アマルガム成分の象牙質浸透について

黒 崎 紀 正

東京医科歯科大学・第1歯科保存学教室（主任指導：総山孝雄教授）

（昭和45年10月15日受付）

Penetration of Elements from Amalgam into Dentin

Norimasa Kurosaki

Department of Operative Dentistry, School of Dentistry,
Tokyo Medical and Dental University
(Director: Prof. Takao Fusayama)

要旨：アマルガム構成成分のいかなる元素がいかなる場合に、どこまで歯質中に浸透するかを知るために、古いアマルガム充填を有する人の抜去歯牙と犬の歯の窩洞にそのままあるいは人工軟化象牙質を作ってアマルガム充填を施したものとを用い、その断面を肉眼および光学顕微鏡によって観察し、またX線マイクロアナライザーによって分析検討した結果、次のような知見が得られた。

1. 人のアマルガム充填抜去歯牙の窩底象牙質にはいろいろな範囲の褐色から黒褐色の着色がみられ、その部には多かれ少なかれCa濃度の低下が認められ、この部にはHgとAgは浸透していなかったが、SnとZnの浸透が認められた。その浸透の深さは軟化象牙質内にとどまっており、これより深く正常象牙質までおよんでいることはなかった。

2. 犬の正常象牙質窩洞にアマルガム充填を施したものでは実験期間にかかわらず、窩底象牙質の着色はみられず、またいずれの元素の浸透も認められなかった。

3. 犬の人工脱灰窩洞にアマルガム充填を施したものでは軟化象牙質の深部にかすかながら灰色に着色した層が観察されたが、HgとAgの浸透は認められず、SnとZnのみの著明な浸透がみられた。しかしその深さは軟化象牙質内にとどまっており、これより深く正常象牙質までおよんでいることはなかった。

4. 軟化象牙質に浸透したSnとZnの濃度は初期には窩底象牙質の表層部で高く、深部にいくにしたがって低くなっていたが、時日の経過とともに表層のいわゆる第1脱灰層相当部の濃度が低下し、逆に深層の第2脱灰層相当部に著明に蓄積されて、正常象牙質のやや手前に明瞭なピークを作った。

結 論

従来歯牙にアマルガム充填を施すとアマルガム構成成分が溶けて歯質内に浸透し、歯牙の変色を引き起こすことがあるといわれてきた。日常臨床においてアマルガ充填物を除去してみると、窩底象牙質の一部または全部にいろいろな程度の変色がみられることがあるが、ひどく変色している場

合は明らかに軟く、残留ウ蝕と考えられることが多い。

またアマルガム充填の臨床成績における歯牙の変色率は総山ら¹⁾による大学で充填された歯牙の統計では1.9%、松田²⁾による開業医で充填された歯牙の統計では9.0%であり、かような差は変色が発生するかどうかで充填時の窩洞の状態によってかわることを示すものと思われる。

長田³⁾によればアマルガム構成成分の歯質内浸透による臨床的な着色には次の2つの場合が考えられるとしている。1) アマルガムの一部が充填操作時に歯質内に侵入する。2) アマルガムを構成する金属が硫化金属を作り、それが歯質中に浸透する。1)について Witzel⁴⁾はアマルガムの一部が充填時に歯質内に圧入されることがあるとし、Bödecker⁵⁾は窩底部のアマルガムが十分硬化しないうちに象牙細管中に侵入し、それが硫化金属を作り、象牙質の着色を引き起こすとした。しかしもし充填時の圧力で材料の一部が歯質内に入るならば、変色は多かれ少なかれすべての窩洞に生ずるはずであるが、これは事実と反する。2)の硫化物の浸透について Applebaum⁶⁾はアマルガムが歯質中のリンパによって硫化物を作り、これがリンパの流れによって深部に運ばれるとし、Massler⁷⁾はアマルガム中の金属イオンがガルバニー現象により歯質中に運ばれ、それがおそらく口腔唾液により硫化物を作るのではないかとし、長田³⁾はアマルガム成分と歯質中の有機成分との化学反応によって硫化物を生ずるのではないかと考えている。

またアマルガムのいかなる成分が浸透するのかについて Massler⁷⁾は Spectrographic Analysis を用い、Hg, Ag, Sn, Zn, Cu の各元素を着色象牙質中に検出し、勝山⁸⁾、加藤⁹⁾はX線マイクロアナライザーを用い、象牙質中に同じ元素を認め、Zn 次いで Sn が深くまで浸透していたと報告している。一方 Stephen¹⁰⁾は同じくX線マイクロアナライザーで新鮮抜去歯牙を検索し、窩底象牙質中に Sn の浸透は認めたが Hg, Ag は浸透していなかったとしており、かように浸透する元素の種類およびその深さは人によって異なりどれを信じてよいかわからない。

そこで本研究ではいかなる場合に、いかなる成分がどの程度の深さまで浸透するかを、古いアマルガム充填を有する新鮮抜去歯牙の観察および犬の歯の実験により検討した。

材料と方法

試料の調製

人のアマルガム充填抜去歯牙

東京医科歯科大学歯学部付属病院で抜去したアマルガム充填歯牙のうち、外面的に2次ウ蝕のないと思われるものを10%中性ホルマリン溶液で固定し、注水下ダイヤモンドディスクで歯根部を取り除き、歯冠歯髄を除去後歯冠部のみを(充填物脱落防止のため)ポリエステル樹脂(リゴラック)に包埋した。次いで注水下で硬組織超薄切機により縦に半載した。その際ディスクによってアマルガム成分が歯質へ不用意に運ばれることを防ぐためにディスクは常に歯質から充填物の方向へ回転させた。半載された一方を肉眼および光学顕微鏡による観察の試料とした。もう一方はX線マイクロアナライザーにかけるために漸強アルコール列に浸漬して脱水し、スチレンモノマーに3日間浸漬して強化した後、再びポリエステル樹脂に包埋し、砥石研磨を行なった。この際も研磨操作によるアマルガム成分の歯質への移行が起こらないように研磨は必ず歯質から充填物の方向に行ない、さらに一度こすった砥石面は必ず水洗して、すり合わせした後再使用した。

犬の歯

成犬9頭にペントバルビタールナトリウムとチオペンタールナトリウムの混合液を静脈注射して全身麻酔を行ない、エアータービンを用いカーバイトバー(No. 70 松風社製)で上下左右の臼歯(8および9番)の頬側面に注水しながら円形の5級窩洞を各歯に2個づつ形成した。形成後加藤¹¹⁾による方法でラバーダムを用い実験歯を露出させ、各歯2窩洞のなかの1つの窩底を脱灰して人工軟化象牙質を作った。脱灰は窩底を除く部分をグリスで覆い、Plank & Rychlo の迅速脱灰液を1滴/秒の割合で15~20分間点滴して行ない、次いで1% NaOH を1滴窩洞にたらして中和し、ただちに十分水洗した後グリスを取り除いた。

かようにして作られた両窩洞を乾燥後、通法に従いアマルガム充填を施した。用いたアマルガムはZnを含まない松風スフェリカルアロイ(合金水銀比1.0:0.85)およびZnを含む而至ルナーゼントアロイ(合金水銀比1.0:1.6)で10秒間

機械練和したものである。

充填された犬はペットフード社の「ビタワン」を与えて飼育し、1日、30日、60日後に硝酸ストリキニーネを皮下に注射して屠殺し、顎骨を切って歯冠を切り取り、人のアマルガム充填抜去歯牙と同じ方法によって縦断面の試料を調整した。

肉眼および光学顕微鏡による観察

半載研磨面のアマルガム充填物直下の象牙質を肉眼およびオリンパス社製実体顕微鏡で観察した。

図1 X線マイクロアナライザー

X線マイクロアナライザーによる分析

日立製作所製 XMA 5型X線マイクロアナライ

ザー(図1)を用いた。資料面に日立製作所製真空蒸着装置でアルミニウム蒸着を施して電導性を与え、加速電圧20 KV, 試料吸収電流 $0.05\mu\text{A}$ でアマルガム充填物の窩底部より歯髄方向へ向かい、象牙細管に沿って線分析を行ない、Ca, Hg, Ag, Sn, Zn 各元素の濃度変化を測定した。同時に点分析、特性X線像による分析も行なった。

実験結果

肉眼および光学顕微鏡による観察

人のアマルガム充填抜去歯牙の窩底象牙質には

図2 人のアマルガム充填抜去歯牙の縦断面

図3 犬の歯に形成した窩洞にそのまま(A),あるいは人工軟化象牙質を作って(B)アマルガム充填を施したものの断面。両者とも箱形の5級窩洞を形成したのであるが、酸液で人工軟化したもの(B)は窩洞の側壁も溶かされるので窩洞の形が崩れている。

図4 人のアマルガム充填抜去歯牙の窩底象牙質の線分析曲線

ひどく着色している部分もあったが、多くの歯でいろいろな範囲の褐色から黒褐色までの着色がみられた(図2)。

犬の正常象牙質窩洞にアマルガム充填を施したものでは実験期間およびアマルガムの種類にかかわらず窩底象牙質の着色およびアマルガムそのものの侵入はみられなかった(図3-A)。また人工軟化象牙質を作って充填したものでは加藤の報告¹¹⁾した第1脱灰層、第2脱灰層が観察され、その深部にきわめてかすかながら灰色に着色した層が認められた(図3-B)。しかしアマルガムそのものが侵入した像はみられなかった。

X線マイクロアナライザーによる分析

人のアマルガム充填抜去歯牙

着色した窩底象牙質を線分析すると(図4)、その表層部には必ずCa量の低下がみられ、深部にいくにつれて徐々に濃度が高くなり、正常象牙質に移行していた。Snは明らかに浸透が認められ、その浸透境界は明瞭であった。しかし浸透が正常象牙質までおよんでいることはなかった。

Znはアマルガムの由来が不明であるため、アマルガム中にZnがほとんど含まれていないと思われるものでは検出できなかったが、Znを含む充填物をもつ窩底象牙質では軟化象牙質の深部まで浸透がみられたが、正常象牙質まではいっていないことはなかった。

HgおよびAgの量を示す線は低く、ほぼ水平な直線を描き、この部分には点分析で確めた結

果、象牙質内への浸透がないことが判明した。

なお本図のような分析曲線を読む場合には次の事項を考慮する必要がある。すなわち曲線の上下は同一元素について濃度の増減を示すが、その高さによる含有量変化のスケールは各元素によって一様ではない。また浸透元素の0レベルはそれら曲線の左方の水平部によって伺われるが、バックグラウンドとなるCa濃度の急激な変化に応じて若干変ることがあるので、かような曲線のわずかな上昇は必ずしも元素の浸透を示すものではない。かような場合の浸透の有無は別の点分析によって確認した。

犬の歯

図5 犬の正常象牙質にアマルガム充填を施した窩底象牙質の線分析曲線

図6 犬の正常象牙質とアマルガム充填との接触部断面の特性X線像

正常象牙質にアマルガム充填をしたもの
非脱灰窩洞(図5)の象牙質内のCa量は一定
であった。Hg, Ag, Sn, Zn いずれもアマルガム

の種類にかかわらず低くほぼ水平な直線を描き、
点分析で確めたところ、いずれの元素も象牙質内
への浸透は認められなかった。

図7 犬の人工軟化象牙質にアマルガム充填をした窩底象牙質の線分析曲線

特性X線像(図6)によってアマルガムと象牙質の境界の同一場所における諸元素の分布を比較したが、象牙質内には高濃度のCaのみがみられ、Hg, Ag, Sn, Znの浸透はみられなかった。かような所見は実験期間1日、30日、60日とかかわっても全く変らなかった。

人工軟化象牙質にアマルガム充填をしたもの脱灰窩洞(図7)の窩底象牙質のCaの曲線は著しく脱灰された軟化象牙質の表層部(第1脱灰層に相当)と強い傾斜をもって正常象牙質に移行する軟化象牙質の深層部(第2脱灰層に相当)および水平な正常象牙質部を示していた。

Snは極めて明瞭な濃度変化曲線を描き、象牙質内への浸透がみられた。その線は第1脱灰層の表層部で高く、深部にいくにつれて徐々に低くなり、第2脱灰層で再び高くなり、正常象牙質では低くほぼ水平であった。点分析で確めたところ正常象牙質には浸透が認められず、浸透の深さは必ず軟化象牙質中にとどまっていた。実験期間によるSnの各深さにおける濃度変化を模型図にすると図8のようになった。1日後ではアマルガム直下の第1脱灰層の表層部における濃度が著しく高く、深部にいくにしたがい低くなっていたが、一部には第2脱灰層まで浸透がおよび、この部の濃度がわづかに高くなっているのもあった。30日後

図8 犬の人工軟化象牙質にアマルガム充填を施した際のSnの浸透模型図

になると浸透はすべて第2脱灰層までおよび、正常象牙質より少し手前にピークを作っていたが、その濃度は第1脱灰層の表層部とほぼ同じくらいに高くなっていた。60日後になるとそのピークは著しく高くなり、第1脱灰層の表層部では濃度が低下してかえって低くなっていた。かような傾向は用いたアマルガムの種類にかかわらず変らなかった。

Znは無亜鉛の松風スフェリカルアロイを充填したものでは検出されず、亜鉛を含む而至ルナーゼントアロイを充填した歯にのみ象牙質への浸透がみられた。その線は第1脱灰層の表層部でわづかに高く、1日後にすでに第2脱灰層に達して、正常象牙質のやや手前にピークを作っていた。正常象牙質では低くほぼ水平となり、点分析で確めたところ、ここへの浸透は認められなかった。30日、60日後になってもこの状態は大して変らなかった。

HgおよびAgの線は象牙質内では低くほぼ水平であり、点分析で確めたところ象牙質内には浸透していないことが知られた。ただし第2脱灰層ではわづかな傾斜がみられたが、これはCaの濃度の急激な変化にもとづく0レベルの変動にすぎない。かような所見は実験期間および用いたアマルガムの種類にかかわらず同じであった。

特性X線像(図9)によって諸元素の分布を比

図9 犬の人工軟化象牙質とアマルガム充填との接触部断面の特性X線像

較すると、象牙質内には Ca 濃度の著しく低い第1脱灰層、やや高い第2脱灰層および著しく高い正常象牙質がみられた。Sn および Zn はアマル

ガム中および第1脱灰層の表層部と第2脱灰層に認められ、第2脱灰層中に特に濃度の高い帯が認められた。Hg および Ag はアマルガム中にのみ

高濃度にみられ、象牙質中には認められなかった。

考 察

歯質に浸透する元素について

本実験において歯質中への浸透がみられたのは Sn と Zn であった。これらの元素の浸透はこれまでの報告に一致している。アマルガムの硬化機序については古くから種々の学説¹²⁻¹⁴⁾があるが、現在もっとも妥当とされているのは Ryge ら¹⁴⁾の説で練和により次のような反応が生じるとされている。

β_1 相は未だ不明の点が多いので^{12) 13) 15)}さておき、他の相のうち特に腐食されやすいのは Sn を含む γ_2 相であると報告¹⁶⁻¹⁸⁾されている。浸透した Sn は主としてこの γ_2 相から溶出したものであると思われる。そしてその溶出にはそれ自体の大きなイオン化傾向が大いに関連している¹⁾と考えられる。

近年遅発膨張を避けるために Non Zinc Amalgam が多くなってきたが、Zn を含むものでもその量は副成分として合金中に 2% 以下含まれているにすぎない。Zn がアマルガムの反応にどのように関与し、どのような状態で存在するかは不明であるが、Zn はアマルガムからもっとも溶出しやすい元素¹⁹⁾とされており、その溶出は Sn と同様に大きなイオン化傾向に関連があると思われる。

Hg と Ag は本実験において歯質中への浸透がみられなかった。 γ_2 相に含まれる Hg はこの相が崩壊し Sn が溶出しても、Hg 自体のイオン化傾向が小さく、単独でアマルガムから分離するよりも Jørgensen²⁰⁾ らの報告のように、アマルガム内部に入り、未反応合金(γ)と再び反応するのではないかと考えられる。また γ_1 相の Hg はこの相が比較的安定であるために溶出しにくいものと考えられる。また Ag は弱点とされている γ_2 相には含まれておらず、しかもイオン化傾向が小さく、浸透がみられなかったのはむしろ当然であ

ると考えられる。本実験と同じように X 線マイクロアナライザーを用いて Stephen¹⁰⁾ も Hg と Ag の歯質中への浸透がなかったとしているが、加藤ら^{8) 9)} はこれらの浅い浸透がみられたと報告している。しかし線分析において歯質の最表層で高く、急激に低くなる曲線は電子ビームのスポットサイズから考えると、アマルガムの一部が歯質の最表層に付着しているだけでも同様な線がでると思われる。なお本実験においても軟化象牙質の線分析曲線をみると、Hg や Ag の線がその表層から深部に行くにつれてわづかに上昇しており、あたかもそれらが深部へ浸透したかのような感を与えたが、これは Ca 量の増加に伴う Hg や Ag の 0 レベルの上昇にすぎないのであって、実際には全く浸透していないことが点分析で確認された。

歯質のいかなる部に浸透するかについて

本実験において Sn と Zn の浸透がみられたのは軟化象牙質のみであり、正常象牙質にはみられなかった。その原因としては第 1 に軟化象牙質は脱灰により組織が粗となり、水分が多く、その中には歯質の分解産物も含まれているので、イオン化傾向の大きい Sn と Zn の溶出を促したのではないかと考えられる。

第 2 の原因としては軟化象牙質の低 pH が考えられる。MacGregor ら^{21) 22)} によれば人の軟化象牙質の pH は 4.2~4.6 くらいまでなるとされており、これによってアマルガム表面に接する水分が低 pH となり、Sn と Zn の溶出を促すことが考えられる。また犬の歯に作られた人工軟化象牙質でも脱灰後の中和が極めて短時間であったため、用いた酸の残存の可能性があった。かような酸性反応の存在は当然 Sn と Zn の溶出を促したのと考えられる。

本研究では正常象牙質中への浸透は認められなかったが、加藤⁹⁾ は Ca や P の濃度が大きく変っていない象牙質中にも Sn や Zn が浸透していたと報告している。しかしながら天然のウ蝕では人工脱灰したものほど Ca 濃度の急激な変化がないことが多いので、加藤⁹⁾ が報告している例の Ca 曲線が深部に行くにつれて、わづかながら上昇し

ていることは、その部がすでに軟化象牙質であったものと推測される。

浸透の深さについて

犬の人工脱灰窩洞にアマルガム充填後、浸透した Sn と Zn の濃度は初期には軟化象牙質の表層部で高く、深部に行くにしたがって低くなっていた。ところが30日、60日と時日を経過するにしたがって軟化象牙質深部の濃度が高くなり、表層部はかえって低くなった。その結果 Ca 濃度からしていわゆる第1脱灰層に相当すると思われる表層部ではかえって金属元素の含有量が低く、その奥の第2脱灰層に相当すると思われる部分に入ってから急速に濃度が高まっていた。しかし正常象牙質内へは全く浸透していなかったため、そのピークは正常象牙質のやや手前にあった。

第2脱灰層では象牙質の有機基質がまだ比較的健全であって、これに結合していた Ca が軽度の脱灰によって部分的に取り除かれていると思われ、かような部にはメラニン様色素も沈着結合しやすいことが Dreizen ら²³⁾によって報告されているが、本実験でこの部に Sn や Zn が沈着しやすいのも同様な理由によるものであらうと思われる。そして浸透してきた金属イオンがその部に結合沈着されると、そこでは溶液としてのイオン濃度が低くなるので、表層部にイオンのまま存在する金属元素がそこへ拡散移動し、それが結合沈着すると、また表層部から拡散移動してくるのであらう。この第2脱灰層の Sn と Zn 濃度のピークはかようにして作られたものであると思われ、同じような現象は軟化象牙質に硝酸銀を塗った際の Ag イオンの浸透^{24) 25)}にも認められている。第1脱灰層に金属元素が定着しにくく、通過してしまうのは、この部では脱灰の程度が著しく、有機基質の崩壊さえおこっているためであらうと想像される。

一方人の抜去歯牙のアマルガム充填下でも Sn や Zn は正常象牙質までは浸透していなかったが、その濃度は犬の人工軟化象牙質の場合と異なっており、最表層からかなり濃度が高く、深部に行くにしたがって濃度が低下していた。これは人の歯

牙にアマルガム充填を施す際に、第1脱灰層に相当するような著しく脱灰した部分はすでに取り除かれてしまっており、第2脱灰層に相当するような部分が主として残っていたためであらう。天然のウ蝕では多くの場合にメラニン様色素による天然着色^{26) 27)}が存在しており、したがってかような部分には後から浸透してきた Sn や Zn イオンが結合しにくかったことが金属元素濃度の明瞭なピークを作らなかった原因のひとつであらう。

アマルガム充填歯牙の変色について

上述のようにアマルガム成分のうち軟化象牙質中へ浸透しうる成分は Sn と Zn であるが、黒染された歯質内の金属がもし硫化物^{4) 7)}になっているとすれば、Zn の硫化物は白色²⁸⁾なので黒染の原因とはならず、Sn は黒色の硫化物²⁸⁾を作るので、これが歯質黒染の主要な原因であると思われる。なおかような金属元素は正常象牙質中には浸透しない故、アマルガム充填による歯質黒染は完全に防止しうる筈である。しかし寺嶋ら²⁹⁾は臨床的方法でウ蝕による軟化象牙質がどこまで除去されるかを検討し、大半のものに取り残されている可能性が大であると報告している。にもかかわらずアマルガム充填による歯質黒染の頻度がそれほど高くないのは、軟化象牙質のうちでも比較的深層のある部は残っていても、アマルガム中の Sn や Zn の溶出をおこさないのではないかと想像される。また奥瀬³⁰⁾は急性ウ蝕では、細菌が侵入していないが、かなり軟い象牙質がかなりの厚さで存在し、かような層は場合によっては残してもよいのではないかとしているが、このような場合にも歯質の黒染を絶対に防ごうとすれば適当な裏層が必要かもしれない。

総括ならびに結論

アマルガム構成成分のいかなる元素がいかなる場合に、どこまで歯質中に浸透するかを知るために、古いアマルガム充填を有する人の抜去歯牙と犬の歯の窩洞にそのままあるいは人工軟化象牙質を作ってアマルガム充填を施したものとを用い、その断面を肉眼および光学顕微鏡によって観察

し、またX線マイクロアナライザーによって分析検討した結果、次のような知見が得られた。

1. 人のアマルガム充填抜去歯牙の窩底象牙質にはいろいろな範囲の褐色から黒褐色の着色がみられ、その部には多かれ少かれ Ca 濃度の低下が認められ、この部には Hg と Ag は浸透していなかったが、Sn と Zn の浸透が認められた。その浸透の深さは軟化象牙質内にとどまっており、これより深く正常象牙質までおよんでいることはなかった。

2. 犬の正常象牙質窩洞にアマルガム充填を施したものでは実験期間にかかわらず、窩底象牙質の着色はみられず、またいずれの元素の浸透も認められなかった。

3. 犬の人工脱灰窩洞にアマルガム充填を施したものでは軟化象牙質の深部にかすかながら灰色に着色した層が観察されたが、Hg と Ag の浸透は認められず、Sn と Zn のみの著明な浸透がみられた。しかしその深さは軟化象牙質内にとどまっており、これより深く正常象牙質までおよんでいることはなかった。

4. 軟化象牙質に浸透した Sn と Zn の濃度は初期には窩底象牙質の表層部で高く、深部にいくにしたがって低くなっていたが、時日の経過とともに表層のいわゆる第1脱灰層相当部の濃度が低下し、逆に深層の第2脱灰層相当部に著明に蓄積されて、正常象牙質のやや手前に明瞭なピークを作った。

謝 辞

稿を終るにのぞみ、終始御懇篤な御指導、御校閲をいただいた総山孝雄教授に深く感謝いたします。また種々御指導いただいた第1理工学教室野本直教授、東北大学歯学部和久本貞雄教授に深く感謝し、さらに本研究に関して御援助いただいた本学医用器材研究所中野毅技師および保存学教室の各位に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) 総山孝雄, 和久本貞雄, 河野篤, 清水恵, 羽成基, 林健司: アマルガム充填の臨床成績, 歯材器誌, 8: 79-88, 1962.
- 2) 松田登: アマルガム辺縁部の事故の臨床成績, 日保歯誌, 9: 138-146, 1967.
- 3) 長田保: アマルガム充填による歯質着色につい

て, 歯界展望, 15: 27-31, 1958.

- 4) Witzel: Das Füllen der Zähne mit Amalgam, Berline, 1899.
- 5) Bödecker, C. F.: Anatomie und Pathologie der Zähne, Wien und Leipzig, 1899.
- 6) Applebaum, E.: Lymph Channels in Dentin and Enamel Stained by Amalgam, J. Dent. Res., 9: 487-502, 1929.
- 7) Massler, M. and Baber, T. K.: Action of Amalgam on Dentin, J.A.D.A., 47: 415-422, 1953.
- 8) 勝山茂, 加藤喜郎, 田中久義, 亀田寧久, 安田公年, 石川恵三, 黒崎哲三朗, 湯浅太郎, 鈴木栄, 岡村治朗: Electron Microprobe X-Ray Analyser によるアマルガム成分の歯質浸透に関する研究. 第1報 象牙質に対する浸透性について, 日保歯誌, 10: 231-244, 1968.
- 9) 加藤喜郎: アマルガムによる歯質汚染に関する研究, 歯学, 57: 419-455, 1969.
- 10) Stephen, H. Y. and Ingram, M. J.: Analyses of the Amalgam-Tooth Interface Using the Electron Microprobe, J. Dent. Res., 48: 317-320, 1969.
- 11) 加藤慎一: 生犬の歯の人工軟化象牙質の再石灰化について, 口病誌, 35: 613-625, 1968.
- 12) Ryge, G., Moffet, J. C. and Barkow, A. G.: Microstructural Observations and X-Ray Diffraction Studies of Silver-Tin Amalgams, J. Dent. Res., 32: 152-167, 1953.
- 13) Gayler, M. L. V.: The Setting of Dental Amalgam, Bri. D. J., 138: 245-251, 1935.
- 14) Ryge, G., Fairhurst, C. W. and Fischer, C. H.: The Present Knowledge of the Mechanism of the Setting of Dental Amalgam, J. Dent. Res., 32: 181-192, 1955.
- 15) 大谷宏, 堤定美, 山賀礼一: アマルガムの硬化反応における β_1 相の析出について, 歯材器誌, 21: 41-46, 1970.
- 16) Guthrow, C. E., Johnson, L. B. and Lawless, K. R.: Corrosion of Dental Amalgam and Its Component Phases, J. Dent. Res., 46: 1372-1381, 1967.
- 17) Kyselova, J., Vahl, J. und Zajicek, O.: Die Mikrostruktur der Amalgams als Zahnfüllungsmaterial nach Anodischer Korrosion, Dtsch. Zahnärztl. Z., 23: 631-641, 1968.
- 18) Jørgensen, K. D. and Saito, T.: Structure and Corrosion of Dental Amalgams, Acta. Odont. Scad., 28: 129-142, 1970.
- 19) 長谷川慧: アマルガム充填物組織構造の経時的変化に関する研究, 日保歯誌, 12: 232-241, 1970.
- 20) Jørgensen, K. D.: The Mechanism of Mar-

- ginal Fracture of Amalgam Fillings, *Acta. Odont. Scand.*, 23 : 347-389, 1965.
- 21) MacGregor, A. B.: The Position and Extent of Acid in Carious Process, *Arch. Oral. Biol.*, 4 : 86-91, 1961.
 - 22) Opdyke, D. L. J.: The Histochemistry of Dental Decay, *Arch. Oral. Biol.*, 7 : 207-219, 1962.
 - 23) Dreizen, S., Dreizen, B. A., Spirakis, C. N. and Spies, T. D.: In Vitro Studies on Effect of Furfural, Hydroxymethylfurfural and Tobacco Smoke on Demineralized an Noncarious Human Tooth, *J. A. D. A.*, 56 : 340-343, 1958.
 - 24) Miller, W. D.: Preventive Treatment of the Teeth, with Special Reference to Silver Nitrate, *Dent. Cosmos* 47 : 913-922, 1905.
 - 25) Howe, P. R.: A Method of Sterilizing and Its the Same Time Impregnating with a Metal, Affected Dental Tissue, *Dent. Cosmos*, 59 : 891-904, 1917.
 - 26) Deakins, M.: The Isolation of Melanin-Like Substance from Carious Organic Matrix of Human Dentin, *J. Dent. Res.*, 20 : 39-44, 1941.
 - 27) Dreizen, S. and Green, H. I.: A Comparison of the Chemical Nature of a Synthetically Produced Pigment and the Naturally Occurring Pigment Associated with Dental Caries, *Os. Om. Op.*, 2 : 922-924, 1950.
 - 28) 日本化学会編：化学便覧，1958.
 - 29) 寺嶋節子，渡辺三雄，黒崎紀正，河野篤：臨床的に軟化象牙質を除去した後の残存象牙質の硬さについて，日保歯誌，11 : 115-120, 1969.
 - 30) 無瀬孝一：ウ蝕象牙質の硬さと着色および細菌侵入度との関係，口病誌，31 : 187-200, 1964.