総 説

ヒトのエナメル質結晶における構造上の
特徴と性格について

一 條 尚

東京医科歯科大学歯学部口腔解剖学教室

〔受付：昭和58年6月20日〕

Review

On the basic structural features and characteristics
of human enamel crystals

Takashi Ichijo

*Department of Oral Anatomy, Faculty of Dentistry, Tokyo Medical and
Dental University, 1-5-45, Yushima, Bunkyo-ku, Tokyo 113*

[Accepted for publication : June 20, 1983]

Key Words: enamel crystal / hydroxyapatite / enamel caries / crystal imperfection / crystal fusion

Abstract: The present study describes the basic structural features and characteristics of crystals obtained using high-resolution electron microscopy from sections of adult human enamel.

The human enamel crystal ultrastructure has been observed at near atomic resolution, and the basic hexagonal pattern of the unit cells in the hydroxyapatite structure viewed down the c-axis has been observed directly.

The destruction of enamel crystals caused by electron beams is similar to that caused by caries. When crystal structures are destroyed by electron beam damage or caries, the crystal destruction always occurs in the unit of hexagonal cells without exception even in the crystal surfaces, and they are expanded along the (100) lattice planes.

Human enamel crystals have a considerable number of lattice imperfections, such as dislocations, vacancies of the atoms which constitute the hexagonal cells and substitutions. These lattice imperfections become weak points to electron beam damage and to caries, and crystal destruction occurs preferentially in these regions. The crystal surface is also composed of a series of units of the hexagonal cell, and these outer regions are easily susceptible to damage by electron beams.

Micro-pores can be present between fused regions of the enamel crystals.

The fusion follows the basic hexagonal cell unit pattern. Defects or faults may be found associated with the line of fusion or related to the micropores.

1. はじめに

骨や歯の研究法として、光学顕微鏡による観察のほか、古くからX線回折法が導入され、Fukuoka (1926)¹⁾ や Gross (1926)²⁾ がそれらの方法を

使い、エナメル質がアパタイトの結晶によって構成されていることを認めている。その後多くの研究者によって、エナメル質や象牙質ならびに骨の結晶について結晶学的に観察が進められ、エナメル質は象牙質や骨の結晶に比べてかなり大きな結晶によって構成されているが、それらは象牙質や

骨の結晶と同様、基本的に hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) の結晶によって構成されていることが今や定説となっている。

一方、電子顕微鏡の開発によって、今日まで電子顕微鏡ならびにその他の研究方法およびそれらの観察標本作製技術の向上と発展に伴って、多くの研究者が形成時のエナメル質や mature enamel の結晶について電子顕微鏡を用いて観察を行うとともに、X線回折法その他の研究方法によってエナメル質の結晶について観察を行っている。

エナメル質の結晶に関する従来の研究では結晶の形態³⁻⁷⁾や結晶の大きさ^{3,5,6,8,9)}、さらにエナメル質形成時における結晶成長に伴う結晶形態や大きさの変化^{3,8,10-20)}、あるいは主としてエナメル小柱や小柱間質との関連のもとに結晶の配列状態や配列方向などについて観察がなされている^{9,10,14,21-31)}。

エナメル質の結晶における内部構造に関しては、Nylen ら (1963)¹⁴⁾ が、 $8.17 \text{ \AA}$ 間隔の結晶格子像を観察して以来、今日まで結晶格子像に関する観察が主流をなしてきた^{6,7,12,18,26,32-40)}。

さらに近年に至り、骨や象牙質あるいはエナメル質の結晶における転移 (dislocation) や欠陥 (defect) など結晶格子の不整について観察がなされている^{6,33,37-48)}。また結晶における種々な構造上の欠陥などにも関連して、酸や齲蝕などによる化学的な結晶の溶解や物理的な結晶の破壊などの状態や過程に関する観察もなされている^{4,5,33,49-52)}。

一方骨や歯のアパタイト結晶に関し、結晶学的にあるいはその他の種々な方法により、それらの構造や性格あるいは形成や成長に関連する観察もなされている⁵³⁻⁶⁵⁾。以上のように、エナメル質の結晶に関して各方面から検討が加えられ、現在エナメル質結晶の基本的な性格や特徴が徐々に明らかにされつつある。

著者らはヒトのエナメル質や象牙質の構造上の性格や特徴を究明する研究の一端として、ここ数年来エナメル質や象牙質の結晶について、形態学的立場から、電子顕微鏡を用い、原子配列のレベルで直接観察を行ってきた⁶⁶⁻⁷¹⁾。それらの所見をもとにして、正常なエナメル質結晶の微細構造を始め、さらにはそれらの構造上の特徴や性格を

理解するために、結晶に見られる dislocation や defect などの格子不整、結晶の融合、齲蝕によるエナメル質結晶の溶解機構について述べてみることにする。

2. 材料と方法

観察にはすべてヒトの大臼歯エナメル質を材料とし、結晶の超微細構造の観察には健全な頬側面におけるエナメル質中層の結晶を観察の対象として用いた。また齲蝕による結晶の溶解状態の観察には咬合面における裂溝齲蝕のエナメル質中層から得た材料を用いた。

いずれの場合においても歯を抜去後、エナメル質を歯科用ダイヤモンドディスクで除去し、さらにエナメル質中層を含む一辺約 1 mm の立方体となし、それらを常法にしたがって glutaraldehyde, OsO_4 (pH 7.4 cacodylate buffer) で固定、epon 812 で包埋、ダイヤモンドディスクを用いて Porter-Blum MT-2B 型ミクロトームでエナメル質を未脱灰のまま超薄切片を作製し、切片に染色その他何ら処置を加えることなく、透過電子顕微鏡を用いて観察を行なった。

また超薄切片はエナメル質表面に対してほぼ平行方向の断面で、エナメル質の結晶が横断面として多く出現するように切断面を修正しつつ作製した。さらにその中で結晶が真の横断面として出現していると思われるものをとくに選んで観察した。

電子顕微鏡による観察には、日立 H-500H, H-700H, H-800H 型電子顕微鏡を使用し、加速電圧 $100 \text{ KV} \sim 200 \text{ KV}$ 、直接倍率は最高70万倍で撮影を行い、さらに最終倍率最高約1500万倍に拡大して観察を行なったものである。

3. hydroxyapatite

hydroxyapatite に関する研究はかなり古くから行われており、Warington⁷²⁾ がすでに1873年にそれに近似したものの合成を行なっている。その後多くの人々が hydroxyapatite に関する合成を行い、Rathje (1941)⁷³⁾ は phosphate を含む boiling solution に calcium や strontium を作用させ、 $\text{M}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ の化学構造式を有する hy-

droxyapatite の沈澱が生ずることを見出している。

その後さらに hydroxyapatite の構造や性格あるいは結晶の形成や成長について結晶学的に各方面から多くの研究がなされている。

Posner ら⁵⁴⁾によって hydroxyapatite の構造解析がなされ、hydroxyapatite は fluorapatite と本質的に同様であることも認められ、Kay ら⁵⁶⁾によって hydroxyapatite の OH の位置あるいは unit cell における F と OH のわずかな位置の違いなども明らかにされ、今日では hydroxyapatite の結晶構造がほぼ完全に解明された段階に至っている。

結晶はその種類により、いろいろな原子が特定の位置に配列することによって最小の単位構造が決定されている。それらの単位構造が規則的に正しく繰り返されて配列することによって、結晶が組み立てられている。これらの最小の単位構造は単位胞 (unit cell) と呼ばれている。

hydroxyapatite の結晶は六方晶系に属する結晶である。図1はその六方晶模型を示し、太い実線で示した部分是一个の単位胞を表したものである。

エナメル質の結晶は、これらの hydroxyapatite の単位胞が非常に多数集まることによって形成されているものである。

●は Ca, ○は OH の位置を示したものである。Ca は2つの異なった位置に存在しており、

Fig. 1 A hexagonal system model of hydroxyapatite structure. The region drawn by thick line shows one unit cell.

その1つはC軸を取り巻いて上下2組それぞれ Ca が3個ずつ正三角形を形づくるように配列し、それぞれの三角形は互いに逆三角形になるように配列している。したがって、上下の Ca はC軸をラセン状に60°回転すると重なるような関係に位置している。そのため、この軸はラセン軸 (screw axis) と呼ばれ、そのまわりに位置する Ca は screw axis Ca (あるいは screwed mirror Ca) と呼ばれている (図1)。screw axis Ca をC軸方向から投影すると、OH を中心にそのまわりに正六角形を形成するように配列している (図2)。

他の1つの Ca は菱形をした単位胞の対角線上に位置し、全体としてC軸に平行に柱状に配列しているために、columnar Ca と呼ばれている。

図2は hydroxyapatite の結晶構造を結晶のC軸に垂直な平面 (001) に投影した原子配置を示したものである (Kay, *et al.*⁵⁶⁾)。数字は単位胞における各原子の高さの割合を示したものである。

図3は図2をもとにして、煩雑さを省くために PO₄ のOを除き、簡略化し、Ca, P, OH のみを記したものである。

図3に示した hydroxyapatite 結晶の原子配列について OH を中心に見ると、OH の周囲に screw axis Ca, PO₄, columnar Ca の順に、それぞれ正六角形を形成するように配列した状態となっている。その中で、columnar Ca によって形成される六角形のみが隣接のものと六角形の連鎖をなしている。このようにして OH を中心に、その周囲に columnar Ca が六角形を形成して生じる単位を、以後説明の便宜上六角胞と呼ぶことにする。

4. エナメル質の結晶

エナメル質の結晶に関しては Fukuoka (1926)¹⁾ や Gross (1926)²⁾ などのX線回折法による観察から、アパタイトの結晶によって構成されていることが認められ、その後 Bale ら (1934, 40)^{74, 75)}, Gilda (1951)⁷⁶⁾ によって、骨とエナメル質は hydroxyapatite とごく近似した回折像を示すことが観察されている。

その後多くの研究者による観察によって、今日ではエナメル質の結晶が象牙質や骨の結晶ととも

Fig. 2 Drawing of hydroxyapatite structure projected parallel to the c-axis upon the basal plane. (From Kay et al.⁵⁶⁾)

Fig. 3 A scale drawing of hydroxyapatite structure projected parallel to the c-axis upon the basal plane. (Based on Fig. 2)

に、hydroxyapatite の結晶からなることが定説となっている。

一方、電子顕微鏡の開発に伴って、Gerould (1944)⁷⁷⁾ と Richards (1944)⁷⁸⁾ はレプリカ法を

用い、電子顕微鏡によってはじめてエナメル質の観察を行なっている。さらに Gerould (1945)⁷⁹⁾ はエナメル質についてレプリカ法による観察を行うとともに、粉碎したエナメル質を用いてはじめて

て直接電子顕微鏡によってエナメル質の観察を行い、またそれらについてX線回折法と電子回折法を用いて観察している。

エナメル質の結晶に関しては、Boyle ら (1946)⁸⁰⁾ がヒトの胎児と豚のエナメル質を材料とし、それらの粉碎したエナメル質結晶について、電子顕微鏡を用いてはじめて結晶の単位で直接観察を行うとともに、電子回折をも行なって観察し、結晶の大きさならびに配列方向に関して簡単な記載を行っている。

しかし電子顕微鏡を用いてエナメル質の観察を行った初期の研究者は、ほとんどレプリカ法を用いて、エナメル小柱などエナメル質の基本構造について観察を行っているものがほとんどである。

その後 Scott ら (1952)⁸¹⁻⁸³⁾ が脱灰したエナメル質や形成途上のエナメル質について切片を作製し、電子顕微鏡を用いてはじめて切片によって直接エナメル質における結晶の観察を行っている。次いで Fearnhead (1956, 60)^{84,85)} がはじめて完全に石灰化したエナメル質の切片について記載を行っている。

その後前述した通り、電子顕微鏡の進歩と観察標本作製技術の向上によって、エナメル質や象牙質あるいは骨における結晶の大きさや配列方向、さらには結晶格子の観察が行われるようになってきた。

エナメル質の結晶は hydroxyapatite の単位胞が非常に多数集まることによって形成されている。その際、単位胞が a 軸よりも c 軸方向に非常に多く組み合わされることによって、c 軸が結晶の長軸に一致した方向となり、結晶の幅や厚さに比べてその長さが非常に長い形態となっている。

図4はエナメル質の結晶が横断されて出現している部分を拡大したものである。結晶の横断面を観察すると、結晶の大きさは大小さまざまで、一般に不規則な形態をなす。

hydroxyapatite は六方晶系の結晶であるため、単位胞が集まってエナメル質の結晶が形成される場合、結晶の横断面形態は基本的に六角形となるよう形成される。しかし結晶が成長して隣接の結晶とぶつかりあった部分では成長が止まり、結晶間に残存している間隙を埋めるように結晶が成長

する。そのために結晶の横断面は不規則な形態となり、結晶によっては不規則な突出や陥凹がみられるものもあって、それらの結晶が隣接のものと近接した状態で、全体として石垣状に配列するようになる。

図5は1個の結晶横断像を拡大したものである。結晶の内部には $8.17\text{\AA}$ 間隔で平行に配列し、しかもそれらが互いに 120° の角度で交差する方向に結晶格子像が観察される。それらは結晶を構成する原子が立体的に、規則的な配列を示すために生じるものである。

それらをさらに拡大を上げて観察すると、図6に見られるように、結晶格子はそれぞれ径約 $2\sim 3\text{\AA}$ の非常に微細な spot の連鎖として出現してくる。図7はさらに強拡大で観察を行なったものである。spot は全体として正六角形を連ねた状態で非常に規則的に配列し、正六角形の中心にも1個の spot が観察される。

図3に示した hydroxyapatite の原子配列模型図を、図7に出現している spot の配置に重ね合わせて見ると、図8に見られるように、spot は columnar Ca と OH の位置に出現しており、spot はそれらの atomic image であることが理解される。

さらに図8に示したエナメル質結晶の電子顕微鏡写真に、digital processing method を応用し、spot の出現位置の確認を行なってみた^{69,70)}。図9はその処理結果である。

図9a は図8に示した電子顕微鏡写真の像コントラストをデンスitomーターでサンプリングし、それをコンピューターによるデジタル処理によってフーリエ変換し、ディフラクションパターンを求めたものである。図9b はその中から、Ca, PO_4 , OH のそれぞれの構造に対応する空間周波数をもつディフラクションスポットをフーリエ逆変換したそれぞれの再生像を重ね合わせた像である。

その結果からも spot は明らかに Ca, PO_4 , OH の位置に出現していることが理解される。

5. 格子不整について

電子顕微鏡による観察で biological apatite や

synthetic apatite に dislocation や defect など格子不整が存在することが多くの研究者によって記載されている^{3-7, 35-41, 49, 50, 86-94, 133}。

また森脇ら⁴²⁻⁴⁸と Glas¹⁰⁰ は、X線回折法によって生体 apatite の格子不整について測定し、格子不整の存在を確かめている。森脇らは、天然の鉱物 apatite と比べて人のエナメル質では格子不整が多いことを明らかにしている。

Glas J. E. *et al.* (1960)¹⁰⁰ はカバのエナメル質で測定し、結晶のc軸方向に格子不整が見られるが、c軸と直角方向には格子不整が存在しないと述べ、それらの格子不整はエナメル質形成過程で生じる機械的な応力によるものと考えている。これに反して森脇らは人のエナメル質の観察から結晶のc軸方向ならびにc軸と直角方向ともに格子不整が存在することを観察し^{43, 47}、さらにエナメル質結晶の mistake はc軸方向よりもa軸方向に大きく認められることを明らかにしている⁴⁸。森脇らは生体 apatite に関する一連の研究から、格子不整は応力による歪みと考えるより、結晶組成成分濃度の局所的な不均一によるものが大部分を占めると述べている^{43-45, 47}。

図10は1個の結晶横断面の一部を示したものである。結晶の中央付近に、結晶格子に平行方向に存在する dislocation が観察される。dislocation が生じている部分を境にして結晶格子が中断し、しかもその位置で結晶格子にごくわずかながらずれが生じ、その方向性もわずかに変化を示している(図10の A-A, B-B)。またこの場合 dislocation の部分を境にして、その両側に出現している六角胞を構成する spot は白黒が逆転して出現している。これは両側の spot が存在する面が同一平面ではなくやや異なっているために、focus のわずかなずれによって生じるものである。したがってこの defect は screw dislocation であることが理解される。

また dislocation の部分では六角胞の形態が不規則になっており、しかも dislocation を示した部分に沿って、電子線により、優先的に damage を受けている。このことから dislocation を示した部分は優先的に damage を受け易いことが理解される。

synthetic ならびに biological apatite は非化学量論的な化学組成を示し、calcium-deficient apatite として知られている¹⁰¹⁻¹⁰³。これらの結晶はCa, OH, PO₄の位置に defect や置換が起きやすいことが認められている^{58, 60, 103-116}。森脇ら⁴⁸は carbonate を含まない OH-AP においても mistake が認められることを明らかにし、Ca 位置に欠陥や置換が生じれば OH 位置にも原子配列の乱れが生じ、それらの原因によって格子配列の乱れが格子の mistake として現われると述べている。

Featherstone J. D. B. *et al.*³⁸ はエナメル質の結晶に観察される small white patches は calcium deficient の部分であると考えている。

図11は正常なエナメル質結晶の横断面の一部を拡大して示したもので、規則的に配列する spot に、hydroxyapatite の結晶構造模型図を重ねたものである。図11にみられる spot は、六角形を形成するように配列している Ca 原子の中で、3個の Ca 原子のみが出現したもので、矢印の部分では明らかに Ca 位置に相当する原子が欠落しているのが認められる。

また図11の枠で示した部分は、とくに拡大がやや低い状態で観察すると、他領域に比して電子線の透過性が増しており、観察時、電子線によって優先的にすでにわずかに damage を受けており、その部分における Ca 原子の間に、多くの spot がやや不規則な状態で出現している。これは、元来 hydroxyapatite を構成している PO₄ 位置に相当して出現しているものである。

エナメル質には Ca と P を除く他の構成成分の中で carbonate が多く含まれていることが知られており、さらにこれらの carbonate が apatite 結晶の構成要素となり得ることが示されている^{103, 109, 113}。森脇ら⁴⁸によって、biological apatite に carbonate が組み込まれると、格子不整が増大することが認められている。また岡崎ら¹⁰⁵は carbonate-containing hydroxyapatite における観察で、carbonate の置換が相当多量で、それらは主に PO₄ の位置に置換し、CO₃ の含有量が高い程 PO₄ の位置に置換する量が増加することを観察している^{13, 103, 109, 113}。

一方、酸や caries によって enamel carbonate は優先的に溶出することが知られ¹¹⁷⁻¹²⁴⁾、また carbonate の存在は構造上の結合を弱め¹²⁵⁾、溶解度が増大するため、caries に対する感受性が高まることが知られている^{105, 119, 125, 126)}。

以上のことからみて、図11の枠で示した部分に散在する spot は限定された領域に比較的多く出現していることと、出現位置が PO_4 近辺であること、さらにはそれらの領域が選択的に、優先されて電子線によって damage を受けていることなどから、それらの spot は PO_4 位置に置換された Co_3 である可能性が、充分考えられる。

6. 結晶の融合について

結晶の融合に関しては、最初 Frank (1959, 60, 61, 63)¹²⁷⁻¹³²⁾ がエナメル質形成期に融合するという結晶の融合説を唱えた。その後結晶成長によって多数の結晶が接するようになることが注目されるようになり^{3, 4, 6, 7, 35, 96, 133)}、一方結晶の大きさが増大する反面結晶の密度が減少することが観察され^{6, 7, 87, 133)}、再び結晶融合の可能性が示唆され^{3, 4, 6, 7, 37)}、興味を持たれるようになってきた。

Daculsi や Kerebel (1978, 79)^{7, 87)} は、結晶が成長によって接し、mechanical stress が生じる結果、結晶に dislocation と融合が生じると述べ、結晶密度の減少は一部結晶の融合によるものと説明している。

Selvig and Halse (1972)⁶⁾ はエナメル質が形成される際に、結晶の大きさと形態、ならびに数が増えることを観察し、エナメル質形成過程で結晶の数が増大し、密度が減少することから結晶が融合する可能性を示唆している。

著者らは明らかに結晶隣接面の結合部と判断し得る部分を拡大して観察した結果、融合部では新たに単位胞が沈着することによって、基本的に六角胞の単位で結晶が結合していることを観察し、結晶が融合する事実を認めた。

図12はAとBで示した2個の結晶の隣接面が互いに結合している部分を示したものである。しかし結晶が融合している部分に介在して、一部に、結晶間隙が離開している部分が見られ、8.5 nm の大きさを有する micropore が形成されている

(※印で示した部分)。

2個の結晶にはそれぞれ 120° で交差する3方向に配列する結晶格子が観察される。その中で結晶隣接面に平行な方向に配列する結晶格子は2個の結晶のものが共に互いにほぼ平行方向に配列し、他の2方向に配列する結晶格子は2個の結晶の結合部を介してそれぞれほぼ同一方向に配列している。しかし↑印で示したように、結晶格子の位置がごくわずかではあるがずれており、またごくわずかに傾斜している。

さらに2個の結晶の断面に見られる spot の原子配列の出現状態が全く同一でなく、わずかに異なっていることから、2個の結晶のc軸が完全な平行な状態ではなく、ごくわずかながらも傾きと回転があることがうかがえる。

また2個の結晶間が離開し、いわゆる micropore が形成されている部分に相当する領域に、それに関連して矢印で示した部分では隣接面と平行方向に配列する結晶格子の位置がわずかにずれており、その部分には dislocation が存在している。

図13は図12における結晶結合部の一部拡大である。結晶の結合部では spot の配列がやや乱れ、不規則ながら構成原子が基本的には六角胞を形成するように配列して結合しており、2個の結晶が隣接面で完全に融合していることが理解される。

7. 結晶の崩壊について

結晶の溶解に関して、acid etching を行った結晶や carious enamel における個々の結晶は、結晶の中心部から溶解して central hole が出現することが観察されている^{3, 4, 49-52, 89-96)}。さらに酸による腐蝕は結晶のc軸に平行な方向に優先的に進行することが認められている^{28, 50, 91-94, 97)}。また electron beam によっても small translucent spots あるいは voids として small defects が出現することが観察されており、結晶中の defect が発端となって崩壊が始まり、それらは主にc軸方向に進行しやすいことが記載されている^{41, 50, 98)}。

それらのことから carious enamel における溶解は dislocation や defect が発端となって進行することが考えられている^{5, 38, 50, 91)}。

a) 電子線による結晶の物理的な崩壊について。

結晶の表面もまた面欠陥の一つとして知られている。

図14はエナメル質の結晶横断面における結晶表面の一部を拡大したものである。結晶表面もまた六角胞の連鎖によって構成されている。したがって、とくに結晶表面が結晶格子（100面）に平行になっている部分では、結晶表面が六角胞の2辺の連鎖によって構成されているためにジグザグの形態となっている。

図14における結晶では最表層に位置する六角胞の列が観察時、電子線によってすでに崩壊している（矢印で示した層）。そのために元来第2列に存在していた六角胞の列が表面に出現している。

以上のことから、結晶の表面もまた電子線によって damage を受けやすく、崩壊しやすい部分であることが理解される。しかもその際六角胞の単位で崩壊することが理解される。

図15は電子線を強く照射して damage を与えた結晶横断面の一部を示したものである。電子線照射によって結晶が崩壊する際、崩壊は必ず結晶格子（100面）に沿って拡大している。したがって結晶の崩壊に規則性があることがうかがえる。

さらに図15の矢印Aで示した部分では1個の六角胞が選択的に崩壊している。

以上のことから物理的な結晶の崩壊は結晶の表面と同様、内部においてもまず1個の六角胞が選択的に崩壊し、次々と六角胞の単位で崩壊が順次周囲に拡大されていくことが理解される。

b) 蝕蝕による結晶の溶解について

図16~18は、いずれも蝕蝕エナメル質の結晶横断面で、蝕蝕によって結晶の一部が溶解しているものを拡大して示したものである。

結晶の横断面を観察すると、いずれも 8.17Å 間隔で、互いに 120° の角度で交差する3方向の縞構造が観察される。

図16は互いに隣接する2個の結晶の横断面を示したものである。

図16の結晶横断面で、蝕蝕によって溶解した部分を観察すると、2個の結晶ともに、蝕蝕によって、結晶が深部に向かって階段状に、ステップを

形成して溶解しており、溶解部の最深部で面積が最も小さくなっている。このように結晶の溶解は、結晶のc軸（長軸）方向に進行すると同時に、結晶の辺縁に向かっても拡大されている。

また結晶の溶解によって生じた各ステップの辺縁は、いずれも3方向の結晶格子に沿って拡大されている。したがって、結晶の溶解は物理的な崩壊の場合と同様に、規則的に配列している原子の配列状態と関連して、何らかの規則性をもって進行していることがうかがえる。

図16の○印で示した部分に dislocation が観察され、また最も溶解が進行した部分の一部で、点状に出現した原子の配列にかなりの乱れが生じており、これらの欠陥部で、溶解が優先的に進行しているのが理解される。

また図12の2個の結晶は隣接面で互いに融合している。それらの融合部も、前述したように、原子の配列がやや乱れていることから、融合部は完全な形の原子配列がなされない限り欠陥の一つに数えられる。そのために図16の結晶においても、2個の結晶の融合部においては優先的に溶解しており、融合部もまた溶解し易いことが理解される。しかし融合部を除き、結晶の表面からの溶解はそれほど進行していない。

図17は1個の結晶横断面を示したもので、図16の結晶よりもさらに拡大を上げて示したものである。図18は、図17の一部をさらに拡大したもので、図17の結晶においても、図16の結晶と同様に、溶解が階段状に進行している。

図17、18の結晶で溶解が最も進んだ最深部では（図17、18の矢印の部分）、1個の六角胞のみが溶解している。このように、結晶の溶解は六角胞の単位で溶解することが理解される。また結晶横断面に出現する3方向の縞構造は、六角胞の連鎖によって出現していることから、結晶の溶解は1個の六角胞が溶解すると、それらが発端となって次々と同じく六角胞の単位で溶解が周囲に拡大されて行くことが理解される。このように結晶の溶解は、常にこの六角胞の単位で溶解し、六角胞の単位で溶解が拡大されることが理解される。

また図17の○印で示した領域に dislocation が観察され、これらが発端となって結晶が溶解して

いる状態がみられる。さらに矢印で示した1個の六角胞が選択的に、優先して溶解していることから、この部分の六角胞に原子の欠落か置換があったために、その部分が優先的に溶解したものと推測される。

ま と め

ヒトのエナメル質結晶の横断面について、透過電子顕微鏡を用い、ほぼ原子レベルの分解能をもって、結晶の超微細構造を強拡大で観察した結果、エナメル質の結晶を構成する hydroxyapatite 構造における単位胞によって生じる六角胞の連鎖を直接観察を行うことができた。

次いでそれらの結果をもとにして、同じ観点から、正常な結晶と齲蝕エナメル質の結晶を観察した結果、ヒトのエナメル質結晶は次のような構造上の特徴や性格を有することが直接確認された。

エナメル質の結晶には dislocation あるいは構成原子や分子の欠落、置換などの格子不整が多く見られ、エナメル質の結晶は構造上かなり不安定な性格を有するものである。

結晶表面もまた六角胞の連鎖によって構成されており、電子線の照射によっても damage を受け易く、齲蝕の場合においても崩壊し易い部分の一つである。しかし結晶内において格子不整が見られる部分あるいは結晶の融合部に比較すると崩壊しにくい部位である。

電子線照射による結晶の崩壊と齲蝕による結晶の崩壊は、両者ともに常に六角胞の単位で崩壊する。その際、先ず1個の六角胞あるいはそれ以上のいくつかの六角胞が選択的に崩壊し、次々と六角胞の単位で崩壊が順次周囲に拡大されていくものである。

また電子線照射による物理的な崩壊にしろ齲蝕による化学的な崩壊にしても、ともに dislocation や原子の欠落、あるいは置換などの格子不整が存在している部分は、結晶崩壊に対して weak point となり、それらの部分が優先的に崩壊し、それらが発端となって結晶の崩壊が周囲に拡大される。

さらに結晶が融合する事実を確認することができた。結晶の融合は基本的に六角胞の単位で行わ

れている。

結晶が融合する際、結晶のc軸がそれぞれ互いに、ほぼ平行に近い状態に配列している場合にのみ結晶が融合している。

しかし融合している結晶のc軸が、他の1個の結晶におけるc軸に対して、ごくわずかながらも回転と傾斜が見られるのが普通である。エナメル質の結晶はわずかながらもねじれや彎曲が見られるために、融合している結晶のc軸が厳密な意味で互いに完全な平行な状態となっている場合は見られない。そのために、c軸のごくわずかなくなることによって、融合部に形成された六角胞に歪みが生じている。

したがってこれらが欠陥像の一つとなるために、齲蝕の場合に、少なくとも融合部の一部が、結晶内に種々の格子不整が存在する部分と同様、通常の部分に比較して結晶の崩壊が早く進行している場合が多い。

また結晶融合部に介在して、結晶間が離開し、いわゆる micropore が形成されている部分が観察される。これらの micropore が存在する部分に相当する結晶内には dislocation が観察される。

文 献

- 1) Fukuoka, S.: Untersuchungen über transmikroskopische Struktur des Lebnkörpers. II. Die Anordnung der Mikrokristalle im Zahnschmelz. Acta Sch. med. Univ. Kyoto, **9**: 41-43, 1926.
- 2) Gross, R.: Die Kristalline Struktur von Dentin und Zahnschmelz. Festschr. Zahnärztl. Inst. Univ. Greifwald, 59-69, 1926.
- 3) Johansen, E.: Comparison of the ultrastructure and chemical composition of sound and carious enamel from human permanent teeth. In Tooth Enamel (Edited by Stack, M. V. and Fearnhead, R. W.), 177-181, John Wright & Sons Ltd., Bristol, 1965.
- 4) Frazier, P. D.: Adult human enamel: An electron microscopic study of crystallite size and morphology. J. Ultrastruc. Res. **22**: 1-11, 1968.
- 5) Jongebloed, W. L., Molennar, I. and Arends, J.: Morphology and size-distribution of sound and acid-treated enamel crystallites. Calcif. Tiss. Res. **19**: 109-123, 1975.
- 6) Selvig, K. A. and Halse, A.: Mineral content and crystal size in mature rat incisor

- enamel. A correlated electron microprobe and electron microscope study. *J. Ultrastruc. Res.* **40** : 527-531, 1972.
- 7) Daculsi, G. and Kerebel, B.: High-resolution electron microscope study of human enamel crystallites: Size, shape, and growth. *J. Ultrastruc. Res.* **65** : 163-172, 1978.
 - 8) Little, K.: Electron microscope studies on teeth. *J. Dent. Res.* **34**(abstract) : 778, 1955.
 - 9) Glas, J. E. and Nylen, M. U.: A correlated electron microscopic and microradiographic study of human enamel. *Archs. Oral Biol.* **10** : 893-908, 1965.
 - 10) Watson, M. L. and Avery, J. K.: The development of the hamster lower incisor as observed by electron microscopy. *Am. J. Anat.* **95** : 109-162, 1954.
 - 11) Rönholm, E.: The amelogenesis of human teeth as revealed electron microscopy. II. The development of the enamel crystallites. *J. Ultrastruc. Res.* **6** : 249-303, 1962.
 - 12) Scott, D. B. and Nylen, M. U.: Organic-inorganic interrelationship in enamel and dentin. A possible key to the mechanism of caries. *Int. Dent. J.* **12** : 417-432, 1962.
 - 13) Frank, R.M. and Nalbandian, J.: Comparative aspects of development of dental hard structures. *J. Dent. Res.* **42** : 422-437, 1963.
 - 14) Nylen, M. U., Eanes, E. D. and Omnell, K. A.: Crystal growth in rat enamel. *J. Cell Biol.* **18** : 109-123, 1963.
 - 15) Travis, D. F. and Glimcher, M. J.: The structure and organization of and the relationship between the organic matrix and the inorganic crystals of embryonic bovine enamel. *J. Cell Biol.* **23** : 447-497, 1964.
 - 16) 一條 尚: Amelogenesis に関する電子顕微鏡的研究, (1) Tomes の突起の形態とエナメル質基質形成について. *口病誌* **33** : 57-87, 1966.
 - 17) 田熊庄三郎: I, 珐瑯質の形成, とくに石灰化に関する電子顕微鏡的研究. 硬組織研究 (荒谷真平その他編), 211-226, 医歯薬出版, 東京, 1969.
 - 18) 田熊庄三郎: II, ヒトおよびラット珐瑯質の石灰化に関する電子顕微鏡的研究. 硬組織研究 (荒谷真平その他編) 227-249, 医歯薬出版, 東京, 1969.
 - 19) 塩田研次: エナメル質結晶 (ラット) の形成と成長過程についての電子顕微鏡的観察. 硬組織研究 (荒谷真平その他編), 286-305, 医歯薬出版, 東京, 1969.
 - 20) 一條 尚: エナメル芽細胞の発育による形態と構造の時期的な推移変化ならびに基質形成について. 硬組織研究 (荒谷真平その他編), 306-342, 医歯薬出版, 東京, 1969.
 - 21) Poole, D. F. G. and Brooks, A. W.: The arrangement of crystallites in enamel prisms. *Archs. Oral Biol.* **5** : 14-26, 1961.
 - 22) Glas, J. E.: Studies on the ultrastructure of dental enamel. II. The orientation of the apatite crystallites as deduced from X-ray diffraction. *Archs. Oral Biol.* **7** : 91-104, 1962.
 - 23) Helmcke, J. G., Schulz, L. and Scott, D. B.: Querstreifung der menschlichen Schmelzprismen. *Dtsch. Zahnärztl. Z.* **18** : 569-637, 1963.
 - 24) Meckel, A. H., Griebstein, W. L. and Neal, R. J.: Structure of mature human dental enamel as observed by electron microscopy. *Archs. Oral Biol.* **10** : 775-783, 1965.
 - 25) Boyde, A.: The structure of development mammalian dental enamel: In *Tooth Enamel* (Edited by Stack, M. V. and Fearnhead, R. W.), 177-181, John Wright & Sons Ltd., Bristol, 1965.
 - 26) Hirai, G.: The N-pattern of the enamel crystallites: In *Tooth Enamel* (Edited by Stack, M. V. and Fearnhead, R. W.), 177-181, John Wright & Sons Ltd., Bristol, 1965.
 - 27) Nylen, M. U.: Recent electron microscopic and allied investigations into the normal structure of human enamel. *Int. Dent. J.* **17** : 719-733, 1967.
 - 28) Sharpe, A. N.: Influence of the crystal orientation in human enamel on its reactivity to acid as shown by high resolution microradiography. *Archs. Oral Biol.* **12** : 583-591, 1967.
 - 29) Gwinnett, A. J.: The ultrastructure of the 'prismless' enamel permanent human teeth. *Archs. Oral Biol.* **12** : 381-387, 1967.
 - 30) Helmcke, J. G.: Ultrastructure of enamel. In *Structural and Chemical Organization of Teeth* (Edited by Miles, A. E. W.), Vol. 2: 135-163, Academic Press, New York and London, 1967.
 - 31) 桐野忠大, その他: ヒトエナメル質の構造に関する走査電子顕微鏡的研究, 1, エナメル小柱の形態ならびに小柱鞘と小柱間質について. *口病誌* **39** : 247-296, 1972.
 - 32) Nylen, M. U.: Electron microscope and allied biophysical approaches to the study of enamel mineralization. *J. Roy. Micr. Soc.* **83** : 135-141, 1964.
 - 33) Selvig, K. A.: Periodic lattice images of hydroxyapatite crystals in human bone and dental hard tissues. *Calc. Tiss. Res.* **6** : 227-238, 1970.
 - 34) Takuma, S. and Hirai, G.: On the nature of the minute striations within enamel crystallite. *Calc. Tiss. Res.* **2** (Suppl.): 15, 1968.

- (abstract)
- 35) Selvig, K. A.: The crystal structure of hydroxyapatite in dental enamel as seen with the electron microscope. *J. Ultrastruc. Res.* **41**: 369-375, 1972.
 - 36) Selvig, K. A.: Electron microscopy of dental enamel. *Z. Zellforsch.* **135**: 271-280, 1973.
 - 37) Kerebel, B., Daculsi, G. and Verbere, A.: High-resolution electron microscopy and crystallographic study of some biological apatites. *J. Ultrastruc. Res.* **57**: 266-275, 1976.
 - 38) Featherstone, J. D. B., Goodman, P. and McLean, J.: Electron microscope study of defect zones in dental enamel. *J. Ultrastruc. Res.* **67**: 117-123, 1979.
 - 39) 平井五郎：エナメル質結晶の破壊過程。齲蝕感受性（須賀昭一その他編）174-194，口腔保健協会，東京，1976。
 - 40) 平井五郎：エナメル質結晶の高分解能電子回折像。硬組織研究（荒谷真平その他編），343-358，医歯薬出版，東京，1969。
 - 41) Hirai, G. and Fearnhead, R. W.: Lattice defects in biological and synthetic apatites. *Proceedings, 6th Conference on X-ray optics and microanalysis*, 863-872, Univ. of Tokyo Press, 1972.
 - 42) 森脇 豊：生体アパタイトの格子不整。齲蝕感受性（須賀昭一その他編）43-72，口腔保健協会，東京，1966。
 - 43) 森脇 豊，古座谷隆，下出直悠，可児徳子：人歯牙エナメル質の結晶性について，I，結晶子の大きさと格子不整。歯理工誌 **8**: 65-71, 1967.
 - 44) 青葉孝昭，石田 武，八木俊雄，長谷川清，森脇 豊，原田陽子：Hydroxyapatite の格子不整と加熱処理により生成する β -Tricalcium phosphate の関係。歯基礎誌 **17**: 110-115, 1975.
 - 45) 森脇 豊，古座谷隆，下出直悠，可児徳子，堤定美，山賀礼一：牛歯エナメル質の成熟に伴う結晶性の变化について。歯理工誌 **9**: 78-85, 1968.
 - 46) 森脇 豊，可児徳子，堤 定美，山賀礼一：フーリエ解析法による象牙質。骨の結晶性の評価。歯理工誌 **11**: 50-57, 1970.
 - 47) 森脇 豊，可児徳子，堤 定美，山賀礼一：人歯牙エナメル質の結晶性について，II，フーリエ解析法による検討。歯理工誌 **11**: 58-63, 1970.
 - 48) 森脇 豊，井田一夫，山賀礼一：炭酸イオンを含むヒドロキシアパタイトの格子不整。日化 **1975**: 796-800, 1975.
 - 49) Johnson, N. W.: Differences in the shape of human enamel crystallites after partial destruction by caries, EDTA and various acids. *Archs. Oral Biol.* **11**: 1421-1424, 1966.
 - 50) Jongebloed, W. L.: The dissolution single crystals hydroxyapatite in citric acid and lactic acids. *Calc. Tiss. Res.* **15**: 1-9, 1974.
 - 51) Scott, D. B., Simmelink, J. and Nygaard, V.: Structural aspects of dental caries. *J. Dent Res.* **53**: 165-178, 1974.
 - 52) 一條 尚，山下靖雄：エナメル質の微細構造と齲蝕像について。齲蝕感受性（須賀昭一その他編）94-116，口腔保健協会，東京，1976。
 - 53) Watson, M. L. and Robinson, R. A.: Collagen-crystal relationships in bone. II. Electron microscope study of basic calcium phosphate crystals. *Am. J. Anat.* **93**: 25-60, 1953.
 - 54) Posner, A. S., Perloff, A. and Diorio, A. F.: Refinement of the hydroxyapatite structure. *Acta Cryst.* **11**: 303-309, 1958.
 - 55) Brown, W. E., Smith, J. P., Lehr, J. R. and Frazier, A. W.: Octacalcium phosphate and hydroxyapatite. *Nature* **15**: 1048-1054, 1962.
 - 56) Kay, M. I., Young, R. A. and Posner, A. S.: Crystal structure hydroxyapatite. *Nature* **12**: 1050-1052, 1964.
 - 57) Trautz, O. R.: Crystalline organization of dental enamel. In *Structural and Chemical Organization of Teeth* (Edited by Miles, A. E. W.), 165-200, Academic Press, New York and London, 1967.
 - 58) Young, R. A. and Spooner, S.: Neutron diffraction studies of human tooth enamel. *Archs. Oral Biol.* **15**: 47-63, 1969.
 - 59) Hancollas, G. H. and Mohan, M. S.: The growth of hydroxyapatite crystals. *Archs. Oral Biol.* **15**: 731-745, 1970.
 - 60) Young, R. A.: Implication of atomic substitutions and other structural details in apatites. *J. Dent Res.* **2** (Suppl.): 193-203, 1974.
 - 61) Tomson, B. T. M. and Nancollas, G. H.: The growth of calcium phosphates on natural enamel. *Calc. Tiss. Res.* **19**: 263-271, 1976.
 - 62) 山賀礼一，森脇 豊：歯の磷酸カルシウム (Hydroxyapatite) の結晶構造。歯界展望 **38**: 189-192, 1971.
 - 63) 寒河江登志朗，平井五郎：APATITE の結晶学 (1)：Ca deficient hydroxyapatite のX線粉末回折強度の計算。日大口腔科学 **4**: 102-105, 1978.
 - 64) 寒河江登志朗，平井五郎，神津知男：APATITE の結晶学 (2)：Fluorapatite と Hydroxyapatite の結晶構造におけるカルシウム-隣接原子間距離について。日大口腔科学 **4**: 149-153, 1978.
 - 65) 小沢幸重，奥田綾子，平山勝憲：イヌのエナメル質結晶成長に関する電顕的検討。日大口腔科学 **5**: 261-264, 1979.
 - 66) 一條 尚，山下靖雄，赤堀 宏：ヒトのエナメル質結晶の微細構造と齲蝕像について。

- ル質結晶に関する観察I. 超微細構造について. 歯基礎誌 23 : 101-114, 1981.
- 67) 一條 尚, 山下靖雄 : エナメル質結晶の超微細構造. 歯界展望 57 : 805-815, 1981.
 - 68) 一條 尚, 山下靖雄 : 齲蝕によるエナメル質結晶の溶解について. 歯界展望, 別冊 91-95, 1982.
 - 69) Ichijo, T., Yamashita, Y., Akahori, H., Kanaya, K. and Baba, N. : Observations on the ultrastructures of human dental apatite crystals. *Electron Microscopy* 3 : 51-52, 1982.
 - 70) Kanaya, K., Baba, N., Shino, M., Ichijo, T., Osumi, M. and Horne, R. W. : Digital processing method for structural analysis of an electron micrograph. *Int. J. of Scan. electron microscope, Related Tech. and Appl.* 2 : 1395-1410, 1982.
 - 71) Ichijo, T. and Yamashita, Y. : Observations on the structural features of human enamel crystals. In *Mechanisms of Tooth Enamel Formation* (Edited by Suga, S.), 205-218, Quintessence Publishing Co., Tokyo, 1983.
 - 72) Warrington, R. : On the decomposition of tricalcic phosphate by water. *J. Chem. Soc.* 26 : 983-989, 1873.
 - 73) Rathje, W. : The phosphates. II. Neutral and basic phosphates of the alkali earth metals. *Ber.* 74 B : 342-349, *Chem. Abs.* 35 : 4922, 1941.
 - 74) Bale, W. F., Hodge, H. C. and Warren, S. L. : Roentgen-ray diffraction studies of enamel and dentine. *Am. J. Roentgenol. Rad. Therapy* 32 : 369-376, 1934.
 - 75) Bale, W. F. : A comparative roentgen-ray diffraction study of several natural apatite constituents of bone and tooth substance. *Am. J. Roentgenol. Rad. Therapy* 43 : 735-744, 1940.
 - 76) Gilda, J. E. : Studies on the physical properties of rodent enamel. II. Density distribution and X-ray diffraction pattern. *J. Dent. Res.* 30 : 828-836, 1951.
 - 77) Gerould, C. H. : Ultramicrostructures on the tooth as revealed by the electron microscope. *J. Dent. Res.* 23 : 239-245, 1944.
 - 78) Richards, A. G. and Thomassen, L. : Microstructure of tooth surfaces as revealed by electron microscope. *J. Am. Dent. Assn.* 31 : 772-776, 1944.
 - 79) Gerould, C. H. : Electron microscope study of the mechanism of fluorine deposition in teeth. *J. Dent. Res.* 24 : 223-233, 1945.
 - 80) Boyle, P. E., Hillier, J. and Davidson, N. R. : Preliminary observations on the enamel of human and guinea pig teeth using the electron microscope. *J. Dent. Res.* 25 : 156, 1946.
 - 81) Sognnaes, R. F., Scott, D. B., Ussing, M. J. and Wyckoff, R. W. : Electron microscopy of enamel of teeth in various stage of development. *J. Dent. Res.* 31 : 85-93, 1952.
 - 82) Scott, D. B. and Wyckoff, R. W. : The study of enamel by electron microscopy. *J. Am. Dent. Assn.* 44 : 377-385, 1952.
 - 83) Scott, D. B. and Bethesda, M. S. : Microscopic studies of dental tissues. I. Electron microscopy of tooth structure. *Oral Surg. oral Med. oral Path.* 5 : 527-535, 1952.
 - 84) Fearnhead, R. W. : Preparation of ultrathin sections of calcified tissues by means of a diamond knife. *J. Dent. Res.* 35 : 962, 1956.
 - 85) Fearnhead, R. W. : Preparation of ultrathin sections of mineralized human enamel. *Nature* 185 : 550-551, 1960.
 - 86) Kerebel, B. and Daculsi, G. : Ultrastructural study of amelogenesis imperfecta. *Calcif. Tiss. Res.* 24 : 191-197, 1977.
 - 87) Kerebel, B., Daculsi, G. and Kerebel, L. M. : Ultrastructural studies of enamel crystallites. *J. Dent. Res. Special Issue B.* 58 : 844-850, 1979.
 - 88) Daculsi, G. and Kerebel, L. M. : Ultrastructural study and comparative analysis of fluoride content of enameloid in sea-water and fresh-water sharks. *Archs. Oral Biol.* 25 : 145-151, 1980.
 - 89) Johnson, N. W. : Some aspects of the ultrastructure of early human enamel caries seen with the electron microscope. *Archs. Oral Biol.* 12 : 1505-1521, 1967.
 - 90) Johansen, E. : Microstructure of enamel and dentin. *J. Dent. Res.* 43 (Suppl.) : 1007-1020, 1964.
 - 91) Jongebloed, W. L., Molenaar, I. and Arends, J. : Orientation-dependent etchpit penetration and dissolution of fluorapatite. *Caries Res.* 7 : 154-165, 1973.
 - 92) Arends, J. : Dislocations and dissolution of enamel (Theoretical considerations). *Caries Res.* 7 : 261-268, 1973.
 - 93) Arends, J. and Jongebloed, W. L. : Dislocations and dissolution in apatites theoretical considerations. *Caries Res.* 11 : 186-188, 1977.
 - 94) Arends, J. and Jongebloed, W. L. : Ultrastructural studies of synthetic apatite crystals. *J. Dent. Res. Special Issue B*, 53 (B) : 837-842, 1979.
 - 95) Tyler, J. E. : Comparative dissolution studies on human enamel and fluorapatite. *Caries Res.* 4 : 23-30, 1970.
 - 96) Swancar, J. R., Scott, D. B., Simmelink, J. W. and Smith, T. J. : The morphology

- of enamel crystals. In *Tooth Enamel* (Edited by Stack, M. V. and Fearnhead, R. W.), 233-239, John Wright & Sons Ltd., Bristol, 1971.
- 97) Voegel, J. C. and Frank, R. M.: Single crystal electron diffraction of normal and carious human enamel apatites. *Caries Res.* **11**: 189-194, 1977.
- 98) Aoba, T., Takahashi, J., Okazaki, M. and Moriwaki, Y.: High-voltage electron microscopic study of dislocation in hydroxyapatite. *J. Dent. Res.* **57**: 708, 1978.
- 99) Aoba, T., Takahashi, J., Yagi, T., Doi, Y., Okazaki, M. and Moriwaki, Y.: High-voltage electron microscopy of radiation damages in octacalcium phosphate. *J. Dent. Res.* 1980, in Press.
- 100) Glas, J. E. and Omnell, K. A.: Studies on the ultrastructure of dental enamel. I. Size and shape of the apatite crystallites as deduced from X-ray diffraction data. *J. Ultrastruc. Res.* **3**: 334-344, 1960.
- 101) Posner, A. S., Stutman, J. M. and Lippincott, E. R.: Hydrogen bonding in the calcium deficient hydroxyapatite. *Nature* **188**: 486-487, 1960.
- 102) Berry, E. E. and Leach, S. A.: The structure of some calcium deficient apatites. *Archs. Oral Biol.* **12**: 171-174, 1967.
- 103) Elliott, J. C.: Recent progress in the chemistry, crystal chemistry and structure of the apatites. *Calcif. Tiss. Res.* **3**: 293-307, 1969.
- 104) Zapanta-Legeros, R., Legeros, J. P. and Trautz, O. R.: The effect of various ions on the unit cell dimensions and crystallinity of the apatites. *J. Dent. Res.* **43** (Suppl.): 775-776, 1964.
- 105) 岡崎正之, 土井 豊, 高橋純造, 森脇 豊: 合成 CO_3 含有アパタイトの物理化学的性状—結晶性と溶解性—. *歯基礎誌* **22**: 97-101, 1980.
- 106) Dedhia, M. G., Young, F. and Higuchi, W. I.: Mechanism for the retardation of the acid dissolution rate of hydroxyapatite by strontium. *J. Dent. Res.* **52**: 1097-1109, 1978.
- 107) Tse, C., Welch, D. D. and Royce, B. S. H.: The migration of F^- , OH^- and O^{2-} ions in apatites. *Calcif. Tiss. Res.* **13**: 47-52, 1973.
- 108) McConnell, D.: Crystal chemistry of hydroxyapatite its relation to bone mineral. *Archs. Oral Biol.* **10**: 421-431, 1965.
- 109) Elliott, J. C.: Discussion of first session. In *Tooth Enamel* (Edited by Stack, M. V. and Fearnhead, R. W.), 50, John Wright & Sons Ltd., Bristol, 1965.
- 110) Elliott, J. C. and Young, R. A.: Conversion of single crystals of chlorapatite into single crystals of hydroxyapatite. *Nature* **214**: 904-906, 1967.
- 111) Young, R. A. and Elliott, J. C.: Atomic-scale bases for several properties of apatites. *Archs. Oral Biol.* **11**: 699-707, 1966.
- 112) Termine, J. D. and Lundy, D. R.: Hydroxide and carbonate in rat bone mineral and its synthetic analogues. *Calcif. Tiss. Res.* **13**: 73-82, 1973.
- 113) Zapanta-Legeros, R.: Effect of carbonate on the lattice parameters of apatite. *Nature* **206**: 403-404, 1965.
- 114) Elliott, J. C. and Trautz, O. R.: The interpretation of the infra-red absorption spectra of some carbonate-containing apatites. In *Tooth Enamel* (Edited by Stack, M. V. and Fearnhead, R. W.), 22, 54, John Wright & Sons Ltd., Bristol, 1965.
- 115) McConnell, D.: The crystal chemistry of carbonate apatites and their relationship to the composition of calcified tissues. *J. Dent. Res.* **31**: 53-63, 1952.
- 116) McConnell, D.: Recent advances in the investigation of the crystal chemistry of dental enamel. *Archs. Oral Biol.* **3**: 28-34, 1960.
- 117) Gore, J. T.: Individual susceptibility to dental caries. *J. Am. Dent. Assn.* **30**: 1018-1035, 1943.
- 118) Hallsworth, A. S., Weatherell, J. A. and Robinson, C.: Loss of carbonate during the first stages of enamel caries. *Caries Res.* **7**: 345-348, 1973.
- 119) Little, M. F. and Brudevold, F.: A study of the inorganic carbon dioxide in intact human enamel. *J. Dent. Res.* **37**: 991-1000, 1958.
- 120) Little, M. F.: Studies on the inorganic carbon dioxide component of human enamel. II. The effect of acid on enamel CO_2 . *J. Dent. Res.* **40**: 903-914, 1961.
- 121) Little, M. F.: Studies on the carbon dioxide component of human enamel. III. The effect of neutral and acid fluoride. *J. Dent. Res.* **40**: 915-920, 1961.
- 122) Hardwick, J. L.: Enamel caries a chemico-physical hypothesis. Phase one-chemical(cont.) *Brit. Dent. J.* **89**: 1-6, 1950.
- 123) Colidge, T. B. and Jacobb, M. H.: Enamel carbonate in caries. *J. Dent. Res.* **36**: 765-768, 1957.
- 124) Ingram, G. S.: The role of carbonate in dental mineral. *Caries Res.* **7**: 217-230, 1973.
- 125) LeGeros, R. Z., Trautz, O. R., LeGeros, J. P., Klein, E. and Shirra, W. P.: Apatite

- crystallites. Effects of carbonate on morphology. *Science* **155** : 1409-1411, 1967.
- 126) Okazaki, M., Aoba, T., Doi, Y., Takahashi, J. and Moriwaki, Y.: The effect of the calcium-phosphate feed molar ratios on apatite formation. *J. Osaka Univ. Dent. Sch.* **19** : 87-93, 1979.
- 127) Frank, R. M.: Etude au microscope électronique de l'email human adulte. *Actual. Odonto-stomat.* **13** : 13-35, 1959.
- 128) Frank, R. M., Sognnaes, R. F. and Kern, R.: Calcification of dental tissues with special reference to enamel ultrastructure. In *Calcification in Biological Systems* (Edited by Sognnaes, R. F.) No. 64, 163-202, Amer. Assoc. Adv. Sci., Washington, 1960.
- 129) Frank, R. M. and Sognnaes, R. F.: Electron microscopy of matrix formation and calcification in rat enamel. *Archs. Oral Biol.* **1** : 339-348, 1960.
- 130) Frank, R. M.: Conceptions nouvelles concernant l'email et sa genèse. *Archs. Oral Biol.* **4** (Special Suppl.) : 29-33, 1961.
- 131) Frank, R. M. and Nalbandian, J.: Aspects ultrastructuraux du mécanisme de la calcification. *Adv. in Fluorine Res. and Dent. Caries Prevention* **1** : 95-109, 1963.
- 132) Frank, R. M.: Les éléments cristallins inorganiques des tissus dentaires calcifiés normaux et pathologiques. *Acta Histochem.* **3** (Suppl.) : 64-88, 1963.
- 133) Selvig, K. A. and Halse, A.: Crystal growth in rat incisor enamel. *Anat. Rec.* **173** : 453-468, 1972.

- Fig. 4 An electron micrograph of the enamel crystals observed on cross section through the enamel crystals. The cross sectioned crystals show a considerable variation in shape and size, and have an irregular shape and irregular interlocking surfaces. The crystals are densely packed.
- Fig. 5 One cross sectioned enamel crystal at high magnification. In the inner structure of the crystal, the lattice image is observed as parallel striations, three sets intersecting each other at 120 degree angles.
- Fig. 6 A part of the crystal shown in Fig. 5 reproduced at higher magnification. In the crystal, a large number of spots arranged regularly can be seen. The striations of the (100) and (110) lattice planes in the apatite crystal were superimposed on the spots. The spots correspond to the crystal lattice of the enamel crystal.
- Fig. 7 A part of the cross sectioned enamel crystal shown at even higher magnification. The spots in place of the crystal lattice is clearly observed. The spots show a very regular arrangement and form a series of equilateral hexagons.
- Fig. 8 A selected region from the electron micrograph in Fig. 7 reproduced at very high magnification. The scale drawing shown in Fig. 3 was placed on top of the electron micrograph. Each spot observed in the crystal is arranged exactly to correspond with the position of the columnar Ca atoms and OH groups which constitute the unit cell in the hydroxyapatite structure of the crystal.
- Fig. 9a and 9b Processing results obtained from a electrograph shown in Fig. 8, using Digital processing method. Fig. 9a shows the diffraction pattern, which was sampled with a densitometer and Fourier-transformed by digital processing. Fig. 9b is the superimposition of all the reconstructed lattice image of OH, columnar Ca, screw axis Ca and PO_4 , which were selected among diffraction patterns shown in Fig. 9a.
- Fig. 10 The junction between two crystals A and B. The two crystals are completely connected except the region separated by intercrystal space (*).
- Fig. 11 An even higher magnification of the junctional region in Fig. 4. The two crystals are completely fused to each other in the junctional region at the atomic level.
- Fig. 12 A part of one enamel crystal sectioned transversely to the c-axis at high magnification. Near the center of the crystal, a dislocation due to lattice disorder can be observed parallel to the (100) lattice planes.
- Fig. 13 A part of a normal enamel crystal in cross section shown at high magnification. In the part shown by the frame there are a number of spot structures among the Ca atoms. When these spot structures are compared with a diagram of the atomic arrangement composing a hydroxyapatite structure, a slight irregular arrangement can be deduced in the region near to the PO_4 position. In the region marked with an arrow $\uparrow$, the absence of spots corresponding to the columnar Ca atoms, indicates that there was a calcium deficiency in this region.
- Fig. 14 A part of the surface of one enamel crystal sectioned transversely to the c-axis at high magnification. The crystal surfaces also are composed by the unit of the hexagonal cell. One layer of a series of hexagonal cells composing the crystal top lamination is already damaged by electron beams and destroyed (the layer marked with $\longleftrightarrow$).
- Fig. 15 A part of a cross sectioned crystal where crystals were damaged by the irradiation of the electron beam. In the part shown by A, only one hexagonal cell is damaged by electron beams.
- Fig. 16 Two crystals observed on cross section through the crystals in carious enamel. The dissolution progresses along the c-axis of the crystal, leaving a terraced cavity with an increasing volume. Although the steps of the cavity have severally different shapes, the edges of all steps of the cavity made by the carious dissolution process are expanded along the (100) lattice planes.
- Fig. 17 One cross sectioned carious enamel crystal at high magnification. The deepest region of a terraced cavity caused by the dissolution of caries has only one hexagonal cell dissolved to leave a hollow area (arrow). In the part shown by the circle, dislocations are observed.
- Fig. 18 An even higher magnification of the region dissolved by caries in Fig. 17. In the part shown by the circle in Fig. 16, 17, and 18, dislocations are observed.