エネルギー分散型X線分光法による歯科試料の 定性分析に関する研究

九州歯科大学口腔外科学第2講座 (指導: 梶山 稔教授)

九州歯科大学外科学講座 (指導: 草場威稜夫教授)

中 村 和 行

昭和56年12月25日受付

本論文の要旨の一部は第23回日本口腔外科学会総会 (昭和53年9月15日) および第39回九州歯科学会総会 (昭和54年6月10日) において発表した。

The Study on the Qualitative Analysis in the Dental Specimens Using the Energy Dispersive X-ray Spectrometer

Kazuyuki Nakamura

Second Department of Oral Surgery (Director : prof. Minoru Kajiyama)

Department of Surgery (Director : prof. Izuo Kusaba)

Kyushu Dental College, Kitakyushu, Japan.

The dental specimens collected in the daily clinical working were analysed and inspected by the analytical electron microscope (ASID-S, KEVEX 5500). The materials were the metal bonding porcelain, amalgam filling teeth, carious teeth, dental calculi, salivary calculi and alveolar bone.

The paper is aimed to show the principle of the present technique and its results of the elemental analysis.

The results were summerized as follows.

1. The spot analysis of the dental calculi indicated the peak of the zinc which could suggest the foreign body.
2. The enamel substance filling the amalgam metal revealed the peak of the copper. These dental materials during the physical analysis warn of the causal genesis of the contamination of the daily dental work.
3. The hemispherical particles were found on the outer surface of the lamellate salivary calculi, whose spot analysis displayed similarities to the sruface analysis of the inner part of the salivary calculi.

緒 言

近年, 分析技術は著しい進歩をみせ, さらに種々の元素分析装置が開発され, 歯や骨などを始めとする硬組織研究の分野にも導入されてきた. 走査型電子顕微鏡とエネルギー分散型X線検出器 (Energy Dispersive X-

Ray Spectrometer : EDX) を組合わせた, いわゆる分析電子顕微鏡は微小部の元素分析が可能で, 広く各分野に応用されている.

著者は本装置を使用して, 日常の歯科診療時に得られた種々の抜去歯牙, 歯石, 唾石および歯槽骨などの試料

表1 症 例

症例番号	症例 (年齢・性)	試 料	部 位	備 考
1	28 女	ポーセレン	上顎前歯部	断面研磨
2	26 男	アマルガム充填歯	左下顎大臼歯	断面研磨
3	50 男	根管充填歯	右上顎犬歯	断面, 根管側
4	30 女	歯 髓	右上顎犬歯	健全歯乾燥歯髓
5	24 男	唾 石	右顎下腺導管内唾石, 粒状, $1 \times 2 \text{ mm}$	表 面
6	25 女	歯 石	下顎中切歯間歯肉縁上	唇側面, 歯牙付着面
7	22 女	唾 石	右顎下腺導管内唾石, 球形, $3 \times 4 \text{ mm}$	割 面
8	21 女	アマルガム充填歯	右上顎犬歯	割 面
9	46 男	齲蝕歯	C ₃	割 面
10	30 女	齲蝕歯	C ₃	断面, 研磨面HCl処理
11	20 女	歯槽骨	左下顎完全埋伏歯の周囲骨	

断面の表面構造と、その微小部における元素分析所見とを対比検討した。ここに分析所見を示説して、所見の解析上、配慮の肝要な問題点の2, 3を具体的に指摘し、併せて興味ある分析所見の若干に、文献的考察を加えて報告する。

研究材料と方法

研究材料は日常の歯科診療時に得られた抜去歯牙、歯石、唾石および歯槽骨などで(表1)、試料は十分に表面を洗浄したのち、室温で乾燥させた。観察に際しては、任意に割を入れ、金で真空蒸着したのち、日本電子社製20KV走査型電子顕微鏡を用いて、その断面を観察した。なお、試料台との接着には両面テープ、およびdotiteを使用した。

EDXによる定性分析には KEVEX 5500型X線検出器を使用し、走査型電子顕微鏡(以下、走査電顕と略記)により観察断面の面、および点分析を行った。加速電圧は20KV、試料の吸収電位は $1 \times 10^{-11} \sim 10^{-12} \text{ mA}$ オーダーであった。

研 究 成 績

I. 予備的検討

各種の抜去歯牙、および唾石の一部を試料として、EDXによる定性分析所見を検討し、分析法の基礎的な事項についても小察を加えた。

A. 焼付ポーセレン義歯

金属焼付ポーセレン冠の接合部を走査電顕で観察し、200倍の倍率で面分析を行い、ポーセレンおよび金属部

の画像中点で、点分析を試みた(写真1-a)。

ポーセレン部の点分析ではアルミニウム(Al)、ケイ素(Si)、カリウム(K)、スカンジウム(Sc)などのピークが認められ(写真1-b)、金属部では5~8 KeVの相でクロム(Cr)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)などのピークがみられた(写真1-c)。また、接合部の面分析では、それぞれの点分析でみられた諸金属元素のピークが同時に描出されていた(写真1-d)。

B. アマルガム充填歯

アマルガム充填歯の水平断面で、前述の焼付ポーセレン義歯の場合と同様に、歯とアマルガムの接合部を走査電顕で観察し(写真2-a)、その面および点分析を行った。

接合部の面分析では、2.4Kevの水銀(Hg)に強いピークがみられ、その他にも、銀(Ag)、カルシウム(Ca)、亜鉛(Zn)、金(Au)などのピークが識別された(写真2-b)。歯質部分の点分析では、リン(P)およびCaの強いピークの他に、8.6KeVのZn、9.6 KeV前後のAuもしくはZnのピークも認められた(写真2-c)。

また、アマルガム部分の点分析では、2.0~2.4KeVのPもしくはHg、3.0KeVのAg、10.0および11.8 KeVのHgのピークがみられた(写真2-d)。

C. 根管充填歯

歯根部より根管充填剤を除去して断面を入れ、象牙質矢状断面と根管(歯髓)側面について、同一倍率で検討

した。

象牙質矢状断面 (写真3-a) の面分析では、マグネシウム (Mg), P, Ca のピークがみられた (写真3-b)。また、根管側面 (写真4-a) の面分析では、Mg, P, イオウ (S), 塩素 (Cl), Ca などのピークがみられた (写真4-b)。

なお、全く別個の根管充填歯から試料を採取した凍結乾燥歯髓 (写真5-a) でも、Mg, P に強いピークがみられ、K, Ca などのピークは相対的に低くなっていたが、CuおよびZnのピークも認められた (写真5-b)。

D. 唾 石

試料の中心軸を移動させずに、唾石の表面構造を走査電顕で観察し、弱拡大より強拡大にして、倍率による面分析所見の差異を検討した。

200倍の倍率で観察された唾石表面 (写真6-a) の面分析では、P, Cl, Ca の明らかなピークがみられ、

Cu, Zn などのピークも識別された (写真6-b)。10000倍の倍率で観察された唾石表面 (写真7-a) の面分析でも、ほぼ同一の図形として認められたが、Clのピークはバックグラウンドとの判別が困難であり、またP, Caのピークは、200倍の際に比べて低く表現されていた (写真7-b)。

E. 小 括

本研究は、EDX による定性分析を目的とした。したがって、試料の作製に当たっては、試料作製過程における微量元素の流出、不純物の混入などを考慮して、研究材料は採取後、十分に表面を洗浄して室温で乾燥し、任意の切断面を試料とし、金を真空蒸着するのみで観察に供した。上述の基礎的な検討の結果、以下のような知見が得られた。

1. 金属に焼付けられたポーセレンの接合部を走査電顕で観察し、その面分析所見とポーセレン部および金属部の点分析所見を対比したところ、各金属元素のピーク

写真1-a 金属焼付ポーセレン冠の水平断 ×200
M・金属部 P・ポーセレン部

写真1-c 金属部の点分析

写真1-b ポーセレン部の点分析

写真1-d ポーセレン・金属接合部の面分析

には、十分に再現性のあることが知られた（写真1）。

2. 同様に、アマルガム充填歯の面および点分析所見でも、諸種元素のピークの再現性が認められた（写真2）。

3. 根管充填歯の象牙質断面、根管（歯髄）側面および歯髄の面分析で、Mgの強いピークがみられた（写真3, 4, 5）。

4. 電子銃の軸を一定にしても、走査電顕の観察倍率によって、面分析の際のピークに相対的な変化がみられた（写真6, 7）。したがって、EDXによる分析所見の対比に当たっては、同一倍率、同一画面による検討が肝要のように考えられた。

II. 諸種試料の定性分析所見

日常の歯科治療時に得られた、石灰化物、歯牙（表1）などを材料として試料を作製し、EDXによる定性分析を行った。以下興味ある分析所見を供覧し、知見を述べ

る。

A. 歯石

試料は表1、症例6から採取された下顎中切歯に付着した歯石である。まず、矢状方向に縦割りにした断面を1000倍の倍率で走査電顕像（写真8-a）を検討し、その面分析を行った。Mg, P, S, Cl, Caなどの明らかなピークがみられ、Mn, CuおよびZnのピークも識別された（写真8-b）。

しかしながら、走査電顕画像面の中央部付近に異物様物質の付着（写真8-a：矢印）が認められたので、その点分析を行ったところ、Mg, Zn, Cuなどの強いピークがみられた（写真8-c）。次に、異物様物質の付着部位から画像面で横軸方向に平行移動した部位（写真8-a, ×印）で、点分析を試みたところ、先に行った面分析と同様な所見を示した（写真8-d）。

写真2-a アマルガム充填歯の水平断 ×200
A・アマルガム E・エナメル

写真2-c アマルガム充填歯・歯質部の点分析

写真2-b アマルガム充填歯・接合部の面分析

写真2-d アマルガム部分の点分析

また、同一の歯石で歯への付着面 (写真9-a) についても面分析を行ったが、その分析所見は、任意断面の面分析所見と、ほぼ類似の所見であった (写真9-

b)。

B. 唾 石

顎下腺管内より摘出された唾石 (表1, 症例7) の定

写真3-a 根管治療歯の象牙質矢状断 ×450

写真4-b 根管側面の面分析

写真3-b 象牙質断面の面分析

写真5-a 凍結乾燥をした歯髄 ×450

写真4-a 根管治療歯の矢状断と根管側面 ×450

写真5-b 凍結乾燥歯髄の面分析

性分析所見を供覧する。まず、唾石の長軸に対し横断面で唾石の層板構造を走査電顕像として観察し（写真10），その面分析を行い，Al，P，K および Ca のピークがみられた。

次いで，それぞれ200倍の倍率で，層板構造の外側部（写真11-a）と内側の中心部（写真12-a）を走査電顕像で観察し，その面分析を対比したところ，外側部（写真11-b）における P および Ca のピークは，中心部（写真12-b）に比べて，弱く表現されていた。

また，唾石の層板構造の層板間に介在して，しかも層板の外側に，走査電顕像で半球状の粒子が散見された（写真13-a）。この部の点分析所見は，唾石内側中心部の面分析所見と極めてよく類似し，P および Ca の強いピークが観察された（写真13-b）。

C. アマルガム充填歯

アマルガム充填歯（表1，症例8）の任意断面を試料として，アマルガム充填部より歯髄に至る歯の矢状断面を走査電顕像として観察し（写真14），その面分析を行うとともに，エナメル質の部で面および点分析を試みた。充填アマルガムに接したエナメル質の部（写真15-a）では，他部位に比較して，より明らかな Cu のピークが認められた（写真15-b）。

また，歯髄に近い部の象牙質（写真16-a）では，エナメル質の部に較べて，P および Ca のピークは弱く，2～3 KeV の相で，諸金属元素のピークも，全般的に低い印象をうけた。しかし，Mg のピークは明らかに識別された（写真16-b）。

D. 齲蝕歯

齲蝕歯（表1，症例9）の軟化象牙質部より健常歯髄に至る矢状断面（写真17）を作製し，軟化象牙質部にお

写真6-a 唾石の表面 ×200

写真6-b 唾石表面の面分析

写真7-a 唾石の表面 ×10,000

写真7-b 唾石表面の面分析

ける面 および点分析所見を、健常な象牙質部と対比した。

走査電顕像で、象牙細管の走行の乱れと表面構造の粗糙化がみられた軟化象牙質(写真18-a)では、全般的にピークは低く(写真18-b)、一方、健常な象牙質(写真19-a)では、PおよびCaで特に強いピークがみられ、また、S、Cl、Kなどにも軟化象牙質に比べて高いピークが認められた(写真19-b)。

しかしながら、象牙細管の走行に、なお、平行性が保たれている軟化象牙質部(写真20-a)では、健常な象牙質とほぼ同様にPおよびCaの強いピークがみられた(写真20-b)。

E. 酸処理齲蝕歯

齲蝕歯(表1, 症例10)をレジンに包埋して割を入れ、歯冠部の矢状断面(写真21)を研磨したのち、6 N

塩酸に1分間浸蝕処理したところ、エナメル質の表面は絨毛状となり、エナメル小柱も不鮮明となっていた(写真22-a)。象牙質の部では、象牙細管の走行に、なお平行性は保たれていたが、その辺縁は著しく不規則であった(写真23-a)。

このように酸処理をうけたエナメル質の面分析所見では、Caのピークがより強く出現し(写真22-b)、象牙質では、SおよびClなどのより強いピークが認められた(写真23-b)。

また、酸処理をうけた軟化象牙質の部では、象牙細管の走行は全く確認されず(写真24-a)、その定性分析所見でも、PおよびCaなどのピークは全般的に、弱く低くなっていた(写真24-b)。

F. 歯槽骨

抜歯された下顎埋伏智歯に付着していた歯槽骨(表

写真8-a 歯石の断面(水平断) ×1,000
〔註記〕 ↓: 異物様物質 ×: 対照部

写真8-c 歯石↓印部の点分析

写真8-b 歯石の面分析

写真8-d 歯石×部の点分析

写真9-a 歯石の歯牙付着面 ×1,000

写真9-b 歯石の歯牙付着面での面分析

写真10 唾石の断面 ×20

1, 症例11) を検討資料とした。走査電顕像(写真25-a)を観察後, その面分析を施行した結果, Mg, P, S, Cl, K およびCaなどに強いピークがみられ, Mn, Fe, Cu および Zn などにもピークがみられた(写真25-b)。

G. 小 括

日常の歯科・口腔外科治療中に得られた 試料の EDX 分析所見を検討し, 次のようなことが知られた。

1. 面分析の解析に際しては, 対象とした面に介在する異物ないし異物様物質に対する十分な吟味を要する。そのためには, 走査電顕像を慎重に読影し, 介在物に対する点分析を活用した(写真8)。

2. 唾石の層板構造の部で, 層板の外表に半球状の粒子が散見された。その点分析所見は, 唾石中心部の面分析所見と極めて類似した所見であった(写真13)。

3. アマルガム充填歯で, アマルガムに接したエナメル質の部では, 他部位に比較して, より明らかな Cu の

写真11-a 唾石外側における層板構造 ×200

写真11-b 唾石外側部の面分析

ピークがみられた（写真15）。

4. 齲蝕歯の軟化象牙質では、全般的なピークの低下がみられ、脱灰に起因した所見かと考えられた（写真18）。

5. 酸処理をうけた歯のエナメル質ではCa、象牙質ではSおよびClなどに、より強いピークが認められた（写真22, 23）。

考 察

電子線を試料表面に照射したときに発生する特性X線は、各元素固有の波長（エネルギー）を持っている。これを分光する方法に、波長分散型分光方式とエネルギー分散型方式がある^{1,2)}。著者の使用した装置は、後者の方式を採用したエネルギー分散型X線分光法（EDX）で、極めて短時間内に多元素の同時分析が出来る、しかも、低倍像の分析も可能な点が特長とされている^{3,4)}。しかし、定量分析の精度は悪く、あくまでも定性分析の

写真12-a 唾石の中心部 ×200

写真12-b 唾石中心部の面分析

写真13-a 唾石外側部の層板間にみられる球状の石灰化物（矢印） ×1,000

写真13-b 半球状石灰化物の点分析

写真14 アマルガム充填歯の矢状断面 ×15
E: エナメル質
D: 象牙質
F: アマルガム充填

範囲内にとどまるものである⁵⁾。

このような装置を走査電顕に組み込み、表面構造の観察と共に、元素分析を行う場合には、洗浄、固定、脱水などの試料作製過程で、試料に含まれていた微量元素の流出や、不純物の混入などが憂慮される⁶⁻⁸⁾。従って、今回の試料作製に当たっては、摘出材料の表面を十分に洗浄した後室温で乾燥し、任意の切断面を検討の対象とした⁹⁾。しかしながら、金の真空蒸着を行っているため、Auのピークの解析には、極めて慎重であらねばならない。

予備実験として、まず、ポーセレンと金属の接合部の面分析所見と、同一視野のポーセレン部および金属部の点分析所見を対比して、諸種元素ピークの再現性を検討した。ポーセレン部の点分析では、Al, Si, K および Sc のピークがみられ、金属部の点分析では、Si, Cr,

写真16— a アマルガム充填歯の歯髄側象牙質
×1,000

写真15— a アマルガム充填直下のエナメル質
×1,000

写真15— b アマルガム充填直下のエナメル質の面分析

写真16— b アマルガム充填歯の歯髄側象牙質での面分析

写真17 齲蝕歯の矢状断面 ×20
SD: 軟化象牙質
D: 象牙質

Mn, Fe, Cu, Au などのピークが認められた。接合部の面分析でも、両部位の点分析で観察された各元素のピークは、明らかに識別され、ピークの再現性は良好であった (写真1)。また、このことは、ある面のなかに介在した元素組成の異なる部分を、点分析で指摘し得ることをも示唆した知見かと考えられた^{5,10)}。

同様な方法で、アマルガム充填歯についても検討を行い、面および点分析におけるピークの良い再現性が得られたが、エネルギー表示2.0KeV前後の相ではPとHgのピークが近接し、加速電圧が20KeVである本学の装置では、その識別は困難なように思われた。しかしながら、歯の点分析でCaに、アマルガム部の点分析でAgに、それぞれ明らかにピークの差異が認められ、組成の差は十分に表現されていた (写真2)。

また、唾石の表面構造を利用して、倍率による定性分析所見の変動を検討した。電子銃の軸 (試料の中心軸) を一定にして、倍率を200倍から10000倍にすると、面分

析の所見上、倍率10000では、Clのピークが識別困難となり、しかも、PおよびCaのピークは弱く表現されていた (写真6, 7)。したがって、分析所見の比較検討に当たっては、同一倍率の下で、可及的に同一画像面で行うことが望ましいように考えられた。一般に、低倍像では試料の凹凸による影響はうけにくい⁸⁾。

次に、日常の歯科臨床で得られた硬組織の定性分析所見の2, 3について、文献的な考察を加える。

歯を構成する無機質の基礎となる元素はCa, P, Mgで、その他、Na, K, 鉛 (Pb), Fe, Cu, Ag, Sn, Zn, Al, バリウム (Ba), ストロンチウム (Sr), カドミウム (Cd), Cr, Siなどの諸元素が検出されている^{9,11)}。今回の定性分析では、断面の面分析で、Mg, P, S, Cl, K, Ca, Mn, CuおよびZnなどのピークが認められ、ことに、従来、痕跡的とされてきたCuおよびZnのピークが、明らかに識別された点、極め

写真18-a 齲蝕歯の軟化象牙質 ×1,000

写真18-b 軟化象牙質の面分析

写真19-a 齲蝕歯の健全な象牙質部 ×1,000

写真19-b 齲蝕歯の健全な象牙質部の面分析

て興味深い知見かと考えられた。

しかしながら、走査電顕像で、たまたま異物様介在物の付着が認められ、その点分析を行ったところ、Cu および Zn の強いピークがみられた。最近では、歯石の分析電子顕微鏡を用いた分析結果も種々発表されているが、このような介在物を指摘し注意を喚起した報告はみられないようである。

歯科治療に用いられる薬剤および諸種材料には、比較的高濃度のCuあるいは Zn を含有したものもあり、アマルガム充填歯でアマルガムに接したエナメル質の部分にも、より強いCuのピークがみられている（写真15）。これらの所見には、治療薬剤あるいは歯科治療材料などによる汚染も否めないように考えられた。

また、唾石の表面あるいは剖面構造を観察し、その組成元素の分析を試みた報告は、必ずしも少なくはない（12~16）。

先に、教室の梶山（1964）^{17）}は、唾石の微細粉末を試

写真21 酸処理齲蝕歯の歯冠部矢状断面 ×15
歯冠部レジン埋没
R: レジン
E: エナメル質
D: 象牙質
S D: 軟化象牙質

写真20-a 齲蝕歯の軟化象牙質 ×1,000

写真22-a 酸処理エナメル質 ×1,000

写真20-b 齲蝕歯の軟化象牙質の面分析

写真22-b 酸処理エナメル質の面分析

料として、X線回析法¹⁸⁾による分析を行い、その結晶成分のほとんどは、hydroxyapatite であると報告しているが、反面では、異論もみられるようである。また、唾石の元素組成についても、X線マイクロアナライザーを用いた須賀、森永 (1980)¹⁹⁾、平野ら (1981)²⁰⁾、倉地ら (1980)²¹⁾の報告がある。しかしながら、唾石の層板構造と成分組成の相関関係については明確な結論は得られていないようである。

このような現状で、この度、唾石の層板構造の間に介在して、層板の外表に半球状の粒子が走査電顕像として観察され、しかも、その定性分析所見が、唾石中心部の所見と極めてよく類似していたことは注目されるべき知見かと考えられた (写真13)。しかし、あくまでも定性分析によるものであり、今後さらに検体数を増して、定量分析による検討を要する課題かと思われた²²⁾。

なお、EDX による定性分析は、齲蝕歯における軟化

象牙質の脱灰過程、歯牙酸浸蝕過程²³⁾の研究にも、有用な一手段かとも考えられたので、具体的にその所見についても記述した (写真18, 22, 23)。

総 括

走査電顕に EDXを組合わせた、いわゆる分析電子顕微鏡を用い、日常の歯科診療で得られた歯科領域における諸種試料を対象として、切断面の表面微細構造と、微小部定性分析 (面および点分析) 所見とを対比検討した。本学の装置は、最大加速電圧が20KVで、若干の制約はあったが、以下のような知見が得られた。なお、試料は任意の切断面とし、金を蒸着したのみで観察に供した。

I. 予備的検討知見

1. 金属焼付ポーセレン冠あるいはアマルガム充填歯を対象として、ポーセレンと金属、アマルガムと歯など

写真23— a 酸処理象牙質 ×1,000

写真23— b 酸処理象牙質の面分析

写真24— a 酸処理軟化象牙質 ×2,000

写真24— b 酸処理軟化象牙質の面分析

写真25-a 頰側の歯槽骨 ×1,000

写真25-b 歯槽骨の面分析

の接合部の面分析および点分析を行い、組成を異にするそれぞれの部分の点分析でみられた諸元素のピークが、面分析所見にも、十分に再現され得ることを確かめた。

2. 以上の所見から、面および点分析を行うことにより、ある面に介在した組成を異にする部位（部分）を鑑別し、指摘し得るように推察された。

II. 歯石および唾石の定性分析知見

1. 歯石の切断面の面分析で、Ca, P, K などの他に、従来、痕跡的とされていた Cu および Zn のピークも観察された。しかし、表面微細観察で異物様物質の付着が認められたので、その点分析を行ったところ、Cu および Zn の強いピークが認められた。この所見を示説し、日常の歯科治療に用いられることの多い薬剤あるいは材料による汚染も否めないように考えられたことを強調した。

2. 唾石切断面の層板相互間で、しかも層板の外表面に半球状の粒子が散見された。この部の点分析所見は、唾石中心部の面分析所見と類似の所見を示した。このことは、唾石の層板形成過程を知る上に、示唆に富む知見の

ように考えられた。

結 語

走査電子顕微鏡にエネルギー分散型X線分光器を組合わせた、いわゆる分析電子顕微鏡が、歯科試料の微小部定性分析に有用な一面を述べるとともに、分析所見の解析に当たり、配慮を要する若干の問題点に言及した。

とくに、歯石、唾石などの切断面の微小部定性分析所見の一端を示説し、文献的考察を加えて報告した。

稿を終わるにあたり、終始御懇篤な御指導、御校閲を賜った恩師、九州歯科大学口腔外科学第2講座梶山 稔教授ならびに九州歯科大学外科学講座草場威稜夫教授に満腔の謝意を表します。また、御教示、御鞭撻を戴きました本学口腔外科学第2講座北村 晃博士、九州歯科大学池尻 茂名誉教授に深謝します。

あわせて、御協力をいただきました教室員各位に感謝します。

引 用 文 献

- 1) 須賀昭一：X線マイクロアナライザによる硬組織の分析。歯界展望 32：113—120, 1968.
- 2) 須賀昭一：石灰化組織のX線マイクロアナリシス；光顕レベルでの微量分析。細胞 11：11—22, 1979.
- 3) 村田顕二：X線分析。電子顕微鏡 12：82—89, 1977.
- 4) 田中敬一：医学生物学領域における現状と展望。細胞 7：2—10, 1975.
- 5) 水平敏知：分析電子顕微鏡の医学・生物学領域への応用。電子顕微鏡 12：107—121, 1977.
- 6) 水平敏知・Russ, J. C.：分析電子顕微鏡；微小部X線分析の理論と生物医学的応用。日本メディカルセンター、東京、1978, 160—208.
- 7) 水平敏知：走査電子顕微鏡を用いての生物試料の元素分析法。細胞 3：66—79, 1971.

- 8) 渡部忠雄・永谷 隆：生物学におけるエネルギー分散型X線分光法について〔Ⅱ〕. 細胞 6：17—22, 1974.
- 9) 須賀昭一・田熊庄三郎・他：歯の研究法. 医歯薬出版, 東京, 1973, 262—268; 462—482.
- 10) 水平敏知・二重作豊：生物試料の微小部X線分析法による元素分析的研究. 日本臨床 34：35—43, 1976.
- 11) 須賀昭一・近藤 稔・他：各種動物エナメル質内での Cl, Mg, Na の分布のX線マイクロアナライザによる観察. 歯基礎誌 13：85—94, 1971.
- 12) 遠藤隼人：唾石構造の走査電顕による観察. 口科誌 24：217, 1975.
- 13) 岡田充弘：生体内結石のX線回析. 第1報. 歯石, 唾石, 外尿石 (排尿堆積物). 日口外誌 7：113—117, 1961.
- 14) 緒方卓郎：胆石の微細構造. 最新医学 30：948—956, 1975.
- 15) 久野吉雄・東 俊雄・小林一彦・三崎正春：長大な顎下腺管唾石症の1症例とその electron microprobe X-ray analyzer による分析. 日口外誌 16：61—65, 1970.
- 16) Anneroth, G., Eneroth, C. M. and Isacsson, G.: Morphology of salivary calculi. *J. Oral. Path.* 4：257—268, 1957.
- 17) 梶山 稔：唾石の構造に関する研究. 九州歯会誌 20：143—179, 1964.
- 18) Jensen, A. T. and Dan, M.: X-Ray crystallographic examination of calculi from salivary glands. *J. Dent. Res.* 31：620—634, 1952.
- 19) 森永 太：走査型電子顕微鏡による唾石の微細構造の観察. 29：254—267, 1980.
- 20) 平野吉雄・橋本昌典・宮原慎児・岩崎 均・太田隆夫・村田陸男：エレクトロンプローブ・X線マイクロアナライザーによる唾石成分の解析. 口科誌 30：359—367, 1981.
- 21) 倉地洋一・松本英彦・南雲正男・榎本昭二・滝口励司：走査電子顕微鏡による唾の観察. 日口外誌 75—81, 1980.
- 22) 小沢英浩・山本敏男：硬組織石灰化機構の研究と EDX の応用. 細胞 11：42—50, 1979.
- 23) Garberoglio, R. and Cozzani, G.: *In vivo* effect of oral environmental enamel; a scanning electron microscopic study. *J. Dent. Res.* 58：1859—1865, 1979.