacillus* 菌数も多いことが示された (図 11)。

舌表面からの *Candida* 属の分離頻度は低く、0 が 20 名、1~10 CFU が 29 名と被験者の 70% が 10 CFU 以下であり、100 CFU 以上検出されたものはわずか 3 名であった。義歯床基底面では、コロニーが全く検出されなかった被験者は 31 名、1~10 CFU は 19 名であったが、1,000 CFU 以上検出された被験者も 6 名あった。これを義歯洗浄剤の使用の有無でみると、義歯床基底面からの *Candida* 属の検出は、洗浄剤を全く使用していない 8 名では、平均 $1,333.6 \pm 976.7$ CFU、洗浄剤を使用している 62 名では平均 37.9 ± 115.8 CFU であり、Mann-Whitney の U 検定で有意差 ($p < 0.01$) が認められた (図 12)。このように義歯床基底面からの *Candida* 属の検出は、義歯洗浄剤の使用と高い相関を示した ($p < 0.01$, 相関係数 0.78)。

4. CH_3SH および H_2S 産生量

CH_3SH 、 H_2S 産生量に加えて、両者を加算したものを VSC 産生量として表した。被験者の各産生量は CH_3SH

図 13 The distribution of the production of CH_3SH , H_2S
 CH_3SH , H_2S 産生量の分布

図 14 Correlation between the production of CH_3SH and H_2S
 CH_3SH 産生量と H_2S 産生量との相関

が $0.14 \sim 268.82$ ng/ml (平均 36.53 ± 57.09 ng/ml), H_2S が $0.00 \sim 424.57$ ng/ml (平均 58.70 ± 87.62 ng/ml), VSC が $0.20 \sim 577.38$ ng/ml (平均 95.24 ± 135.82 ng/ml) であった。各被験者の CH_3SH , H_2S 産生量の分布を図 13 に示す。 CH_3SH および H_2S ともに、産生量が 50 ng/ml 以下の被験者が多く、 CH_3SH では全体の 80.0%, H_2S においても 68.9% を占めた。また CH_3SH 産生量と H_2S 産生量の間には、図 14 に示すように強い相関が認められた ($p < 0.01$, 相関係数 0.75)。

各産生量と口腔微生物叢との関係では、*Streptococcus mutans* グループが多く検出される被験者 class 2~3 のほうが各産生量は少ない傾向にあり、Mann-Whitney の U 検定で有意差 ($p < 0.05$) が認められた。*Lactobacillus* や

図 15 Relationship between the degree of discoloration and the production of CH₃SH, H₂S
変色と各産生量

図 16 Relationship between the production of CH₃SH, H₂S and luminance
各産生量と輝度

舌表面からの *Candida* 属が多く検出される被験者も、VSC 産生量は少ない傾向にあったが、有意差は認められなかった。

5. 変色との関連

被験者 70 名のうち 54 名 (77.1%) に変色を認めたが、このなかで「高度の変色」を示した鑄造鈎の黒変は顕著であった (図 6)。そこで舌苔の採取を行った 45 名を、「高度の変色」と判定した輝度 80 cd/m² 以下と「中等度あるいは変色なし」の輝度 81 cd/m² 以上の 2 群に分け、変色に関与すると思われる因子に関して比較検討を行った。検討項目は性別、年齢、義歯の装着期間、支台歯、対合歯の状態、義歯洗浄剤使用の有無、常用薬の有無、唾液量、唾液緩衝能、*Lactobacillus*, *Streptococcus mutans* グループ、舌表面および義歯床基底面の *Candida* 属、CH₃SH、H₂S、VSC 産生量の 16 因子である。全因子のなかで Mann-Whitney の U 検定により有意差が生じたのは、CH₃SH、VSC 産生量のみであった。図 15 に変色の度合いによる各産生量を示す。「高度の変色」を示す輝度 80 cd/m² 以下の群では CH₃SH 産生量は平均 53.74 ng/ml、

これに対し「中等度あるいは変色なし」と評価された輝度 81 cd/m² 以上の群では 15.05 ng/ml であった。VSC 産生量も輝度 80 cd/m² 以下では平均 128.98 ng/ml、81 cd/m² 以上では 53.07 ng/ml で、それぞれ Mann-Whitney の U 検定で有意差 ($p < 0.05$) を認めた。

図 16 に、各産生量を平均値付近で 2 群に分けたときの各群の輝度の平均値を示す。CH₃SH 産生量が 40.00 ng/ml 以下で輝度は平均 283.5 cd/m²、40.01 ng/ml 以上では 78.0 cd/m² であった。H₂S および VSC 産生量においても同様で、産生量が多い群では輝度が低い傾向に、すなわち変色が起こる傾向にあり、各産生量とも Mann-Whitney の U 検定で有意差 ($p < 0.05$) が認められた。

6. コバルトクロム床義歯装着者

コバルトクロム床義歯装着者の装着期間は 6 カ月～約 10 年、平均 5.5 ± 3.3 年で、クラスプの輝度は 276～1,981 cd/m² に分布し、平均 $1,189.5 \pm 460.1$ cd/m² であった。クラスプには茶渋様の着色や付着物がついているものがあったが、明らかな変色を示す例はなく、金銀パラジウム合金の平均輝度が 293.2 ± 383.1 cd/m² であるのに対し、

大きな差が生じた。

唾液量は 1.27 ± 0.32 、緩衝能は High が 10 名中 8 名を占めた。*Lactobacillus* は 513.5 ± 604.0 CFU/40 μ l、*Streptococcus mutans* グループは class 0~1 が 6 名であった。義歯洗浄剤を使用していない被験者では、義歯床基底面からの *Candida* 属の検出は 3,000 CFU 以上あり、舌表面から分離される菌数も多かった。このように唾液の性状や口腔微生物叢は、レジン床義歯装着者とほぼ同様の結果を示した。

CH₃SH、H₂S、VSC 各産生量の平均値は、CH₃SH が 8.78 ± 7.88 ng/ml、H₂S が 10.50 ± 12.25 ng/ml、VSC が 19.28 ± 19.89 ng/ml であった。コバルトクロム床義歯装着者における各産生量の平均値は、レジン床義歯装着者と比べいずれも低い値を示したが、被験者数が少ないため一概には比較できなかった。

コバルトクロム合金は今回検索した口腔内の各因子に左右されず、高い輝度を有した。

7. EPMA による分析

1) SE, COMPO 像による分析

変色のない鑄造鉤では、SE, COMPO 像ともに外表面の断面はきれいな稜線を描いていた。図 17 に「中等度の変色」と評価された鑄造鉤の内面 (a) と外表面 (b) の COMPO 像を示す。鉤内面は適合性を重視するため通常鏡面研磨は行っていない。断面表層は部分的に微少なクラックが認められたが、比較的なだらかであった。これに

対し鉤外表面では、部分的に腐食と思われる像を呈していた。図 18 は「高度の変色」を示す鑄造鉤の外表面の断面 COMPO 像で、装着前の鏡面研磨面とは全く異なり、全体に凹凸を有し明らかな腐食像を示していた。

2) 定性分析結果

表 3 に定性分析結果を示す。変色の有無にかかわらず、金属成分である Au, Pd, Ag, Cu, Zn, In が、さらに C, O, P, Ca, S が検出された。また変色を示す試料では一部で Cl や I が検出された。

3) 面および線分析結果

図 19 は、変色のない鑄造鉤の断面試料の面分析結果である。鑄造鉤の表面はなだらかで凹凸が認められず、最表

図 18 COMPO image of cast clasp (polishing surface) with high discoloration ($\times 600$)
高度の変色を示す鑄造鉤 (外表面) の COMPO 像 ($\times 600$)

図 17 COMPO image of cast clasp with medium discoloration
a : fitting surface, b : polishing surface
中等度の変色を示す鑄造鉤の COMPO 像
a : 内面 ($\times 400$), b : 外表面 ($\times 600$)

表 3 Results of qualitative analysis about cast clasps
鑄造鉤の定性分析結果

試料	定性分析結果
変色のないもの	Au, Pd, Ag, Cu, Zn, In, C, O, P, Ca, S
中等度の変色	Au, Pd, Ag, Cu, Zn, In, C, O, P, Ca, S (Cl)
高度の変色	Au, Pd, Ag, Cu, Zn, In, C, O, P, Ca, S (Cl, I)

() は一部で検出された元素を表す

層には C, O, P, Ca などはほとんど検出されなかったが, S が部分的に検出される箇所があった。また金属内面は Cu と Pd が多く検出される部分と, Ag が多く検出される部分とが混在している様相を示していた。

図 20 は, 中等度の変色を示す断面試料の面分析結果である。表層は部分的にクラックが認められるもののあまり凹凸もなく, C, O, Ca などはほとんど認められなかったが, 部分的に P が多く検出された箇所があった。S は最表層部に比較的高濃度で検出された。また試料の一部では Cl が認められた。

図 21 は, 高度の変色を示す断面試料の面分析結果である。表層の凹凸は顕著で, 一部は腐食像を示していた。特に Cu と Pd が多く検出される場所に, 腐食像が多い傾向にあった。表層には S が凹凸部に沿って検出され, 線分析においても明瞭なピークを示した。

IV. 考 察

口腔内で金属修復物の腐食を促進する 4 つの要因として ① 微生物の代謝, ② 異種金属の接合, ③ 咬合・咀嚼による機械的作用, ④ 隙間の存在があげられている⁶⁾。微生物の活動により起こる微生物誘起腐食の典型的な例が, 金銀パラジウム合金の硫化変色である。遠藤ら⁸⁾は, 口腔内に存在する硫化水素産生菌により産生された揮発性硫化物によって, 唾液中の硫化物濃度が高くなると, 金銀パラジウム合金の腐食は加速され, 硫化物が表面に生成することで変色すると指摘している。われわれは先に, 主な歯科鑄造用金属研磨面の口腔内での変色や付着物の状態を知る目的で, 5 名の患者の義歯に 4 種類の金属試料を埋入し, 2 カ月後に撤去, その表面性状の観察を行った⁷⁾。その結果, 各試料の付着物や肉眼的な変色の度合いは, 患者によって個人差が大きいこと, 特に金銀パラジウム合金は全般的に付着物も多く, 変色を生じる割合が高いことなどが判明した。金銀パラジウム合金は, 現在歯科鑄造用合金として最も多く使用されている金属の一つであるが, 金合金やコバルトクロム合金などに比べ, 口腔内で変色や腐食を生じやすい。しかし, その原因にかかわる口腔内環境を対象とした臨床的研究は少ない⁸⁻¹⁰⁾。そこで本研究では, 年齢, 口腔内状態, 口腔微生物叢や唾液の性状, VSC についての総合的な調査を行い, 個体差にかかわる因子の特定や VSC による硫化変色の実証を目指した。また対象とした鑄造鉤のいくつかを使用義歯より撤去し, 変色の各段階における表面性状について EPMA を用いて観察, 検討を加えた。

1. 研究方法

1) 変色の評価対象について

口腔内で使用されている金銀パラジウム合金の多くは,

可撤性補綴装置よりも固定性補綴装置や修復物に用いられていると思われる。本研究では鑄造鉤を評価対象として選択したが, これは可撤性であることから輝度が測定しやすい, 表面性状の観察のための試料の採取が比較的容易であるなどの利点からである。これらの鑄造鉤は, 通法に従いパターンを埋没し, 遠心鑄造機による鑄造後, 室温まで放冷して掘り出し, その後鏡面研磨を行ったもので, 硬化および軟化熱処理は行っていない。これらは同一メーカーによるインゴットを用いているが, 鑄造温度などの細かい鑄造条件やバージンメタルの比率等, 全く同一条件で製作されたものとはいえない。このような影響は, 金銀パラジウム合金においては無視できないものであるが, 本研究が臨床調査であること, 研究目的が変色にかかわる口腔環境因子を主体にしていることなどから, 臨床症例および通法により製作された鑄造鉤を対象として用いた。

2) 試料の採取

近年カリエスリスク検査の一環として, 比較的容易に行うことのできるサリバテストが用いられている。現在サリバテストと総称している検査は, ① *Streptococcus mutans* グループの量, ② *Lactobacillus* の量, ③ 唾液緩衝能の測定, ④ 唾液分泌量の測定, ⑤ *Candida* 属の量の 5 項目から成り立っている⁵⁾。う蝕に主に関与する *Streptococcus mutans* グループや *Lactobacillus* の検出, 患者の健康状態を評価する *Candida* 属の同定などから, う蝕の活動性を評価し, これに宿主応答因子となる唾液緩衝能などを併用することによって, 個体のカリエスリスクに関する情報を得ることができる。本研究においては, 被験者の一般的な口腔環境の調査のために, 口腔内診査に加えてこのサリバテストを応用した。

VSC の測定には, 被験者の口腔内気体^{11,12)}や全唾液^{12,13)}, 洗口吐出液¹⁴⁾, 舌苔^{15,16)}を採取する方法などがある。舌苔は剝離上皮, 微生物, 白血球, 食物残渣, 唾液由来タンパク質等から構成され, これらの成分が口腔内細菌叢のある種の細菌の産生するタンパク分解酵素により分解され, アミノ酸, アンモニア, アミン類, 硫化水素, メチルメルカプタン, その他の有機硫化物になるといわれている¹⁵⁾。本研究では, VSC 産生量を測定することが目的であるため, 舌苔中の細菌の CH_3SH および H_2S 産生量を, ガスクロマトグラフ法により測定する方法を採用した。VSC 産生量の測定に影響を与える主な因子としては, 日内変動と食事が考えられる。海津¹¹⁾は, 口腔内 VSC 濃度の経時的变化は食後に濃度の激減が認められ, その後徐々に上昇する傾向を示したと報告している。また朝食後 3 時間まで徐々に上昇し, 昼食後 1 時間に最低値を示し, 昼食後 3 時間以降の VSC 上昇が顕著であるとの報告がある¹⁷⁾。本調査では食事や通院時間を考慮に入れ, 患者の来院時間を午前 9 時 30 分~11 時 30 分, 午後 13 時 30 分~15 時の間とした。

2. 変色および CH_3SH , H_2S 産生量との関連

1) 口腔内診査および問診

被験者は平均約2年の義歯装着期間を有し、変色を認めた割合は77.1%であった。金銀パラジウム合金を用いた鑄造鉤は、早い患者では口腔内装着後1~2週間で肉眼的な変色を認める。本調査では装着期間と輝度との間に統計的有意差は認められず、変色を生じやすい個体は比較的早期から変色を生じるものと思われた。

CH_3SH および H_2S は、近年口臭発生の原因として注目されている。 CH_3SH および H_2S を多量に産生する微生物として、*Fusobacterium*, *Bacteroides*, *Veillonella* および *Spirochaeta* などがあげられている¹⁸⁾。*Fusobacterium*, *Bacteroides*, *Veillonella* はグラム陰性菌であり *Spirochaeta* を含めていずれも偏性嫌気性菌で、歯周疾患との関係が深い。渋谷ら¹⁶⁾は、岩手県在住80歳者664名の口腔より舌苔を採取し CH_3SH 産生量を測定した結果、産生量は0~1,226.5 ng/ml (平均34.72±79.67 ng/ml) であり、残存歯数が1~9本、10~19本のグループが、無歯顎者や20本以上残存している者に比べて産生量が高かったと報告した。今回残存歯の歯周疾患に関する詳細な調査は行っていないが、平均年齢が62.6歳であること、残存歯数が平均15.7歯であることなどから、被験者の口腔内はVSCを産生する微生物が多く存在する条件下にあると思われる。被験者の CH_3SH 産生量は0.14~268.82 ng/ml (平均36.53±57.09 ng/ml) で、渋谷ら¹⁶⁾の報告とほぼ同様の値を示した。しかし本調査では残存歯数と CH_3SH 産生量との間には統計的有意差は認められなかった。

変色の評価対象とした鑄造鉤が設置されていた支台歯は、金銀パラジウム合金による鑄造冠が最も多く、対合歯は天然歯よりもレジン歯や金属が多かった。これらは異種金属接合腐食が生じる可能性があり、変色の一要因となると推測されたが、輝度とこれらの因子との間に相関は認められなかった。また義歯の清掃法、特に義歯洗浄剤の使用も関連があると思われたが、今回の結果からは明らかにすることはできなかった。洗浄剤の *Candida* 属に対する効果は本調査からも明白で、使用の有効性については疑いようがない。しかし被験者からは、義歯洗浄剤の使用による変色や義歯材料への影響を心配する声も多く、変色を防止する成分等の配合を含め、今後の洗浄剤の研究が期待される。

2) 唾液の性状および口腔微生物叢

CH_3SH , H_2S を産生する微生物として、*Fusobacterium* を代表とする偏性嫌気性菌があげられているが、石川¹⁹⁾は *Lactobacillus* のなかにはL-メチオニンの有無に関係なく H_2S を産生するものがあり、そのほか *Streptococcus* 等では全くVSCの産生は認められなかったと報告している。本調査では *Streptococcus mutans* グループ、

Lactobacillus, *Candida* 属が多く検出される被験者のほうが、 CH_3SH 産生量が少ない傾向を示した。う蝕原性細菌は炭水化物を利用し、酸を産生する細菌群であり、これに対しタンパク分解酵素を有する細菌は、口腔内のタンパク質からアンモニアなどを生成し、pHを上昇させる。う蝕原性細菌の菌数と CH_3SH 産生量との負の関係は、これらの現象を裏付けるものと思われた。本調査は偏性嫌気性菌の検出、培養は行っておらず、検索した口腔細菌叢では輝度との間に関連性は認められなかった。しかしプラークの付着しやすい部位では局部腐食が起こる可能性が高いといわれており⁶⁾、調査を行った微生物群はこれらに関与しているものと思われた。

3) CH_3SH および H_2S 産生量

森嶋ら²⁰⁾は、某会社従業員男女159名(平均年齢約38歳)を対象に舌苔の CH_3SH 産生量を測定したところ、平均産生量は男性7.05±13.51 ng/ml、女性7.72±14.16 ng/mlで性差は認められなかったが、年代が高いほど産生量が高い傾向にあったと報告している。本調査では、年齢と産生量との間には一定の傾向は認められなかった。被験者が46~85歳までの中高齢者であること、部分床義歯を装着していることなどから、森嶋らの調査と一概に比較できないが、平均 CH_3SH 産生量はかなり高かった。しかし「中等度あるいは変色なし」の群では、平均 CH_3SH 産生量は15.05 ng/mlで、森嶋らの報告における50歳台の平均値10.88 ng/mlに比較的近い値を示した。

寺岡ら¹⁵⁾は CH_3SH と H_2S との間の有意な関連性を報告しており、本調査でも CH_3SH 産生量と H_2S 産生量の間には高い相関が認められた。しかし被験者を「高度の変色」、「中等度あるいは変色なし」の2群に分けた場合、 CH_3SH 産生量では統計的有意差を認めたが、 H_2S 産生量では認められなかった。これに対し CH_3SH , H_2S 産生量を測定値の平均値付近で2群に分けた場合は、両者ともに産生量と輝度との間に関連性が認められた。これらの結果から、 CH_3SH , H_2S 産生量は金銀パラジウム合金の変色と大きな関連があり、特に CH_3SH 産生量の多い被験者は変色を生じる可能性が大きいことが示唆された。

3. 電顕像, EPMA による分析

口腔内では、同じ金銀パラジウム合金を使用しているも、固定性補綴装置より鑄造鉤のほうが変色を生じている割合が高いように思われる。この原因が異種金属接合腐食によるのか、偏析や義歯の動揺、着脱による金属疲労、食物残渣の停滞や清掃法などの影響によるのかは定かでない。南²¹⁾は市販の歯科鑄造用合金4種類で製作したインレーを被験者8名の口腔内に仮着し、仮着後1~4週間にわたる表面性状、成分組成の変化に関し検討を加えた。その結果、熱処理していない金銀パラジウム合金では、表面の粗れが1週間後からすでに肉眼で観察され、分析部位に

よる差では歯肉縁側の変化が咬合面側より大きい傾向にあると報告している。今回は詳細な調査を行っていないが、アンダーカット域に入っている下腕部分や鉤腕の長いリング鉤が、より変色を生じているように思われた。また高度の変色を生じているものでは、付着物がこびりついているものも多かった。

電顕像においても、変色のない鑄造鉤の切断表面は凹凸がほとんどみられなかったのに対し、高度の変色を生じている鉤腕では部分的に腐食像を呈していた。遠藤ら²²⁾は、産生された硫化水素と平衡にある唾液中の HS^- が Ag 合金の腐食反応に直接関与すると述べ、0.1% Na_2S 溶液中において Ag-15 Pd-18 Cu-12 Au 合金を -520 mV に 15 分間保持した後は、 α_2 相 (Ag-rich 固溶体) が選択的に腐食されて、結晶性の Ag_2S を生成し、-400 mV よりも高い電位域では α_1 相 (Cu-rich 固溶体) も腐食すると報告した。南²¹⁾は、SEM 所見では銅に富む部分は比較的腐食されにくいと述べている。本研究において観察した試料においても Cu と Pd が多く検出される部分と、Ag が多く検出される部分とが混在している様相を示したが、COMPO 像、面分析像ともに、腐食と思われる像は Cu と Pd が多く検出される場所に多い傾向にあると思われた。金銀パラジウム合金に関しては、溶体化処理や硬化熱処理が腐食の抑制に効果があるとの報告もあり²³⁾、今後の研究課題である。

定性分析結果では変色の有無にかかわらず、金属成分以外に C, O, P, Ca, S が検出されたが、表層の形状は全く異なっており、変色が大い試料ほど表面の凹凸が顕著で、腐食も生じている可能性があることが示唆された。検出された S が Ag_2S に由来するかは、EPMA では断定できない。しかし、 CH_3SH 産生量の多い患者が変色を生じる割合が高いという調査結果は、口腔内に存在する硫化水素産生菌により産生された揮発性硫化物によって腐食が加速され、生成された硫化物により変色するという遠藤ら⁶⁾の指摘を裏付けるものと思われた。

臨床において、金銀パラジウム合金の変色や腐食により、実際に炎症やアレルギー反応を示した例は稀である。しかし装着時の鏡面研磨面を失い、黒変、腐食した鑄造体を長年にわたって口腔内に装着していることは、審美的にも、生体にとっても好ましいとは考えにくい。海津¹¹⁾は、 CH_3SH 濃度の減少には盲嚢に対する外科療法や、機械的に舌苔を除去する方法が有効であると指摘している。しかし現実には歯周疾患をはじめとして、個体の口腔内環境を変えることは難しい。本調査においてもコバルトクロム合金は各因子に左右されず、口腔内における安定性の高さを示した。金銀パラジウム合金が高度の変色を示す症例では、コバルトクロム合金やチタン合金、金合金など他の金属を用いるのが望ましいと思われる。金銀パラジウム合金の使用がやむをえないのであれば、変色や腐食を防止する

ために、Ag や Pd などの合金構成成分の比率を変える、鑄造体表面に何らかのコーティングを行うなどの対策の検討が必要と思われ、これらの総合的な研究が待たれる。

V. 結 論

本研究は口腔内における金銀パラジウム合金の変色の度合いを定量化するとともに、VSC と口腔微生物叢や唾液の性状について調査し、変色の各段階における表面性状を電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) を用いて観察し、検討を加えたものである。

70 名の患者を対象に鑄造鉤の輝度の測定、口腔内診査、唾液の性状、う蝕原性細菌 (*Lactobacillus*, *Streptococcus mutans* グループ) および舌表面と義歯床基底面の *Candida* 属の検出、舌苔の VSC (H_2S , CH_3SH) 産生量の測定 (45 名) を行った。また被験者の鑄造鉤を EPMA を用いて定性および面分析を行うとともに、SE, COMPO 像の撮影を行った。その結果、以下の結論を得た。

1. 輝度は $21 \sim 1,945 \text{ cd/m}^2$ の間に分布し、平均は $293.2 \pm 383.1 \text{ cd/m}^2$ であった。「高度の変色」と評価した輝度 80 cd/m^2 以下は 28 名 (40.0%) であった。

2. 口腔微生物叢、唾液の性状、VSC と変色との関係を明らかにするため、輝度 80 cd/m^2 以下と 81 cd/m^2 以上の 2 群で比較したところ、有意差が認められたのは各因子のなかで CH_3SH 産生量、 $\text{CH}_3\text{SH} + \text{H}_2\text{S}$ 産生量のみであった。

3. CH_3SH , H_2S 産生量を平均値付近で 2 群に分けると、産生量の多い群では輝度が小さく、変色との関連性が示唆された。

4. コバルトクロム床義歯装着者では、唾液の性状や口腔微生物叢はレジン床義歯装着者と同様であったにもかかわらず、輝度は平均 $1,189.5 \pm 460.1 \text{ cd/m}^2$ であり、肉眼的な変色も認められなかった。

5. 定性分析の結果、変色の有無にかかわらず Au, Pd, Ag, Cu, Zn, In, C, O, P, Ca, S が検出された。

6. 変色の大きい鑄造鉤ほど表面の凹凸が顕著で、線分析でも S の明瞭なピークが認められた。

本研究において検索した口腔内の各因子のなかで、 CH_3SH や H_2S 産生量は金銀パラジウム合金の変色と大きな関連があり、特に CH_3SH 産生量の多い被験者は変色を生じる可能性が大きいことが示唆された。

本論文の一部は第 34 回日本歯科理工学会学術講演会 (1999 年 10 月 9 日、札幌市) において発表した。また本研究の一部は、平成 10 年度文部省科学研究費補助金 (課題番号: 10877318) で行われた。

文 献

- 1) 遠藤一彦, 大野弘機, 松田浩一ほか. 口腔内で腐食した金属修復物の事例解析. 歯科技工 23:1166-1175, 1995.
- 2) 松田浩一, 宇野 豊, 坂井秀行ほか. 歯科用金銀パラジウム合金の人工唾液中ならびに口腔内での腐食挙動について. 日歯保存誌 29:260-264, 1986.
- 3) Tonzetich J, Kestenbaun RC. Odor production by human salivary fractions and plaque. Arch Oral Biol 14:815-827, 1969.
- 4) Tonzetich J. Production and origin of oral malodor—A review of analysis. J Periodontol 48:13-20, 1977.
- 5) 熊谷 崇, 熊谷ふじ子, 藤木省三ほか. クリニカルカリオロジー 10-140, 東京:医歯薬出版, 1996.
- 6) 遠藤一彦, 大野弘機. 口腔内における金属修復物の腐食機構. 歯科技工 23:1176-1184, 1995.
- 7) 高山慈子, 川井善之, 滝新典生ほか. 歯科鑄造用金属の変色および付着物に関する臨床的研究. 補綴誌 43:719-731, 1999.
- 8) 藤井弘之. 補綴臨床の立場からみた金属の選択基準. 補綴誌 41:525-533, 1997.
- 9) 市野瀬志津子. 歯科用金銀パラジウム合金の各種溶液中での腐食. 歯材器 11:149-168, 1992.
- 10) 藤田茂信. 固定性架工義歯のボンティック基底面に付着する歯垢に関する研究—歯垢付着に対する細菌学的考察—. 歯科医学 42:381-412, 1979.
- 11) 海津健樹. ガスクロマトグラフィーによる口腔内揮発性硫化物の分析. 日歯周誌 18:1-12, 1976.
- 12) 大串 勉. 歯周炎患者における全唾液中細胞成分と口臭との関係. 日歯周誌 22:307-318, 1980.
- 13) 佐藤春海. 歯周炎患者の全唾液中 thiol と揮発性硫化物について. 日歯周誌 22:204-215, 1980.
- 14) 石川正夫, 渋谷耕司, 常田文彦ほか. 口臭に関する研究. 第二報 洗口吐出液のメチルメルカプタン発生能を指標とする口臭測定法. 口腔衛生会誌 34:54-60, 1984.
- 15) 寺岡加代, 石川正夫, 渋谷耕司ほか. 要介護高齢者における舌苔の揮発性硫化物産生能に関する研究. 口腔衛生会誌 48:261-266, 1998.
- 16) 渋谷耕司, 石川正夫, 常田文彦ほか. 岩手県在住 80 歳者の舌苔のメチルメルカプタン産生能. 口腔衛生会誌 48:394-395, 1998.
- 17) 福島一之. 各種口腔病態における口臭成分の基礎的臨床研究. 日口外誌 32:1192-1212, 1986.
- 18) 石川正夫, 渋谷耕司. 口腔微生物による揮発性硫黄化合物の産生. 歯基礎誌 27:180, 1985.
- 19) 石川正夫. 口臭の発生と口腔内細菌. 化学と工業 42:138-139, 1989.
- 20) 森嶋みどり, 石川正夫, 常田文彦ほか. 舌苔のメチルメルカプタン産生能について (第2報). 口腔衛生会誌 49:468-469, 1999.
- 21) 南 孝. 歯科鑄造用合金の口腔内における初期の腐食について. 口病誌 62:381-403, 1995.
- 22) 遠藤一彦, 松田浩一, 大野弘機. 口腔内における歯科用合金の腐食とその生体に対する影響. Zairyo-to-Kankyo 42:734-741, 1993.
- 23) 高橋志郎, 新家光雄, 福井壽男ほか. 金銀パラジウム銅合金の破壊特性に及ぼす熱処理条件の影響. 歯材器 15:577-584, 1996.

著者連絡先: 高山 慈子

〒230-8501 神奈川県横浜市鶴見区鶴見
2-1-3

TEL : 045-581-1001 (内線 5555/3414)

— 図の説明 —

図 19 EPMA map analysis of the cross section of cast clasp without discoloration

変色のない鑄造鉤の断面試料の面分析結果

上段左より COMPO 像, C, O, P, S, Ca, Cu, Pd, Ag の分析像を示す. 右側の表示は各元素の濃度のパラメータを示しており, 面分析像中でブルーから緑, 黄色, 赤, ピンク, 白色になるほど 1 秒間あたりのカウント数が多いことを示すマップ上, 左側は金属試料面, 右側は包埋樹脂, 中央部分は金属と樹脂との境界面である

図 20 EPMA map analysis of the cross section of cast clasp with medium discoloration

中等度の変色を示す鑄造鉤の断面試料の面分析結果

上段左より COMPO 像, C, O, P, S, Ca, Cu, Pd, Ag の分析像を示す

図 21 EPMA map analysis of the cross section of cast clasp with high discoloration

高度の変色を示す鑄造鉤の断面試料の面分析結果

上段左より COMPO 像, C, O, P, S, Ca, Cu, Pd, Ag の分析像を示す

図 6 The degree of discoloration
a : after polishing, b : with high discoloration, c : with medium discoloration,
d : without discoloration
変色の度合い
a : 研磨後, b : 高度の変色, c : 中等度の変色, d : 変色なし

図 19

図 20

図 21