

Αδαμαντίνη: Χημική σύνθεση και μορφολογία

Φ. ΜΑΧΑΙΡΑ¹, Γ. ΠΑΛΑΓΓΙΑΣ²

Εργαστήριο Οδοντικής Χειρουργικής, Τμήμα Οδοντιατρικής του Α.Π.Θ.

Enamel: Chemical composition and microstructure

F. MAHERA¹, G. PALAGIAS²

Dept of Operative Dentistry, Aristotle University of Thessaloniki

Περίληψη

Η αδαμαντίνη έχει αποτελέσει το αντικείμενο πολλών ερευνητικών εργασιών. Οι γνώσεις μας, σε σχέση με τη δομή και τη σύνθεση της αδαμαντίνης, εδραιώθηκαν το χρονικό διάστημα μεταξύ 1940 και 1970. Οι γνώσεις αυτές εμπλουτίστηκαν με την πάροδο του χρόνου. Σε αυτό βοήθησε, κυρίως, η πρόοδος της τεχνολογίας και η εφαρμογή νέων ερευνητικών μοντέλων. Η αδαμαντίνη περιβάλλει τη μύλη του δοντιού και έχει ως ρόλο την προστασία των υποκείμενων ιστών (οδοντίνη και πολφός) από τις βλαπτικές επιδράσεις που δημιουργούνται, κατά τη λειτουργία του στοματογναθικού συστήματος. Η ανθρώπινη αδαμαντίνη, όπως και οι άλλοι ενασβεστωμένοι βιολογικοί ιστοί (π.χ. οστά, οδοντίνη, οστεΐνη) αποτελείται από μια οργανική και μια ανόργανη φάση. Την ανόργανη φάση της αδαμαντίνης αποτελεί κυρίως ο απατίτης, όμοιος αλλά όχι ταυτόσημος σε ότι αφορά τη σύνθεση και τη δομή με τον καθαρό υδροξυαπατίτη. Επιπλέον, οι κρύσταλλοι του απατίτη διαφέρουν σημαντικά σε σχήμα, μέγεθος και συγκέντρωση ιχνοστοιχείων από αυτούς των οστών και της οδοντίνης. Επίσης, το οργανικό υπόστρωμα της αδαμαντίνης διαφέρει μοναδικά σε σύνθεση και συγκέντρωση (αναλογία ανόργανων και οργανικών συστατικών) σε σχέση με την οργανική φάση των οστών και της οδοντίνης.

Η σύνθεση της αδαμαντίνης, σαφώς, επηρεάζει την έναρξη, αλλά και την εξέλιξη της τερηδονικής προσβολής. Παρά το γεγονός, ότι η χημική σύνθεση της αδαμαντίνης δεν αποτελεί το μοναδικό παράγοντα που σχετίζεται με την ανάπτυξη της τερηδόνας, ορισμένα ιχνοστοιχεία θεωρούνται ότι αυξάνουν ή ελαττώνουν την αντίσταση των δοντιών στην τερηδόνα. Ωστόσο, με την υπάρχουσα τεκμηρίωση, δεν μπορεί να διατυπωθεί η άποψη ότι κάποιο συγκεκριμένο ιχνοστοιχείο συσχετίζεται άμεσα με την τερηδόνα, εκτός ίσως από το μολυβδαίνιο, το στρόντιο και το σελήνιο.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Αδαμαντίνη, ιχνοστοιχεία, τερηδόνα.

Summary

Enamel that covers the anatomical crown of a tooth is the hardest mineralized tissue in the human body. It has been the subject of a considerable number of investigations using a wide variety of histological, physical and chemical techniques. Human enamel, like other calcified or mineralized biological tissue (e.g., dentin, cementum, bone) is composed of an organic matrix and an inorganic or mineral phase. The inorganic phase of enamel is principally a calcium apatite, similar, but not identical to pure calcium hydroxyapatite in composition and structural properties. In addition, the apatite crystallites of enamel significantly differ in size, shape, orientation and specified concentrations of minor constituents from those of bone or dentin. Also organic matrix of enamel uniquely differs in composition and concentration (organic/inorganic ratio) from those of either bone or dentin. Enamel's unique microstructure consists of aligned prisms or rods, which run perpendicularly from dentinoenameljunction towards the tooth surface. The composition of enamel must obviously affect the initiation and progression of dental caries, thus an early field of research was to identify the chemical components of enamel. Such studies have attempted to identify changes in the major and minor inorganic composition of enamel. The objective has been to find which components increase or decrease susceptibility to caries. Initial studies focused on the major components: calcium, phosphate, carbonate and those elements easily analyzed, such as sodium, magnesium and chloride. Lately, trace elements in whole and surface enamel have been studied in detail. Research has also been concentrated on identifying the composition of enamel in relation to tooth type, tooth surface, age and geographic origin. Characterization of this tissue is important in searching for new possibilities to explain the resistance of enamel against caries and in developing optimal interactions between this biological substrate and dental biomaterials.

KEY WORDS: Caries, enamel, trace elements.

Στάλθηκε στις 31.4.2004. Εγκρίθηκε στις 23.6.2004.

¹ Μεταπτυχιακή φοιτήτρια

² Αν. Καθηγητής

Received on 31th April, 2004. Accepted on 23th Juny, 2004.

¹ Lecturer

² Associate Professor

1. Εισαγωγή

Η αδαμαντίνη έχει αποτελέσει το αντικείμενο πολλών ερευνητικών εργασιών. Η μελέτη της αδαμαντίνης εμφανίζει πολλές φορές δυσκολίες, και αυτό αποδίδεται τόσο στην ετερογενή της δομή όσο και στο γεγονός ότι παρά την σκληρότητα της (αποτελεί το σκληρότερο ιστό στον έμβιο κόσμο), γίνεται εξαιρετικά εύθραυστη, όταν διαχωρίζεται από την υποκείμενη οδοντίνη¹. Σε εκτενή βιβλιογραφική ανασκόπηση των Matsumiya, Takuma και T.Yanagisawa (1968) και των Yanagisawa και Sawada (1990) που αφορούσε τα μικρομορφολογικά χαρακτηριστικά των ενασβεστιωμένων οδοντικών ιστών^{2,3} διαπιστώθηκε ότι οι γνώσεις μας σε σχέση με τη δομή και τη σύνθεση της αδαμαντίνης εδραιώθηκαν το χρονικό διάστημα μεταξύ 1940 και 1970. Οι γνώσεις αυτές εμπλουτίστηκαν με την πάροδο του χρόνου. Σε αυτό βοήθησε, κυρίως, η πρόοδος της τεχνολογίας και η εφαρμογή νέων ερευνητικών μοντέλων⁴.

Το αδαμαντινικό υλικό συνίσταται από ανόργανους κρυστάλλους υδροξυαπατίτη (96% κατά βάρος), μικρές ποσότητες άλλων ανόργανων συστατικών, νερό και οργανικά συστατικά (περίπου 1%)⁵. Τα κυριότερα ανόργανα συστατικά που ανευρίσκονται στην αδαμαντίνη είναι το ασβέστιο, ο φώσφορος, το νάτριο, το μαγνήσιο και το χλώριο. Ο απατίτης, ο οποίος αποτελεί, κυρίως, την ανόργανη φάση της αδαμαντίνης είναι όμοιος, αλλά όχι ταυτόσημος σε ότι αφορά τη σύνθεση και τη δομή με τον καθαρό υδροξυαπατίτη. Επιπλέον, οι κρύσταλλοι του απατίτη διαφέρουν σημαντικά σε σχήμα, μέγεθος και συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων από αυτούς των οστών και της οδοντίνης. Επίσης, το οργανικό υπόστρωμα της αδαμαντίνης διαφέρει μοναδικά σε σύνθεση και συγκέντρωση (αναλογία ανόργανων και οργανικών συστατικών) σε σχέση με την οργανική φάση των οστών και της οδοντίνης¹.

Η αδαμαντίνη περιβάλλει τη μύλη του δοντιού και έχει ως ρόλο την προστασία των υποκείμενων ιστών (οδοντίνη και πολφός) από τις βλαπτικές επιδράσεις που δημιουργούνται κατά τη λειτουργία του στοματογναθικού συστήματος. Παράλληλα, προσφέρει την κατάλληλη επιφάνεια με την οποία επιτυγχάνεται η κατάτμηση, η λειοτριβήση και η μάσηση των τροφών. Εμβρυολογικά, προέρχεται από κύτταρα του στοματικού επιθηλίου, τα οποία με τη σειρά τους προέρχονται από το έξω βλαστικό δέρμα⁴. Είναι ο μοναδικός ενασβεστιωμένος ιστός επιθηλιακής προέλευσης, και ο μόνος ιστός, που δεν περιέχει κυτταρικά στοιχεία ή κύτταρα⁶.

Η αδαμαντίνη αποτελείται αποκλειστικά από ενασβεστιωμένες μονάδες, τα αδαμαντινικά πρίσματα. Κάθε πρίσμα αποτελείται από πολλούς κρυστάλλους υδροξυαπατίτη⁶. Το πάχος της αδαμαντίνης δεν είναι ομοιόμορφο σε όλη τη μυλική επιφάνεια των δοντιών.

Στα φύματα έχει πάχος 2,5 χιλ, στην υπόλοιπη μασητική επιφάνεια 1,8-2 χιλ, ενώ το πάχος της μειώνεται προοδευτικά στις αξονικές επιφάνειες των δοντιών μέχρι που μηδενίζεται στον αυχένα^{1,4,6}.

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η ανασκόπηση της βιβλιογραφίας που αφορά τα μορφολογικά χαρακτηριστικά και τη χημική σύνθεση της αδαμαντίνης. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στα ιχνοστοιχεία της αδαμαντίνης και στη σχέση αυτών με την τερηδόνα.

Οδοντινο-αδαμαντινική σύναψη

Η επιφάνεια συναρμογής της αδαμαντίνης με την οδοντίνη δεν είναι λεία, αλλά οδοντωτή ή με εγκοπές και χαρακτηρίζεται από πολλαπλές εγκοιλώσεις και προεξοχές. Η δομή αυτή προφυλάσσει τη σύναψη από πιθανές ρωγμές. Οι λεπτές και μικρού μήκους προεξοχές της οδοντίνης στην αδαμαντίνη ονομάζονται αδαμαντινικές άτρακτοι και εξυπηρετούν την καλύτερη σύνδεση των δύο ιστών¹. Οι εγκοιλώσεις και προεξοχές της οδοντινο-αδαμαντινικής σύναψης είναι πολύ εντονότερες στις περιοχές των φυμάτων, ενώ εμφανίζονται σχετικά αβαθείς στις αξονικές επιφάνειες των δοντιών⁶.

Σύμφωνα με πρόσφατη μελέτη του (Goldberg και συν.)⁷, η οδοντινο-αδαμαντινική σύναψη αποτελείται από δύο ξεχωριστά στρώματα: την εσωτερική απρισματική αδαμαντίνη (ΕΑΑ), η οποία διαφέρει σε κάποιο βαθμό από την αδαμαντίνη με πρίσματα και τον μανδύα οδοντίνης (ΜΟ), ο οποίος εμφανίζει πάχος 100-150μm και είναι λιγότερο ενασβεστιωμένος από την υπόλοιπη οδοντίνη. Στην περιοχή αυτή παρατηρείται αυξημένη συγκέντρωση ενζύμων, που σχετίζονται με την εκφύλιση των εξωκυτταρικών συστατικών και αυξητικών παραγόντων. Το γεγονός αυτό συνηγορεί υπέρ της άποψης, ότι η οδοντινο-αδαμαντινική σύναψη εμπλέκεται στον μεταβολισμό των ιστών.

Οστεϊνο-αδαμαντινική σύναψη

Οι δύο καλυπτήριοι οδοντικοί ιστοί (αδαμαντίνη – οστεϊνη) δε συναντώνται πάντα με ομοιόμορφο τρόπο. Στις περισσότερες περιπτώσεις, σε ένα ποσοστό μεγαλύτερο του 60-65%, μικρού πάχους δακτυλιοειδής ζώνη, ακύτταρης, χωρίς ίνες, οστεϊνης εναποτίθεται πάνω στην αυχενική μοίρα της αδαμαντίνης, χωρίς να παρατηρείται ιδιαίτερη σύνδεση μεταξύ των δυο ιστών. Οι δύο ιστοί απλώς εφάπτονται σε ποσοστό περίπου 30%, ενώ μόνο μικρό ποσοστό (μικρότερο του 10% των δοντιών) παρουσιάζει περιοχές που δε συνάπτονται οι δύο ιστοί και η οδοντίνη στον αυχένα παραμένει ακάλυπτη^{6,8}.

2. Δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά

Αδαμαντινικά πρίσματα

Πριν τη χρησιμοποίηση μικροσκοπικών τεχνικών με μεγάλη μεγέθυνση (πχ. ηλεκτρονικό μικροσκόπιο), οι πληροφορίες για τη δομή και σχήμα των πρισμάτων βασιζόνταν στην εξέταση τροχισμένων τμημάτων αδαμαντίνης στο μικροσκόπιο. Έτσι τα πρίσματα είχαν περιγραφεί ως επιμήκεις σχηματισμοί που σχηματίζουν ομάδες και περιβάλλονται από μεσοπρισμάτια ουσία. Μελέτες με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, στα μέσα της δεκαετίας του 1960, έδωσαν πιο σαφείς πληροφορίες αναφορικά με τη δομή και τη διάταξη των πρισμάτων¹.

Το 1965 οι Meckel και συν.⁹ διατύπωσαν ότι σε εγκάρσιες τομές η πλειοψηφία των πρισμάτων εμφανίζουν σχήμα κλειδαρότρυπας, ονομάζοντας το στρόγγυλο τμήμα κεφαλή και το λεπτότερο τμήμα ουρά. Η διάταξή τους γίνεται κατά τέτοιο τρόπο, ώστε η κεφαλή του ενός να βρίσκεται μεταξύ των λαϊμών των παρακείμενων πρισμάτων. Η κεφαλή του πρίσματος έχει μυλική κατεύθυνση, ενώ η ουρά του αυχενική κατεύθυνση. Στην κεφαλή οι κρύσταλλοι του υδροξυαπατίτη είναι τοποθετημένοι παράλληλα προς τον επιμήκη άξονα του πρίσματος, αποκλίνουν όμως προοδευτικά, καθώς πλησιάζουν προς την ουρά. Αυτή η κατασκευή αδαμαντινικού υλικού δεν περιλαμβάνει μεσοπρισμάτια ουσία¹. Μικρό ποσοστό των πρισμάτων, κυρίως, κοντά στην οδοντινο-αδαμαντινική σύναψη, εμφανίζουν σχήμα πετάλου⁶. Τα πρίσματα αυτά δε διαπλέκονται τόσο στενά μεταξύ τους, ώστε τμήματα του αδαμαντινικού ιστού να χαρακτηρίζονται ως μεσοπρισμάτια αδαμαντίνης¹. Η μεσοπρισμάτια αδαμαντίνη έχει την ίδια βασική δομή με την ενδοπρισμάτια¹. Η μοναδική ορατή τους διαφορά σχετίζεται με τον προσανατολισμό των κρυστάλλων^{1,5,10,11,12}. Η μεσοπρισμάτια αδαμαντίνη είναι πλούσια σε πρωτεΐνες¹⁰ και παρουσιάζει αυξημένη διαλυτότητα στα οξέα, σε σχέση με την ενδοπρισμάτια ουσία, επομένως εμπλέκεται στο μηχανισμό εξέλιξης της τερηδονικής προσβολής της αδαμαντίνης⁶. Επιπλέον, η αντοχή της είναι πολύ μειωμένη σε σχέση με αυτήν της ενδοπρισμάτιας ουσίας^{6,13}.

Ο περιπρισμάτιος υμένας περιβάλλει τα πρίσματα, κυρίως, στην κεφαλή τους. Ο υμένας αυτός έχει πάχος 0.2-0.5μm και αποτελεί ζώνη χαμηλότερου βαθμού ενσβεστώσεως και αντιστοίχως υψηλότερης συγκέντρωσης οργανικών συστατικών⁶.

Η διάμετρος των πρισμάτων ποικίλει από 4μm ως 7μm (4), οι περισσότεροι όμως συγγραφείς δίνουν ως μέση διάμετρο τα 5μm^{1,10,14}. Μερικοί ερευνητές αναφέρουν ότι σε εξωτερικές θέσεις παρατηρείται διεύρυνση της διαμέτρου των πρισμάτων^{15,16,17}, ενώ άλλοι δεν μπόρεσαν να βρουν διαφορές στη διάμετρο των αδαμαντινικών πρισμάτων^{18,19,20}. Οι Skobe και Stern

βρήκαν ότι η διάμετρος των πρισμάτων κοντά στην οδοντινο-αδαμαντινική σύναψη είναι περίπου 3-5 μm, ενώ στην επιφάνεια της αδαμαντίνης η διάμετρος ξεπερνάει τα 5 μm. Αναφέρουν, επίσης, ότι η διάμετρος των πρισμάτων στην περιοχή των φυμάτων είναι διπλάσια σε σχέση με την διάμετρο των πρισμάτων κοντά στην οδοντινο-αδαμαντινική σύναψη, ενώ στο μέσο και αυχενικό τριτημόριο της αδαμαντίνης τα πρίσματα δεν αυξάνουν τη διάμετρό τους σημαντικά²¹.

Ο αριθμός των αδαμαντινικών πρισμάτων για τα ανθρώπινα δόντια κυμαίνεται μεταξύ 5-12 εκατομμυρίων και είναι ίσος με τον αριθμό των αδαμαντινοβλαστών από τους οποίους και προέρχονται. Η πυκνότητα των πρισμάτων είναι 20.000-30.000 πρίσματα ανά mm² αδαμαντινικής επιφάνειας, ενώ στην περιοχή της οδοντινο-αδαμαντινικής σύναψης ο αριθμός αυτός είναι κατά 10% μεγαλύτερος^{6,17,21}.

Η πορεία των πρισμάτων από το σημείο που ενώνεται η αδαμαντίνη με την οδοντίνη μέχρι την επιφανειακή στιβάδα είναι κάθετη προς την οδοντινο-αδαμαντινική ένωση^{10,22}. Έτσι, στην περιοχή των φυμάτων τα πρίσματα πορεύονται παράλληλα προς τον άξονα του δοντιού. Στη μέση περίπου της μύλης φέρονται κάθετα προς τον επιμήκη άξονα του δοντιού, ενώ κοντά τον αυχένα αποκλίνουν λοξά προς τη ρίζα⁶. Η πορεία των πρισμάτων έχει περιγραφεί ευθεία με μικρές αποκλίσεις των πρισμάτων κατά των εγκάρσιου άξονα του δοντιού²³⁻²⁵. Νεότερες εργασίες^{1,4,21,26}, όμως, αναφέρουν ότι η πορεία των πρισμάτων δεν είναι ίδια σε όλο το πάχος της αδαμαντίνης. Στο εσωτερικό τριτημόριο της αδαμαντίνης ακολουθούν ελικοειδή πορεία. Στην περιοχή μάλιστα των φυμάτων ή του κοπτικού χείλους τα πρίσματα διαπλέκονται ανώμαλα και σχηματίζουν τους πλοκάμους της αδαμαντίνης^{1,4}. Στο μέσο τριτημόριο η πορεία τους αρχίζει να γίνεται περισσότερο ευθεία. Τέλος, στο εξωτερικό τριτημόριο τα πρίσματα είναι παράλληλα μεταξύ τους και καταλήγουν με γωνία μικρότερη από ενενήντα μοίρες στην εξωτερική επιφάνεια του δοντιού. Στα δύο εσωτερικά τριτημόρια της αδαμαντίνης τα πρίσματα παρουσιάζουν διπλή κάμψη και έτσι άλλοτε είναι κάθετα και άλλοτε παράλληλα με τον επιμήκη άξονα του δοντιού. Το φαινόμενο αυτό μάλιστα είναι πιο έντονο στη βάση των φυμάτων²¹.

Αντικείμενο έρευνας έχει αποτελέσει ο τρόπος με τον οποίο η αδαμαντίνη αυξάνεται σε επιφάνεια, καθώς απομακρύνεται από την οδοντινο-αδαμαντινική ένωση, ενώ ο αριθμός των πρισμάτων παραμένει σταθερός²¹. Με τη διευρυμένη διάμετρο των αδαμαντινικών πρισμάτων, την πλάγια σπειροειδή απόληξή τους και την αυξημένη ποσότητα μεσοπρισμάτιας ουσίας καλύπτεται η μεγαλύτερη επιφάνεια της εξωτερικής μοίρας της αδαμαντίνης σε σχέση με την εσωτερική⁶.

Η επιφανειακή-απρισματική αδαμαντίνη

Πολλοί ερευνητές έχουν καταγράψει την ύπαρξη

απρισματικής αδαμαντίνης στην επιφάνεια των δοντιών. Ο Gwinnett (1967) αναφέρει ότι η απρισματική αδαμαντίνη ανευρίσκεται σε ποσοστό περίπου 70% των δοντιών²². Αντίθετα, πολλοί ερευνητές αναφέρουν ότι εμφανίζεται σε ποσοστό 10-20%²⁷ ή πολύ σπάνια²⁸. Συνήθως δεν καλύπτει όλη την επιφάνεια του δοντιού, αλλά εντοπίζεται στις οπές και τις σχισμές, καθώς και στην αυχενική περιοχή^{1,4,14,22}.

Η στιβάδα αυτή της αδαμαντίνης έχει πάχος 20-30 μm ¹ και χαρακτηρίζεται από την απότομη αλλαγή στη διάταξη των κρυστάλλων. Οι κρύσταλλοι είναι παράλληλοι μεταξύ τους, πιο στενά συνδεδεμένοι και κάθετοι προς την εξωτερική επιφάνεια της αδαμαντίνης. Θεωρείται ότι είναι περισσότερο ενασβεστωμένη σε σχέση με την υπόλοιπη μάζα της αδαμαντίνης^{4,29,30}.

Η επιφανειακή αυτή απρισματική στιβάδα σε σχέση με την υπόλοιπη μάζα της αδαμαντίνης έχει δυο σημαντικές ιδιότητες. Η πρώτη ιδιότητα είναι ότι είναι σκληρότερη³¹ και η δεύτερη ότι είναι περισσότερο ανθεκτική στη διάλυση^{12,14}. Η δεύτερη αυτή ιδιότητα έχει συσχετισθεί με την εντονότερη ενασβεστίωση της στιβάδας αυτής, την παρουσία λεπτών στρωμάτων πρωτεϊνών και με την μεγαλύτερη συγκέντρωση του φθορίου στην επιφάνεια της αδαμαντίνης¹⁴.

3. Βιοχημεία αδαμαντίνης

A. Ανόργανα συστατικά

Το φωσφορικό ασβέστιο με τη μοριακή μορφή του υδροξυαπατίτη $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ αποτελεί το, κυρίως, ανόργανο δομικό υλικό της αδαμαντίνης.

Στα κύρια συστατικά της αδαμαντίνης συμπεριλαμβάνονται το ασβέστιο, ο φώσφορος, τα ανθρακικά, διάφορα οργανικά συστατικά και το νερό. Το ποσοστό του ασβεστίου κατά βάρος είναι 37%, ενώ του φωσφόρου κυμαίνεται μεταξύ 16% και 18%. Η ηλικία και η γεωγραφική προέλευση δε φαίνεται να επηρεάζουν τα ποσοστά αυτά³². Στα κύρια συστατικά της αδαμαντίνης μερικοί συγγραφείς συμπεριλαμβάνουν τέσσερα ακόμα στοιχεία, εξαιτίας της υψηλής τους συγκέντρωσης: το νάτριο, το μαγνήσιο, το χλώριο και το κάλιο³³. Στον πίνακα I³² φαίνονται οι συγκεντρώσεις των κυριότερων συστατικών στην ανθρώπινη αδαμαντίνη.

Είναι εμφανές, ότι οι διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις των υπολοίπων στοιχείων της αδαμαντίνης είναι πολύ μεγαλύτερες από αυτές του ασβεστίου και του φωσφόρου. Ως ένα βαθμό οι διακυμάνσεις αυτές, και όπως θα δούμε παρακάτω, και οι διακυμάνσεις στη συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων μπορούν να αποδοθούν στη διαφορετική μέθοδο ανάλυσης που χρησιμοποιείται κάθε φορά ή στην περίπτωση που οι μετρήσεις έγιναν σε ξηρό βάρος αδαμαντίνης, βάρος σκόνης αδαμαντίνης ή μη επεξεργασμένη αδαμαντίνη νεοεξαχθέντος δοντιού. Αναμφισβήτητα, όμως, υπάρχουν διαφο-

ΠΙΝΑΚΑΣ I

Συγκεντρώσεις των κυρίων συστατικών της αδαμαντίνης

Συστατικό	Κατά ξηρό βάρος αναλογία
Ca	33.6-39.4
P	16.1-18.0
CO ₃	2.7-5.0
Mg	0.25-0.90
Cl	0.19-0.30
K	0.05-.30
Na	0.25-0.90

ρές που οφείλονται στον τύπο του δοντιού, την ηλικία και τη γεωγραφική προέλευση. Κατά τη διάρκεια της διάπλασης των δοντιών διακυμάνσεις στην πρόσληψη νατρίου, χλωρίου και μαγνησίου από την τροφή επηρεάζουν την αναλογία των συστατικών αυτών στην αδαμαντίνη. Περαιτέρω αλλαγές θα συμβαίνουν και κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης της αδαμαντίνης³⁴.

Αθρακικά ιόντα

Η συγκέντρωση των ανθρακικών ιοντών στην αδαμαντίνη κυμαίνεται μεταξύ 2% και 6% κατά βάρος³⁵. Στην επιφανειακή αδαμαντίνη η συγκέντρωση των ανθρακικών είναι συνήθως 1-2%, ενώ σε βάθος 20 με 50 μm η συγκέντρωση αυξάνεται απότομα στο 5% και διατηρείται σταθερή μέχρι την οδοντινο-αδαμαντινική ένωση³⁶. Το μεγαλύτερο ποσοστό (85-90%) των ανθρακικών βρίσκεται σε θέσεις όπου κανονικά έπρεπε να υπάρχουν ιόντα φωσφόρου, ενώ σε ελάχιστες περιπτώσεις (10-15%) αντικαθιστούν υδροξυλικά ιόντα³⁵. Το μεγαλύτερο ποσοστό των ανθρακικών ιόντων ενσωματώνεται στην αδαμαντίνη κατά τη διάρκεια της αδαμαντινογένεσης³⁷.

Υψηλή συγκέντρωση των ανθρακικών ιόντων στην αδαμαντίνη αυξάνει την διαλυτότητά της στα οξέα, μειώνει το μέγεθος και την αρτιότητα των κρυστάλλων και πιθανώς μειώνει την ανθεκτικότητα των δοντιών στην τερηδόνα^{14,38-41}.

Νάτριο

Η συγκέντρωση του νατρίου στην αδαμαντίνη (μέση τιμή 0.7% κατά βάρος αναλογία)³³ είναι μεγαλύτερη από ό,τι σε οποιονδήποτε άλλο ανθρώπινο ιστό. Μια μικρή αύξηση στη συγκέντρωση του νατρίου παρατηρείται προς της αδαμαντινο-οδοντινική ένωση. Το μεγαλύτερο μέρος του νατρίου είναι προσροφημένο στην επιφάνεια του απατίτη ή βρίσκεται μέσα στον κρύσταλλο, κατόπιν ανταλλαγής με ιόντα ασβεστίου.

Κάλιο

Η συγκέντρωση του καλίου στην αδαμαντίνη υπολογίζεται ότι κυμαίνεται μεταξύ 0.3% και 0.4% κατά

βάρος αναλογία. Η συγκέντρωση του δεν εμφανίζει διακυμάνσεις μέσα στον ιστό⁴².

Μαγνήσιο

Η συγκέντρωση του μαγνησίου αυξάνεται σημαντικά προς την αδαμαντινο-οδοντινική ένωση. Η τιμή που δίνεται για τη συγκέντρωση του μαγνησίου για το σύνολο της αδαμαντίνης είναι 0.4% κατά βάρος και για την επιφάνεια 0.2%³³.

Χλώριο

Η συγκέντρωση του χλωρίου είναι σημαντικά μεγαλύτερη στην εξωτερική επιφάνεια της αδαμαντίνης (0,6% κατά βάρος), μειώνεται περίπου στο 0.1% στο μέσο της αδαμαντίνης και στη συνέχεια διατηρείται σταθερή⁴³. Η συγκέντρωση του χλωρίου στο σύνολο της αδαμαντίνης είναι 0.28% κατά βάρος³³. Ένα μέρος του χλωρίου θεωρείται ότι προέρχεται από τα στοματικά υγρά¹⁴. Το χλώριο, πιθανώς, δεσμεύεται σταθερά ή είναι ενσωματωμένο στον απατίτη, αποκλείοντας έτσι μια στοιχειομετρική σχέση μεταξύ νατρίου και χλωρίου¹.

Τα ιχνοστοιχεία της αδαμαντίνης

Πλήθος αναλυτικών μεθόδων έχουν χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ιχνοστοιχείων της αδαμαντίνης. Σε αυτές περιλαμβάνονται: ανάλυση με ενεργοποιημένα ηλεκτρόνια, στοιχειακή ανάλυση με εκκένωση τόξου¹⁴, φασματομετρία ατομικής απορρόφησης, φασματοσκοπία εκπομπής, ηλεκτροχημικές μέθοδοι, δευτερογενής εκπομπή ακτίνων X από προσβολή πρωτονίων, στοιχειακή φασματοσκοπία ενεργοποιημένου πλάσματος³³. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι κάθε ιχνοστοιχείο εμφανίζει διαφορετική ευαισθησία σε κάθε μέθοδο ανάλυσης, και έτσι ορισμένες μέθοδοι είναι πιο κατάλληλες από άλλες για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης ενός συγκεκριμένου ιχνοστοιχείου³³.

ΠΙΝΑΚΑΣ II

Τα ιχνοστοιχεία της αδαμαντίνης και οι συγκεντρώσεις τους

Συγκέντρωση (μg/g ή ppm)	Ιχνοστοιχεία
1000	Na, Cl, Mg
100–1000	K, S, Zn, Si, Sr, F
10–100	Fe, Al, Pb, B, Ba
1–10	Cu, Rb, Br, Mo, Cd, I, Ti, Mn, Cr, Sn
0.1–0.9	Ni, Li, Ag, Nb, Se, Be, Zr, Co, W, Sb, Hg
0.1	As, Cs, V, Au, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Y
Μη ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις	Sc, Ga, Ge, Ru, Pb, In, Te, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Hf, Ta, Re, Os, Ir, Pt, Ti, Bi, Rh

Τα περισσότερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα με εξαίρεση, κυρίως τα ραδιενεργά στοιχεία, έχουν αναγνωρισθεί στην ανθρώπινη αδαμαντίνη. Είναι χαρακτηριστικό, ότι με εξαίρεση το μόλυβδο, κανένα ιχνοστοιχείο με ατομικό αριθμό μεγαλύτερο του 60 δεν ανευρίσκεται στη νεαρή αδαμαντίνη⁴⁴. Στον πίνακα II³² δίνεται μια γενική εικόνα των ιχνοστοιχείων που μπορούν να βρεθούν στην αδαμαντίνη και οι συγκεντρώσεις τους. Τα στοιχεία αυτά προκύπτουν από 50 εργασίες σχετικές με τα ιχνοστοιχεία της αδαμαντίνης.

Φθόριο

Από πολλές μελέτες έχει επιβεβαιωθεί ότι η συγκέντρωση φθορίου στην αδαμαντίνη μειώνεται εκθετικά από την επιφάνεια προς το εσωτερικό μέχρι να φθάσει σε μια σταθερή τιμή στο μέσο τρίτο της αδαμαντίνης. Κοντά στην αδαμαντινο-οδοντινική ένωση η συγκέντρωση του φθορίου αυξάνεται πάλι σε σχετικά υψηλές τιμές, ιδιαίτερα στις περιοχές με χαμηλή πυκνότητα¹. Είναι σημαντικό να διαχωρισθεί το σταθερά συνδεδεμένο με την αδαμαντίνη φθόριο, από το χαλαρά συνδεδεμένο με την αδαμαντίνη φθόριο. Το φθόριο που βρίσκεται στην αδαμαντίνη με τη μορφή του φθοριοαπατίτη είναι σταθερά συνδεδεμένο και μπορεί να απομακρυνθεί από την αδαμαντίνη, μόνο με διάλυση του κρυστάλλου. Αντίθετα, μετά από μια τοπική φθορίωση το φθόριο ενσωματώνεται στην αδαμαντίνη με τη μορφή του φθοριούχου ασβεστίου ή σαν προσροφημένο στην επιφάνεια των κρυστάλλων φθόριο, δηλαδή χαλαρά συνδεδεμένο φθόριο⁴⁵.

Ψευδάργυρος

Η συγκέντρωση του ψευδαργύρου στην εξωτερική επιφάνεια της αδαμαντίνης είναι περίπου 0.05%, ενώ για όλη την αδαμαντίνη η τιμή αυτή είναι σημαντικά μικρότερη (0.02%)³³. Ο τρόπος κατανομής του ψευδαργύρου στην αδαμαντίνη είναι παρόμοιος με του φθορίου⁴⁶.

Θείο

Το μεγαλύτερο ποσοστό του θείου της αδαμαντίνης βρίσκεται με τη μορφή σουλφιδίων στην οργανική φάση. Η μέση συγκέντρωση του στην αδαμαντίνη έχει υπολογιστεί με φασματοσκοπία μάζας από τους Losee και συν στα 294 ppm⁴⁷.

Πυρίτιο

Αν και το πυρίτιο αποτελεί το δεύτερο, πιο σύνηθες, στοιχείο στο φλοιό της γης, δεν έχει δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στη σημασία και τη συγκέντρωση του ιχνοστοιχείου αυτού στους οδοντικούς ιστούς. Η μέση συγκέντρωση υπολογίζεται περίπου στα 190 ppm^{34,47,48}.

Στρόντιο

Η συγκέντρωση του μαγγανίου στην εξωτερική επιφάνεια της αδαμαντίνης είναι σχετικά μικρότερη (30 µg/g) σε σχέση με το συνολικό εύρος της (80 µg/g)³³. Άλλοι συγγραφείς αναφέρουν ότι η κατανομή του στρόντιου στην αδαμαντίνη είναι ομοιογενής^{14,49}.

Σίδηρος

Η συγκέντρωσή του σιδήρου για το σύνολο της αδαμαντίνης υπολογίζεται στα 30 µg/g και στα 125 µg/g για την εξωτερική επιφάνεια³³. Ο ρόλος του παραμένει αδιευκρίνιστος¹⁴.

Βάριο

Η μέση συγκέντρωση του βαρίου υπολογίζεται στα 15 ppm⁴⁸. Σε μεμονωμένα δόντια η αναλογία του μπορεί να κυμαίνεται από 0 έως 510 ppm⁵⁰.

Βόριο

Αποτελεί το ελαφρύτερο, μη μεταλλικό, ιχνοστοιχείο της αδαμαντίνης. Η μέση συγκέντρωση του βαρίου υπολογίζεται στα 15ppm⁴⁸. Σε μεμονωμένα δόντια η αναλογία του μπορεί να κυμαίνεται από 0 έως 190 ppm⁴⁷.

Αργίλιο και Τιτάνιο

Η συγκέντρωση των δύο αυτών ιχνοστοιχείων στην επιφάνεια της αδαμαντίνης εξαρτάται άμεσα από τη συγκέντρωση του φθορίου¹⁴.

Μόλυβδος

Μια μέση τιμή της συγκέντρωσης του χαλκού στην αδαμαντίνη υπολογίζεται μεταξύ 30 και 90 ppm¹⁴. Η συγκέντρωση του είναι λίγο μεγαλύτερη στην επιφανειακή αδαμαντίνη (12 µg/g) σε σχέση με το σύνολο της^{33,51}.

Μαγγάνιο

Η συγκέντρωση του μαγγανίου στην εξωτερική επιφάνεια της αδαμαντίνης είναι πολύ μεγαλύτερη (16 µg/g) σε σχέση με το σύνολο της (2 µg/g)^{33,52}.

Σελήνιο

Η κατανομή του σεληνίου στην αδαμαντίνη δεν έχει μελετηθεί¹⁴. Η συγκέντρωσή του στο σύνολο της αδαμαντίνης υπολογίζεται στα 0.4 ppm³².

Χαλκός

Μια μέση τιμή της συγκέντρωσης του χαλκού στην αδαμαντίνη είναι 20 ppm. Σύμφωνα με τους Brudevold και Steadman (1955) και τους Nixon και Smith (1962), η

κατανομή του χαλκού στην αδαμαντίνη είναι τυχαία και δε σχετίζεται με τη διαλυτότητα, την υποπλασία και την τερηδόνα^{53,54}. Αντίθετα, οι Reitznerova, Amarasiriwardena και Korcakova (2000) βρήκαν υψηλότερη συγκέντρωση χαλκού στην επιφάνεια της αδαμαντίνης (12 µg/g) σε σχέση με το σύνολο της (22 µg/g), γεγονός που πιθανώς σχετίζεται με τη διάβρωση των εμφρακτικών υλικών μέσα στην στοματική κοιλότητα³³.

Μολυβδαίνιο

Η συγκέντρωση του μολυβδαίνιου για το σύνολο της αδαμαντίνης υπολογίζεται μεταξύ 0.026 και 0.12 ppm⁵⁵.

Βανάδιο

Η συγκέντρωση του βαναδίου έχει υπολογιστεί ότι κυμαίνεται μεταξύ 0.2 και 0.5 ppm^{55,56}. Άλλοι ερευνητές όμως βρήκαν ότι η συγκέντρωση του βαναδίου μπορεί να φτάσει και το 1 ppm⁵⁷.

Τα ιχνοστοιχεία της αδαμαντίνης σε σχέση με την ευπάθεια των δοντιών προς την τερηδόνα

Παρά το γεγονός, ότι η χημική σύνθεση της αδαμαντίνης δεν αποτελεί τον μοναδικό παράγοντα που σχετίζεται με την ανάπτυξη της τερηδόνας, ορισμένα ιχνοστοιχεία θεωρούνται ότι αυξάνουν ή ελαττώνουν την αντίσταση των δοντιών στην τερηδόνα³³. Ο Navia⁵⁸ πρότεινε την κατάταξη των ιχνοστοιχείων σε:

1. τερηδονοστατικά (F,P)
2. λίγο τερηδονοστατικά (Mo, V, Cu, Sr, B, Li, Au)
3. χωρίς επίδραση στην τερηδόνα (Ba, Al, Ni, Fe, Pd, Ti)
4. ευνοϊκά για την τερηδόνα (Se, Mg, Cd, Pb, Pt, Si)
5. αβέβαια (Br, Be, Co, Mn, Sn, Zn, I)⁵⁸.

Στον πίνακα III συμβολίζεται με: (+) η τερηδονοστατική δράση, με (-) η τερηδογονόγος δράση και με (+ -) η μη σημαντική εξάρτηση της τερηδόνας από ορισμένα ιχνοστοιχεία της αδαμαντίνης σύμφωνα ορισμένους συγγραφείς^{14,39,59-100}.

Από τα αποτελέσματα του πίνακα γίνεται αντιληπτό ότι για ελάχιστα ιχνοστοιχεία υπάρχει συμφωνία μεταξύ των συγγραφέων. Η τερηδονοστατική ή τερηδογονόγος δράση των ιχνοστοιχείων αξιολογήθηκε στις περισσότερες εργασίες, με βάση είτε την επίδρασή τους στη διαλυτότητα της αδαμαντίνης είτε τη συγκέντρωσή τους στην επιφάνεια ή στο σύνολο της αδαμαντίνης ατόμων με συγκεκριμένη τερηδονική δραστηριότητα. Ωστόσο, με την παρούσα τεκμηρίωση, δεν μπορεί να διατυπωθεί η άποψη ότι κάποιο συγκεκριμένο ιχνοστοιχείο συσχετίζεται άμεσα με την τερηδόνα, εκτός ίσως από το μολυβδαίνιο, το στρόντιο και σελήνιο^{14,44}. Ο μηχανισμός δράσης των ιχνοστοιχείων στη τερηδόνα παραμένει άγνωστος. Οι πιθανοί μηχανισμοί

ΠΙΝΑΚΑΣ III

Σχέση ιχνοστοιχείων της αδαμαντίνης με την τερηδόνα

Στοιχείο	Εξάρτηση	Συγγραφέας	Στοιχείο	Εξάρτηση	Συγγραφέας
Φθόριο	+	DePaola και συν. 1975 Keene και συν. 1975 Little και Barrett 1976 Schamschula και συν. 1978 Poulsen και Larsen 1975 Edglander και Mellberg 1976 Curzon 1977 Curzon και Crocker 1978 Bischoff και συν. 1976	→		Rothman και συν. 1972 Glass και συν. 1973 Adkins και συν. 1974 Helle και Haavikko 1977 Curzon 1977
	+ -		Ψευδάργυρος	+	Barnes και συν. 1969 Barnes και συν. 1970 Adkins και συν. 1974 Weatherell και συν. 1974 G. N. Jenkins
Στρόντιο	+	Cadell 1964 Barnes και συν. 1969 Barnes και συν. 1970 Adkins και συν. 1974 Curzon και Losee 1977a Schamschula και συν. 1978 Little και Barrett 1976 Curzon 1977 Curzon και Crocker 1978 Vrbic και Stupar 1980 Spector και Curzon 1979		+(μειώνει τη διάλυση της αδαμαντίνης αλλά η τερηδονοστατική δράση δεν έχει επιβεβαιωθεί) -	Curzon 1977 Curzon και Crocker 1978
	+ -		Βανάδιο	+	Buttner 1963 Barnes 1969 Sandor και Denes 1972 Rothman και συν. 1972
Βάριο	+	Barnes 1969 Schamschula και συν. 1978 Curzon και Losee 1977a		+ -	Curzon και συν. 1974 Curzon και Crocker 1978
	-				
Κάλιο	+	Barnes και συν. 1969 Barnes και συν. 1970 Adkins και συν. 1974 Schamschula και συν. 1978 Curzon 1977 Curzon και Crocker 1978	Κασσίτερος	+	Curzon και Losee 1977a Weatherell και συν. 1974
				+(μειώνει τη διάλυση της αδαμαντίνης, αλλά η τερηδονοστατική δράση δεν έχει επιβεβαιωθεί) -	Curzon 1977
Μολυβδαίνιο	+	Adler 1953 Cadell 1964 Ludwig και συν. 1960 Jenkins 1967 Pinear και Bartels 1968 Anderson 1969 Barnes 1969 Curzon 1971	Λίθιο	+	Barnes και συν. 1969 Barnes και συν. 1970 Adkins και συν. 1974 Schamschula και συν. 1978
	+ -			-	Curzon και Losee 1977a
Βόριο	+	Cadell 1964 Barnes και συν. 1969 Barnes και συν. 1970 Adkins και συν. 1974 Curzon 1977	Νικέλιο	+	Curzon 1977 Curzon και Crocker 1978
Μαγνήσιο	+	Losee και συν. 1961 Plevona 1966 Barnes και συν. 1969 Barnes και συν. 1970	Μόλυβδος	+	Weatherell και συν. 1974
	-			+(μειώνει τη διάλυση της αδαμαντίνης αλλά η τερηδο-	

Στοιχείο	Εξάρτηση	Συγγραφείς
→	νοστατική δράση δεν έχει επιβεβαιωθεί) + -	Curzon και Crocker 1978 Barnes 1969 Brudevold και συν. 1977 Schamschula και συν. 1978
Αργίλιο	+ -	Barnes 1969 Curzon και Crocker 1978 Curzon και Losee 1977a
Σίδηρος	+	Curzon και Crocker 1978
Μαγγάνιο	+ -	Barnes 1969 Ludwig 1963 Glass και συν. 1973 Adkins και Losee 1970 Curzon και Crocker 1978 Glass και Rothman 1975
Σελήνιο	- + -	Hadjimarkos και Bonhorst 1959 Buttner 1970 Tank και Storvick 1960 Hadjimarkos 1961 Buttner 1963 Ludwig και Bibby 1969 Barnes 1969 Sucholn και συν. 1973 Cadell και Cousins 1960 Curzon και Crocker 1978 Retief και συν. 1976 Curzon 1977
Χαλκός	-	Barnes 1969 Curzon 1977 Curzon και Losee 1977a Curzon και Crocker 1978

δράσης που έχουν μελετηθεί αφορούν την επίδραση ορισμένων ιχνοστοιχείων στα εξής χαρακτηριστικά:

- στη διαλυτότητα της αδαμαντίνης
- στην παραγωγή οξέων από τα βακτήρια
- στην επανασβεσίωση της αδαμαντίνης
- στην μορφολογία των δοντιών (όταν επιδρούν κατά την περίοδο που διαπλάθεται το δόντι⁴⁴).

Σημαντικό, ακόμα, ρόλο φαίνεται να διαδραματίζουν οι αλληλεπιδράσεις των ιχνοστοιχείων μεταξύ τους. Έχει, για παράδειγμα, αναφερθεί ότι ιχνοστοιχεία όπως το μολυβδαίνιο, το βανάδιο, το βόριο και το κάδμιο αλληλεπιδρούν με το φθόριο και είναι ικανά να μεταβάλλουν τη συγκέντρωσή του στους οδοντικούς ιστούς και τις αντιτερηδονικές του ιδιότητες^{101,102}. Το ερώτημα, λοιπόν, σε ποιο βαθμό επηρεάζουν τα ιχνοστοιχεία της αδαμαντίνης (επιφανειακής ή συνολικής) την τερηδόνα απαιτεί περαιτέρω έρευνα, προκειμένου

να απαντηθεί.

Παράγοντες που επηρεάζουν την σύνθεση της αδαμαντίνης

A) Ο τύπος του δοντιού

Θεωρείται αμφίβολο, αν υπάρχουν εργασίες στις οποίες χρησιμοποιήθηκε ικανοποιητικός αριθμός δοντιών, έτσι ώστε να τεκμηριωθεί η άποψη ότι οι διάφοροι μορφολογικοί τύποι δοντιών διαφέρουν μεταξύ τους σε ό,τι αφορά τη χημική σύνθεση. Οι διαφορές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία είναι οι εξής:

1. Περικτικότητα της επιφάνειας της αδαμαντίνης σε φθόριο.
Είναι μεγαλύτερη στους τομείς σε σχέση με τους γομφίους.
2. Περικτικότητα σε πρωτεΐνες.
Είναι μεγαλύτερη στους γομφίους σε σχέση με τους τομείς.
3. Δεν έχουν αναφερθεί διαφορές στη σύνθεση της αδαμαντίνης μεταξύ των δύο φύλων¹⁴.

B) Η ηλικία

Το πιο χαρακτηριστικό στοιχείο της αδαμαντίνης που η συγκέντρωσή του μεταβάλλεται με την ηλικία είναι το φθόριο. Κατά τη διάρκεια της ζωής ενός δοντιού, ένα μέρος της επιφανειακής πλούσιας σε φθόριο στιβάδας της αδαμαντίνης χάνεται, εξαιτίας της μάσησης, του βουρτσίσματος της αποτριβής και της διάβρωσης. Ανάλογα με τη στοματική υγιεινή και τη χρήση φθοριούχου οδοντόκρεμας ή στοματικού διαλύματος, κάποια ποσότητα φθορίου επανακάταται στην αδαμαντίνη. Παρόλα αυτά υπάρχει μια καθαρή απώλεια φθορίου με την ηλικία. Έτσι, ενώ κατά την ανατολή των δοντιών η αδαμαντίνη περιέχει περισσότερο φθόριο στα κοπτικά ή μασητικά τριτημόρια και λιγότερο στα αυχενικά, με την πρόοδο της ηλικίας η διαφορά αυτή ελαττώνεται³⁹.

Η μεταβολή των ιχνοστοιχείων της αδαμαντίνης με την ηλικία δεν αποτελεί ένα συνηθισμένο φαινόμενο³². Παρόλα αυτά, τα επίπεδα ψευδάργυρου είναι χαμηλότερα σε δόντια που δεν έχουν ανατείλει σε σχέση με δόντια που έχουν ανατείλει, με μικρές, όμως, διαφορές κατά τη διάρκεια της ζωής⁴⁹. Μέτριες αλλαγές έχουν αναφερθεί και για άλλα ιχνοστοιχεία, όπως μείωση του μαγνησίου και του κασσίτερου.

Στον πίνακα IV, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από 14 εργασίες, στις οποίες μελετήθηκε η διακύμανση 19 ιχνοστοιχείων της αδαμαντίνης (εκτός του φθορίου) ανάλογα με την ηλικία. Για ορισμένα στοιχεία δεν υπήρχε συμφωνία μεταξύ των διαφόρων ερευνητικών εργασιών εργασιών γι' αυτό αναγράφονται δύο φορές³².

ΠΙΝΑΚΑΣ IV

Η διακύμανση των ιχνοστοιχείων της αδαμαντίνης με την ηλικία

Καμία αλλαγή	Μείωση	Αύξηση
Sr, Al, Si, Cr, Hg, Sb, Ag, Mn, Fe, Sn, I, Zn, Cu, Mg, Se	Sr, Mn, Zn, Cu	Pb, Na, K, Co, Se

Γ) Η γεωγραφική προέλευση

Πολλές εργασίες έχουν καταγράψει διακύμανση των ιχνοστοιχείων της αδαμαντίνης, ανάλογα με τη γεωγραφική περιοχή. Τα στοιχεία που εμφανίζουν τις μεγαλύτερες διακυμάνσεις είναι το φθόριο, το μαγνήσιο, το στρόντιο, το σελήνιο, ο ψευδάργυρος, το βάριο, το κάδμιο και ο μόλυβδος³². Στον πίνακα V παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από 12 εργασίες στις οποίες μελετήθηκε η διακύμανση ορισμένων ιχνοστοιχείων της αδαμαντίνης σε σχέση με τη γεωγραφική προέλευση¹⁰³.

ΠΙΝΑΚΑΣ V

Η διακύμανση των ιχνοστοιχείων της αδαμαντίνης με τη γεωγραφική προέλευση

Καμία διαφορά	Διαφορές	Πιθανές διαφορές
Sb	Zn	Ba
Mg	Sr	Pb
Ba	Cd	B
Se	Br	Cu
Ni	Fe	S2
Rb	Ag	Mn
Sn	Nb	Cl
U	Si	

Μεταβολές των κύριων συστατικών από την αναπτυσσόμενη στην ώριμη αδαμαντίνη

Ασβέστιο και φώσφορος

Η κατανομή του ασβεστίου και του φωσφόρου, κατά τη διάπλαση της αδαμαντίνης, είναι παρόμοια. Η συγκέντρωση του φωσφόρου στην αναπτυσσόμενη αδαμαντίνη κυμαίνεται από 9% έως 12% και προοδευτικά αυξάνεται για να φτάσει στο 17% στην ώριμη αδαμαντίνη¹⁰⁴. Ομοίως, η συγκέντρωση του ασβεστίου στην αναπτυσσόμενη αδαμαντίνη κυμαίνεται από 21% έως 26%, ενώ στην ώριμη αδαμαντίνη η αναλογία αυτή φτάνει το 35%¹⁰⁵. Ο λόγος Ca/P σύμφωνα με τους Hiller και συν. (1975)¹⁰⁶ παραμένει σταθερός κατά τη διάρκεια της διάπλασης της αδαμαντίνης. Αντίθετα, ο

Click (1979) χρησιμοποιώντας ανιχνευτές ιόντων βρήκε ότι ο λόγος Ca/P αυξάνεται παράλληλα, με το βαθμό ενασβεσίωσης της αδαμαντίνης¹⁰⁷.

Διαπιστώθηκε ακόμη από τους Hiller και συν. (1975)¹⁰⁸ και Robinson και συν. (1980)¹⁰⁸ ότι η συγκέντρωση του ασβεστίου και του φωσφόρου κατά βάρος ξηρής αδαμαντίνης, φτάνουν στα επίπεδα της ώριμης αδαμαντίνης πολύ πριν ολοκληρωθεί η ωρίμανση της αδαμαντίνης. Αντίθετα, η συγκέντρωση του ασβεστίου και του φωσφόρου κατά όγκο αδαμαντίνης αυξάνεται με αργότερο ρυθμό και φτάνει στα επίπεδα της ώριμης αδαμαντίνης, μόνο, κατά το τέλος της ωρίμανσης της. Το γεγονός αυτό αποδόθηκε στην παρουσία πόρων στην αναπτυσσόμενη αδαμαντίνη, οι οποίοι δημιουργούνται από την απώλεια πρωτεϊνών. Οι πρωτεΐνες αυτές αντικαθίστανται από νερό, το οποίο με τη σειρά του αντικαθίσταται από άλλες χημικές ενώσεις κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης της αδαμαντίνης¹⁰⁴.

Ανθρακικά ιόντα

Ο άνθρακας ανευρίσκεται στην αδαμαντίνη, κυρίως, με τη μορφή των ανθρακικών ιόντων. Τα ανθρακικά ιόντα ανιχνεύονται σε όλη τη διάρκεια της διάπλασης της αδαμαντίνης, ωστόσο παρατηρείται μείωση στη συγκέντρωσή τους με την ωρίμανση της αδαμαντίνης^{106,109,110}. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην απορρόφηση των ουσιών που περιέχουν άνθρακα, καθώς αναπτύσσονται οι κρύσταλλοι του υδροξυαπατίτη¹⁰⁶.

Φθόριο

Το φθόριο εναποτίθεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα επιφανειακά στρώματα της αδαμαντίνης μετά την ανατολή των δοντιών¹¹¹. Ο ρόλος του φθορίου κατά τη διάρκεια της διάπλασης δεν έχει διευκρινιστεί πλήρως. Παρόλα αυτά, κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης, όπου η αδαμαντίνη είναι πορώδης, υψηλές συγκεντρώσεις ανευρίσκονται στην επιφάνεια της αδαμαντίνης, εξαιτίας της πορώδους αυτής δομής¹¹². Κατά τη διάρκεια του προεγκριτικού σταδίου η συγκέντρωση του φθορίου είναι σχετικά υψηλή, γεγονός που υποδηλώνει ένα ρόλο του φθορίου στη διάπλαση της αδαμαντίνης, από τα πρώτα κιόλας στάδια του σχηματισμού των κρυστάλλων.

Νάτριο και Χλώριο

Σε όλη τη διάρκεια της διάπλασης το νάτριο εμφανίζει υψηλές συγκεντρώσεις, προφανώς, εξαιτίας της παρουσίας του νατρίου στο αναπτυσσόμενο αδαμαντινικό υλικό. Οι συγκεντρώσεις του χλωρίου φαίνονται να αυξάνονται, καθώς η διάπλαση εξελίσσεται. Το νάτριο που ανευρίσκεται στο αδαμαντινικό υλικό, πιθανώς, δεν προέρχεται από το χλωριούχο νάτριο, αλλά από άλλες ενώσεις. Το νάτριο μαζί με το χλώριο παίρ-

νουν μέρος στη διατήρηση του δυναμικού της κυτταρικής μεμβράνης μέσω της δράσης της Na/K-ΑΤΡάσης¹¹⁰.

B. Οργανικά συστατικά

Τα οργανικά συστατικά της αδαμαντίνης είναι ελάχιστα (1% κατά βάρος και 3% κατά όγκο) αποτελούν, όμως, ένα σημαντικό τμήμα της αδαμαντίνης. Πρόκειται, κυρίως, για πρωτεϊνικές ενώσεις και λιπίδια και δε θα πρέπει να συγχέονται με τον επίκτητο υμένα, ο οποίος σχηματίζεται από πρωτεϊνικά κλάσματα του σάλιου³². Η ανάλυση των οργανικών συστατικών της αδαμαντίνης απαιτεί πλήρη διαχωρισμό της από την οδοντίνη, η οποία αποτελείται σε μεγάλο ποσοστό από οργανικά συστατικά¹⁴.

Η κατανομή του οργανικού υποστρώματος της αδαμαντίνης είναι ανομοιογενής. Έτσι, στα εξωτερικά στρώματα της αδαμαντίνης περιέχονται πολύ λιγότερα οργανικά συστατικά σε σχέση με τα εσωτερικά στρώματα¹⁴. Το οργανικό υλικό σχηματίζει κάψες τόσο γύρω από τους κρυστάλλους¹¹³, όσο και γύρω από τα πρίσματα (περιπρισματίος υμένας)¹¹⁴. Υψηλό ποσοστό οργανικών συστατικών ανευρίσκεται, επίσης, στους αδαμαντινικούς θυσάνους, στα αδαμαντινικά πετάλια και στις αδαμαντινικές άτρακτους για τα οποία γίνεται λόγος στη συνέχεια.

Σχεδόν οι μισές από τις πρωτεΐνες της αδαμαντίνης παραμένουν από την προαδαμαντίνη, κατά την αδαμαντινογένεση^{32,115}. Οι μοριακές ενώσεις της προαδαμαντίνης που απομονώνονται στην ώριμη αδαμαντίνη είναι οι εξής¹¹⁶:

Οι *εναμελίνες* και οι *αμελογενίνες*, πρωτεϊνικές ενώσεις, που απομονώνονται, κυρίως, στον πυρήνα των πρισματίων.

Οι *αμελοβλαστίνες* (*αμελίνες* και μια δεύτερη ομάδα που αναφέρεται στην βιβλιογραφία με τον όρο «*sheathins*»), πρωτεϊνικές ενώσεις που απομονώνονται, κυρίως, στην περιφέρεια των πρισματίων.

Οι *ταφτελίνες*, πρωτεϊνικές ενώσεις που συναντώνται, κυρίως, σε ορισμένα στοιχεία της αδαμαντίνης, τους αδαμαντινικούς θυσάνους και τις αδαμαντινικές άτρακτους.

Τα αμινοξέα από τα οποία σχηματίζονται οι πρωτεΐνες της αδαμαντίνης είναι συνήθως: γλουταμικό οξύ, ασπαρτικό οξύ, σερίνη, λευκίνη και προλίνη^{4,14}.

Τα λιπίδια αποτελούν περίπου το 40% με 50% των οργανικών συστατικών. Σε αυτά περιλαμβάνονται χοληστερόλη, εστέρες χοληστερόλης, τριγλυκερίδια, μονογλυκερίδια, διγλυκερίδια, ελεύθερα λιπαρά οξέα και φωσφολιπίδια¹¹⁷. Στα οργανικά συστατικά συμπεριλαμβάνονται ακόμη η λακτάση και το άλας του κιτρικού οξέος. Το τελευταίο προέρχεται, κυρίως, από το σάλιο και την οδοντική πλάκα και η συγκέντρωσή του είναι περίπου 0.1%¹¹⁸. Η συγκέντρωση της λακτάσης είναι ακόμα μικρότερη¹⁴.

ΠΙΝΑΚΑΣ VI
Οργανικά συστατικά της αδαμαντίνης

	γομφίοι / προγόμφιοι	τομείς/ κυνόδοντες
Πρωτεΐνες	0.35-0.45	0.25-0.30
Κολλαγόνο	ίχνη	ίχνη
Λιπίδια	0.6	0.6
Άλας του κιτρικού οξέος	0.1	0.1
Σύνολο	1.1	1.0

Στον πίνακα VI αναφέρονται οι συγκεντρώσεις (ποσοστό σε ξηρό βάρος) των οργανικών συστατικών της αδαμαντίνης¹⁴.

Γ. Νερό

Το νερό ανευρίσκεται στην αδαμαντίνη σε πολύ μεγαλύτερη ποσότητα (4% κατά όγκο) σε σχέση με τα οργανικά συστατικά^{4,14,32}. Το 25% του νερού είναι χαλαρά συνδεδεμένο με το οργανικό υλικό, ενώ η μεγαλύτερη ποσότητά του είναι περισσότερο στενά συνδεδεμένη σαν κάψα ενυδάτωσης γύρω από τους κρυστάλλους του απατίτη^{119,120}.

3. Οι κρύσταλλοι του απατίτη

Οι κρύσταλλοι του υδροξυαπατίτη δεν είναι ορατοί στο οπτικό μικροσκόπιο, γιατί το μέγεθός τους είναι πολύ μικρό. Για τη μελέτη τους χρησιμοποιείται το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, το πολωτικό φως και η διάθλαση ακτινών Χ. Κατά τη διάρκεια σχηματισμού τους έχουν σχήμα λεπτής και επιμήκουσ ταινίας. Καθώς αναπτύσσονται, αυξάνονται κυρίως σε εύρος και πάχος και λιγότερο σε μήκος¹²¹⁻¹²³. Οι ώριμοι κρύσταλλοι έχουν σχήμα μεγάλων, επιμηκυσμένων, επιπεδωμένων εξαγώνων^{1,5}.

Όπως φαίνεται στον πίνακα VII δεν υπάρχει ομοφωνία μεταξύ των ερευνητών σε ό,τι αφορά το μέγεθος των κρυστάλλων¹²⁴⁻¹³². Οι διαφορές αυτές, καθώς και το μεγάλο εύρος τιμών που δίνουν ορισμένοι συγγραφείς πιθανώς να οφείλεται στο γεγονός, ότι το μέγεθος των κρυστάλλων διαφέρει από δόντι σε δόντι. Επιπλέον, πολλές φορές τα όρια μεταξύ παρακείμενων κρυστάλλων δεν είναι ορατά, με αποτέλεσμα σειρά κρυστάλλων να εκλαμβάνεται ως ένας, μεγάλου μήκους, ενιαίος κρύσταλλος.

Σύμφωνα με τους Warshawsky και Nanci (1982), εφόσον για τη μέτρηση των κρυστάλλων χρησιμοποιούνται εικόνες δύο διαστάσεων και όχι στερεοσκοπικές εικόνες, όλες οι αναφορές σε σχέση με τις διαστάσεις των κρυστάλλων δεν μπορούν να θεωρηθούν αξιόπιστες¹³³.

Οι κρύσταλλοι της αδαμαντίνης είναι περίπου 10 φορές μεγαλύτεροι σε όλες τους τις διαστάσεις σε

ΠΙΝΑΚΑΣ VII

Μέγεθος κρυστάλλων σύμφωνα με τη βιβλιογραφία

Μήκος	Πάχος	Ανάλυση	Ερευνητής
1μm	2000 Å	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο	Kennedy, Teuscher, Fosdick 1953
300-10000 Å (μέση τιμή 6000 Å)	400-1200 Å (μέση τιμή 500 Å)	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο	Ronnholm 1962
160-1000nm	30-120nm	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο Διάθλαση ακτίνων Χ Εκλέπτυνση αργό-ιονικών- ακτίνων	Yamauchi 1963 Frank 1965 Glas, Nylén 1965 Boyde 1976 Glas, Omnell 1960 Orams 1976
1μm	50nm		Jongebloed και συν. 1976

ΠΙΝΑΚΑΣ VIII

Προσανατολισμός των κρυστάλλων σύμφωνα με τη βιβλιογραφία

Μέθοδος	Απόκλιση κρυστάλλων από τον επιμήκη άξονα του πρίσματος	Ερευνητής
Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο	Παράλληλοι ή απόκλιση 20-40° Παράλληλοι ή απόκλιση έως 60°	J.J. Kennedy, G.W. Teuscher, L.S. Fosdick 1953 K. Little 1959 R. Mfrank και συν. 1960 E. Ronnholm 1962 K.A. Selvig 1972 A.J. Gwinnett 1967
Διάθλαση ακτίνων Χ	Οι κρύσταλλοι μπορούν να χωριστούν σε δυο ομάδες: μια ομάδα απόκλιση 5° και μια ομάδα 40°. Οι περισσότεροι κρύσταλλοι εμφανίζουν απόκλιση λιγότερο από 20° και πολύ λίγοι απόκλιση μεγαλύτερη από 35° Μέσος όρος απόκλισης 23,9° + - 4,2°	J. Twelis 1940 O.R. Trautz, E. Fessenden, E. Klein, H.E. Addelston 1953 A.J. Gwinnett 1967
Πολωτικό μικροσκόπιο	Απόκλιση 0-40ο (μέσος όρος 20 ο) Παράλληλοι στην κεφαλή του πρίσματος και απόκλιση 20° -45° στην ουρά Μέσος όρος απόκλισης 16,3° + - 4,2° εσωτερικό τριτημόριο 19° + - 7° μέσο τριτημόριο 16° + - 4° εξωτερικό τριτημόριο παράλληλοι	D.G. Lyon και A.I. Darling 1953 D.F.G. Poole και A.W. Brooks 1961 A.J. Gwinnett 1966 A.J. Gwinnett 1967
Άλλα αποτελέσματα από ανασκόπηση της βιβλιογραφίας, όπου δε διευκρινίζεται η μέθοδος	Απόκλιση στην ουρά 60° -80° Απόκλιση 0-70°(μέσος όρος 18°)	L.M. Silverstone A.J. Gwinnett 1992

σχέση με τους κρυστάλλους υδροξυαπατίτη των οστών και της οδοντίνης. Το αναλογικά, μεγάλο, μέγεθος των κρυστάλλων της αδαμαντίνης σε σχέση με τους κρυστάλλους της οδοντίνης και των οστών αποδίδεται στον αργό ρυθμό σχηματισμού τους. Οι σχετικά μεγάλες διαστάσεις των κρυστάλλων και η κατ'επέκταση μικρή αναλογία επιφάνειας ανά μονάδα βάρους των κρυστάλλων, πιθανώς, διαδραματίζει ένα πολύ σημαντικό ρόλο σε ορισμένες ιδιότητες της αδαμαντίνης¹⁴.

Οι κρύσταλλοι του υδροξυαπατίτη δεν έχουν σε όλο το πρίσμα, ομοιόμορφο προσανατολισμό. Στην κεφαλή είναι τοποθετημένοι παράλληλα προς τον επιμήκη άξονα του πρίσματος, αποκλίνουν όμως προοδευτικά, καθώς πλησιάζουν προς την ουρά. Ο προσανατολισμός των κρυστάλλων της αδαμαντίνης παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, αφού π.χ η διάλυση των κρυστάλλων κατά την εξέλιξη της τερηδονικής προσβολής γίνεται ταχύτερα κατά τον εγκάρσιο άξονα σε σχέση με τον επιμήκη^{124,134}.

Πολλοί παράγοντες έχουν θεωρηθεί υπεύθυνοι για αυτόν τον συγκεκριμένο προσανατολισμό των κρυστάλλων. Σύμφωνα με μια άποψη το οδοντινικό κολλαγόνο και/ή οι οδοντινικοί κρύσταλλοι του απατίτη στην περιοχή της οδοντινο-αδαμαντινικής σύναψης καθοδηγούν τη διάταξη των πρώτων κρυστάλλων της αδαμαντίνης, οι οποίοι στη συνέχεια επαναλαμβάνουν τη διάταξη αυτή, καθώς αυξάνονται κατά τον επιμήκη άξονα τους¹³⁵. Μια εναλλακτική άποψη είναι ότι η σύμφυτη και καθορισμένη διάταξη του οργανικού υλικού καθοδηγεί την επακόλουθη διάταξη των κρυστάλλων, καθώς αυτοί σχηματίζονται^{116,121,136-138}. Σε συμφωνία με την άποψη αυτή έρχεται η παρατήρηση ομοιοτήτων της μοριακής δομής, του προσανατολισμού και της κατανομής του οργανικού υλικού και των κρυστάλλων και το γεγονός ότι σωληνώδεις κάψες περιβάλλουν τους κρυστάλλους του απατίτη στην αδαμαντίνη^{116,121,122,136,139-141}.

Ο προσανατολισμός των κρυστάλλων έχει μελετηθεί στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο^{22,131,132,142,143}, στο πολωτικό μικροσκόπιο^{12,22,30,144,145}, με διάθλαση ακτίνων Χ^{146,147}, με διάθλαση ηλεκτρονίων¹⁴⁸, με παραμαγνητικό συντονισμό ηλεκτρονίων¹⁴⁹ και με την τεχνική μικρο-Raman¹²⁴. Τα αποτελέσματα των ερευνητικών εργασιών διαφέρουν μεταξύ τους (Πίνακας VIII). Αυτό οφείλεται, εν μέρει, στο γεγονός ότι οι διάφορες τεχνικές δεν έχουν την ίδια ακρίβεια και, εν μέρει, στο ότι δεν υπάρχει ομοιογένεια στον τύπο και την περιοχή του δοντιού που εξετάζεται κάθε φορά¹⁴.

Έχει βρεθεί ότι οι κρύσταλλοι είναι πιο ανθεκτικοί στα πλάγια τοιχώματα τους σε σχέση με τα άκρα τους¹⁵⁰. Κατά τη μερική απασβεσίωση της αδαμαντίνης εξαιτίας της διάλυσης της εσωτερικής τους μάζας κοιλαίνονται, καθώς οι κρύσταλλοι είναι πιο ευδιάλυτοι στα άκρα τους, ενώ διατηρούνται τα πλάγια τοιχώματα τους σαν κέλυφος. Ο Ronnholm (1962) παρατήρησε την παρουσία γραμμών κατά τον επιμήκη άξονα μέσα

στους κρυστάλλους. Οι γραμμές αυτές, πιθανώς, υποδηλώνουν ότι ο πυρήνας των κρυστάλλων, ο οποίος και σχηματίζεται πρώτος, διαφέρει σε σύνθεση από τα περιφερειακά τμήματα των κρυστάλλων ή ότι αποτελούν οργανικό υλικό εγκλωβισμένο εντός των κρυστάλλων¹³².

Το πορώδες σύστημα της αδαμαντίνης

Η δομή της αδαμαντίνης δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως ομοιογενής. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα πρίσματα σχήματος πετάλου δε διαπλέκονται στενά μεταξύ τους. Επιπλέον, οι κρύσταλλοι εξαιτίας του εξαγωνικού σχήματός τους δεν ενώνονται τέλεια μεταξύ τους. Έτσι, τα κενά που παρατηρούνται στο μεσο-κρυσταλλικό χώρο, αλλά και μεταξύ των πρισμάτων έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πόρων, στους οποίους ανευρίσκεται νερό. Το πορώδες αυτό σύστημα της αδαμαντίνης σχετίζεται με την ιδιότητα της αδαμαντίνης να λειτουργεί ως ημιδιαπερατή μεμβράνη.

Το σχήμα των πόρων ποικίλει. Μπορεί να είναι σφαιρικό, επίμηκες ή σε σχήμα μεγάλων θαλάμων, οι οποίοι συνδέονται μεταξύ τους με μικρότερα κανάλια, γνωστά ως "ink bottle systems"¹. Αναφέρεται στη βιβλιογραφία ότι υπάρχουν δύο ομάδες πόρων: μια ομάδα με μέγεθος 9 Å και μια με μέγεθος 25 Å, που, πιθανώς, αντιπροσωπεύουν τα ένδο- και μέσο-πρισματικά κενά¹⁵¹. Η αναλογία των πόρων αυτών στην αδαμαντίνη υπολογίζεται ότι κυμαίνεται μεταξύ 0.1-0.8% κατ' όγκο (μέσος όρος 0.2%)³⁰.

Μορφές αδροποίησης της αδαμαντίνης

Αρχικά είχε διατυπωθεί η άποψη, ότι σε εγκάρσιες τομές η προσβολή οργανικού ή ανόργανου οξέος προκαλεί τη χαρακτηριστική «εν ειδει μελικηρύθρας» απασβεσίωση της αδαμαντίνης (μορφή 1). Αυτό αποδόθηκε στη βαθύτερη απασβεσίωση που προκαλεί το οξύ στις κεφαλές των πρισμάτων. Η επίδραση ενός διαλύματος EDTA έχει ακριβώς τα αντίθετα αποτελέσματα, δηλαδή βαθύτερη απασβεσίωση στην περιφέρεια των πρισμάτων (μορφή 2)¹⁵²⁻¹⁵⁵. Στην συνέχεια όμως αποδείχθηκε ότι η επίδραση του ίδιου οξέος μπορεί να προκαλέσει απασβεσίωση της αδαμαντίνης είτε με τη μορφή 1 είτε με τη μορφή 2 και ότι καμία μορφή αδροποίησης δεν μπορεί να αποδοθεί στη δράση ενός συγκεκριμένου οξέος^{156,157}.

Αργότερα, οι Silverstone, Saxton, Dogon και Fejerskov (1958) έδειξαν ότι από την επίδραση φωσφορικού ή γαλακτικού οξέος στην αδαμαντίνη 3 βασικές μορφές αδροποίησης μπορούν να προκύψουν. Η πιο συνήθης είναι η μορφή 1, ακολουθεί η μορφή 2, ενώ σπάνια εμφανίζεται η μορφή 3, στην οποία εμφανίζονται ανάμεικτα χαρακτηριστικά των μορφών 1 και 2. Επιπλέον, αναφέρουν ότι η μορφή αδροποίησης που θα προκύψει δε σχετίζεται με την περιοχή της αδαμαντί-

νης που επέδρασε το οξύ¹⁵⁸.

Οι Poole και Johnson απέδωσαν τις διάφορες μορφές αδροποίησης στον προσανατολισμό των κρυστάλλων σε σχέση με την κατεύθυνση επίδρασης του οξέος και στις διαφορές στη χημική σύνθεση (και κατ' επέκταση στη διαλυτότητα) μεταξύ του κέντρου και της περιφέρειας των πρισμάτων¹⁵⁹. Σε ό,τι αφορά τη δεύτερη παράμετρο δε φαίνεται να διαδραματίζει ιδιαίτερο ρόλο, καθώς η επίδραση του ίδιου οξέος μπορεί να προκαλέσει και τις δύο μορφές απασβεσίωσης. Αντίθετα, ο προσανατολισμός των κρυστάλλων φαίνεται να σχετίζεται άμεσα με τις διάφορες μορφές απασβεσίωσης¹⁵⁸. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι κρύσταλλοι είναι πιο ανθεκτικοί στα πλάγια τοιχώματα τους σε σχέση με τα άκρα τους. Τέλος, οι Johnson και συν. αναφέρουν ότι μια ακόμη παράμετρος που μπορεί να εμπλέκεται με τις διάφορες μορφές απασβεσίωσης είναι το μέγεθος και το ηλεκτρικό φορτίο του παράγοντα που προκαλεί την απασβεσίωση¹⁵⁴. Καθώς, όμως, η επίδραση του ίδιου οξέος μπορεί να προκαλέσει και τις δύο μορφές απασβεσίωσης, αμφισβητείται και η παράμετρος αυτή.

4. Εξωτερικά μορφολογικά γνωρίσματα

Τα κύρια χαρακτηριστικά γνωρίσματα της αδαμαντίνης στην εξωτερική επιφάνεια της είναι τα ακόλουθα:

Περικύματα

Η επιφάνεια της αδαμαντίνης διαπερνάται από εγκάρσιες κυματοειδείς αβαθείς αύλακες που περιβάλλουν, κυκλικά, τη μύλη του δοντιού και είναι παράλληλες μεταξύ τους και οι οποίες προσδίδουν μια επιφανειακή μορφολογία που δείχνει τη σταδιακή αύξηση του ιστού. Οι ακρολοφίες που σχηματίζονται μεταξύ των αυλακών αυτών ονομάζονται περικύματα. Με το πέρασμα των χρόνων, επειδή η αδαμαντίνη αποτρίβεται από τις δυνάμεις που αναπτύσσονται κατά τη μάσηση, γίνονται πιο αβαθή και στο τέλος εξαφανίζονται ολόκληρα¹.

Υμένες του Nasmyth

Στην επιφάνεια της αδαμαντίνης διακρίνονται κάτω από το μικροσκόπιο ο πρωτογενής και ο δευτερογενής υμένας του Nasmyth. Από τους υμένες αυτούς ο πρωτογενής, πάχους 0.2 μm, αποτελεί το τελικό προϊόν παραγωγής των αδαμαντινοβλαστών. Ο δευτερογενής υμένας παράγεται από το λεπυθυέν επιθήλιο της αδαμαντίνης, έχει πάχος 10 μm και αποτελεί μεμβράνη που έχει κερατινοποιηθεί και σκεπάζει, τελείως, τη μύλη. Οι υμένες προστατεύουν την αδαμαντίνη από τα οξέα, γιατί είναι ανθεκτικοί στην επίδρασή τους. Σε μικρό όμως διάστημα μετά την ανατολή καταστρέφονται από την αποτριβή στο κοπτικό χείλος, στη μασητική επιφάνεια και τα σημεία επαφής από τη χρήση βούρτσας ή

άλλων μηχανικών επιδράσεων, στις χειλικές και γλωσσικές επιφάνειες. Στις όμορες επιφάνειες και την αδαμαντίνη που αντιστοιχεί στην ουλοδοντική σχισμή οι υμένες αυτοί μπορεί να διατηρηθούν σε όλη τη ζωή. Στις περιοχές από όπου απομακρύνονται οι υμένες του Nasmyth σχηματίζεται ο επίκτητος υμένας, ο οποίος αποτελείται από πρωτεϊνικά κλάσματα του σάλιου¹³.

Ρωγμές της αδαμαντίνης

Με τον όρο αυτό εννοούμε τις γραμμοειδείς σχισμές της αδαμαντίνης, που δε διακρίνονται με γυμνό μάτι και οι οποίες φτάνουν σε, άλλοτε, άλλο βάθος μέσα στις σκληρές ουσίες του δοντιού. Οι ρωγμές αυτές πιστεύεται ότι είναι τα εξωτερικά χείλη των αδαμαντινικών πεταλιών που παράγονται από την εσωτερική τάση κατά την αδαμαντινογένεση. Ορισμένες φορές εκτείνονται και πέρα από το αδαμαντινοδοντικό όριο.

Ρωγμές στην αδαμαντίνη δημιουργούνται και μετά την ανατολή, κατά τη λειτουργική ζωή του δοντιού, από απότομο χτύπημα ή μηχανικά αίτια, καθώς και από το οδοντογλύφανο. Καμιά φορά οι ρωγμές της αδαμαντίνης αποτελούν την αιτία για διάφορες βλάβες του πολφού του δοντιού και δημιουργούν διαγνωστικά προβλήματα¹³.

Αύλακες, οπές και σχισμές

Στην επιφάνεια της αδαμαντίνης παρατηρούνται με γυμνό μάτι αύλακες, οπές και σχισμές. Τα μορφολογικά αυτά γνωρίσματα εντοπίζονται στις μασητικές, παρειακές και γλωσσικές επιφάνειες των οπισθίων δοντιών και μερικές φορές και στις γλωσσικές επιφάνειες των προσθίων¹³.

5. Εσωτερικά μορφολογικά γνωρίσματα

A. Μορφολογικά στοιχεία με υψηλότερο ποσοστό οργανικών συστατικών

Αδαμαντινικά πετάλια

Πρόκειται για επιμήκεις δομές που διατάσσονται οριζόντια ή κάθετα και ξεκινούν από την εξωτερική επιφάνεια της αδαμαντίνης με κατεύθυνση προς το εσωτερικό της αδαμαντίνης. Γίνονται πιο εύκολα ορατά σε εγκάρσιες διατομές της αδαμαντίνης και ανευρίσκονται, συνήθως, στην εξωτερική αδαμαντίνη αν και ορισμένες φορές διαπερνούν όλο το πάχος της. Η αναγνώρισή τους είναι δύσκολη, καθώς συνήθως μοιάζουν με τις ρωγμές που δημιουργούνται κατά τη λήψη των τομών της αδαμαντίνης. Αποτελούνται από οργανικό ή υπενασβεστωμένο υλικό και θεωρείται ότι αναπτύσσονται κατά μήκος επιπέδων που ασκούνται τάσεις κατά τη διάρκεια του σχηματισμού της αδαμαντίνης, και όπου μια μικρή διαταραχή μπορεί να οδηγήσει σε μειω-

μένη ενασβεσίωση σε όλη την έκταση του συγκεκριμένου επιπέδου¹.

Αδαμαντινικοί θύσανοι

Αποτελούν χαρακτηριστικές θυσανώδεις δομές, ορατές σε εγκάρσιες τομές, που ξεκινούν από την οδοντινο-αδαμαντινική σύναψη και φτάνουν μέχρι το ένα τέταρτο του πάχους της αδαμαντίνης¹.

Οι δομές αυτές είναι πλούσιες σε πρωτεΐνες, αλλά η σημασία τους και ο ρόλος τους δεν είναι γνωστός⁴.

Αδαμαντινικές άτρακτοι

Βρίσκονται, συνήθως, στην περιοχή των φυμάτων και αποτελούν προσεκβολές των οδοντινοσωληναρίων μέσα στην αδαμαντίνη. Είναι ορατές, συνήθως, σε επιμήκεις διατομές και αποτελούν λεπτές αποφυάδες, οι οποίες διαπερνούν κάθετα από την οδοντινο-αδαμαντινική σύναψη στην αδαμαντίνη για μια απόσταση περίπου 10μm. Σχηματίζονται το πιθανότερο από οδοντοβλαστικές αποφυάδες που περνούν ανάμεσα από τους αδαμαντινοβλάστες πριν την έναρξη της αδαμαντινογένεσης¹. Όπως και για τους αδαμαντινικούς θυσάνους η σημασία τους και ο ρόλος τους δεν είναι γνωστός⁴.

B. Μορφολογικά στοιχεία που οφείλονται σε μεταβολές των αναπτυξιακών συνθηκών

Γραμμές του Retzius ή αυξητικές γραμμές

Σε επιμήκεις τομές, η αδαμαντίνη φαίνεται να διαπερνάται από σχετικά πλατιές ταινίες, οι οποίες διαχωρίζονται μεταξύ τους με την παρεμβολή στενών γραμμών. Σε εγκάρσιες τομές της αδαμαντίνης, οι γραμμές αυτές εμφανίζονται σαν ομόκεντροι κύκλοι που παρομοιάζονται με τους αυξητικούς δακτυλίους του κορμού των δέντρων. Οι γραμμές αυτές είναι γνωστές ως γραμμές του Retzius, από το όνομα του Σουηδού A. Retzius που, πρώτος, τις περιέγραψε στα μέσα του δεκάτου όγδοου αιώνα. Οι γραμμές του Retzius απέχουν μεταξύ τους περίπου 25 με 30 μm σε όλο πάχος της αδαμαντίνης, εκτός από την περιοχή του αυχένα όπου βρίσκονται σε στενότερη σχέση. Αποτελούν δομές που αποτυπώνουν το διαρκώς μεταβαλλόμενο μεταβολικό περιβάλλον κατά την περίοδο της αδαμαντινογένεσης. Εκφράζουν τις φάσεις ηρεμίας που εναλλάσσονται με περιόδους δραστηριότητας, κατά τη διάρκεια της διάπλασης της αδαμαντίνης.

Οι γραμμές του Retzius έχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε οργανικά συστατικά, κυρίως, σε πρωτεΐνες¹⁶⁰. Επιπλέον, εμφανίζουν μεγαλύτερο ποσοστό πόρων και νερού και για το λόγο αυτό είναι πιο διαπερατές στις χρωστικές σε σχέση με παρακείμενες περιοχές. Μελέτες στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο έδειξαν παρουσία κρυστάλλων στις περιοχές αυτές, ωστόσο είναι πιθανό οι κρύσταλλοι να είναι λεπτότεροι στις

περιοχές αυτές¹.

Νεογνική γραμμή

Οι γραμμές του Retzius απαντούν στη νεογιλή οδοντοφυΐα λιγότερο συχνά σε σχέση με τη μόνιμη. Στην αδαμαντίνη των νεογιλών δοντιών λόγω της αιφνίδιας μεταβολής του μεταβολικού περιβάλλοντος στο νεογνό κατά τη γέννηση του, παρατηρείται εκσεσημασμένη αυξητική γραμμή μεταξύ της αδαμαντίνης που παράγεται πριν τον τοκετό, και αυτής που παράγεται μετά τον τοκετό. Η γραμμή αυτή ονομάζεται νεογνική γραμμή και ανευρίσκεται σε όλα τα νεογιλά δόντια και συνήθως στο πρώτο μόνιμο προγόμφιο¹³.

Εγκάρσιες γραμμώσεις των πρισμάτων

Οι γραμμές αυτές αποτελούν επαναλαμβανόμενες γραμμοειδείς ζώνες ανά 4μm κάθετες προς τα αδαμαντινικά πρίσματα. Γίνονται ορατές ευκολότερα σε επιμήκη λεάσματα, τα οποία έχουν υποστεί ελαφρώς αδροποίηση ή βρίσκονται σε σχέση με τερηδονικές αλλοιώσεις. Θεωρούνται ότι σχετίζονται με τη διακύμανση του ρυθμού ημερήσιας έκκρισης αδαμαντινικού υλικού από τους αδαμαντινοβλάστες. Για το λόγο αυτό, η απόσταση μεταξύ των εγκάρσιων γραμμώσεων θα μπορούσε να αντικατοπτρίζει το ρυθμό παραγωγής του αδαμαντινικού υλικού¹.

Ζώνες Hunter-Schreger

Οι ζώνες Hunter-Schreger είναι ορατές σε επιμήκεις τομές λεασμάτων της αδαμαντίνης που εξετάζονται στο ανακλώμενο ή στο διερχόμενο φως. Πρόκειται για εναλλασσόμενες, μεγάλου εύρους ανοιχτόχρωμες και σκοτεινόχρωμες ζώνες που διανύουν το εσωτερικό και μέσο τριτημόριο της αδαμαντίνης¹. Πιο συγκεκριμένα, στην περιοχή των φυμάτων καταλαμβάνουν τα εσωτερικά δύο τρίτα της αδαμαντίνης, στο μέσον της μύλης τα εσωτερικά τρία τέταρτα και στην περιοχή του αυχένα την επιφάνεια του δοντιού. Κάτω από τα φύματα οι ζώνες Hunter-Schreger είναι στενότερες²¹.

Δεν αναγνωρίζονται στο εξωτερικό τριτημόριο της αδαμαντίνης, καθώς εκεί τα πρίσματα είναι παράλληλα μεταξύ τους. Σήμερα είναι, πλέον, αποδεκτό ότι οι ζώνες Hunter-Schreger οφείλονται στην διαφορετική πορεία ομάδων αδαμαντινικών πρισμάτων. Ομάδες πρισμάτων που κατά την παρασκευή των λεασμάτων αποκόπτονται κατά τον εγκάρσιο άξονα τους ονομάζονται διαζώνες, ενώ άλλες που αποκόπτονται κατά τον επιμήκη άξονά τους ονομάζονται παραζώνες. Έτσι, η ύπαρξη παρακείμενων διαζωνών και παραζωνών είναι υπεύθυνη για τη δημιουργία των ζωνών Hunter-Schreger^{1,4}.

Συμπεράσματα

1. Η αδαμαντίνη αποτελείται από ενασβεστωμένες μονάδες, τα αδαμαντινικά πρίσματα.
2. Η διάμετρος των πρισμάτων ποικίλει από 4μm ως 7μm. Σε εξωτερικές θέσεις της αδαμαντίνης παρατηρείται διεύρυνση της διαμέτρου των πρισμάτων.
3. Η μεσοπρισματία αδαμαντίνη έχει την ίδια βασική δομή με την ενδοπρισματία. Η μοναδική ορατή τους διαφορά σχετίζεται με τον προσανατολισμό των κρυστάλλων.
4. Το φωσφορικό ασβέστιο με τη μοριακή μορφή του υδροξυαπατίτη $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ αποτελεί το κυρίως ανόργανο δομικό υλικό της αδαμαντίνης. Στα κύρια συστατικά της αδαμαντίνης συμπεριλαμβάνονται το ασβέστιο, ο φώσφορος, τα ανθρακικά, διάφορα οργανικά συστατικά και το νερό.
5. Το ποσοστό του ασβεστίου κατά βάρος είναι 37%, ενώ του φωσφόρου κυμαίνεται μεταξύ 16% και 18%. Η ηλικία και η γεωγραφική προέλευση δε φαίνεται να επηρεάζουν τα ποσοστά αυτά.
6. Στα κύρια συστατικά της αδαμαντίνης μπορούν ακόμα να συμπεριληφθούν τέσσερα ακόμα στοιχεία, εξαιτίας της υψηλής τους συγκέντρωσης: το νάτριο, το μαγνήσιο, το χλώριο και το κάλιο.
7. Οι διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις των υπολοίπων στοιχείων της αδαμαντίνης είναι πολύ μεγαλύτερες από αυτές του ασβεστίου και του φωσφόρου. Οι διακυμάνσεις αυτές μπορούν να αποδοθούν στη διαφορετική μέθοδο ανάλυσης που χρησιμοποιείται κάθε φορά ή στην πιθανότητα οι μετρήσεις έγιναν σε ξηρό βάρος αδαμαντίνης, βάρος σκόνης αδαμαντίνης ή μη επεξεργασμένη αδαμαντίνη νεοεξαχθέντος δοντιού. Αναμφισβήτητα, όμως, υπάρχουν διαφορές που οφείλονται στον τύπο του δοντιού, την ηλικία και τη γεωγραφική προέλευση.
8. Τα περισσότερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα με εξαίρεση κυρίως τα ραδιενεργά στοιχεία, έχουν αναγνωρισθεί στην ανθρώπινη αδαμαντίνη.
9. Κάθε ιχνοστοιχείο εμφανίζει διαφορετική ευαισθησία σε κάθε μέθοδο ανάλυσης, και έτσι ορισμένες μέθοδοι είναι πιο κατάλληλες από άλλες για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης ενός συγκεκριμένου ιχνοστοιχείου.
10. Η συγκέντρωση των περισσότερων ανόργανων συστατικών στην επιφανειακή αδαμαντίνη είναι διαφορετική σε σχέση με το σύνολο της αδαμαντίνης. Εξαιρέση αποτελούν το κάλιο, το στρόντιο και το αργίλιο, τα οποία εμφανίζουν σχεδόν ομοιογενή κατανομή μέσα στον αδαμαντινικό ιστό.
11. Με την παρούσα τεκμηρίωση, δεν μπορεί να διατυπωθεί η άποψη ότι κάποιο συγκεκριμένο ιχνοστοιχείο συσχετίζεται άμεσα με την τερηδόνα, εκτός ίσως από το μολυβδαίνιο, το στρόντιο και σεληνίο.
12. Τα οργανικά συστατικά της αδαμαντίνης είναι ελάχιστα (1% κατά βάρος και 3% κατά όγκο). Πρόκει-

ται κυρίως για πρωτεϊνικές ενώσεις και λιπίδια.

13. Η κατανομή του οργανικού υποστρώματος της αδαμαντίνης είναι ανομοιογενής. Έτσι, στα εξωτερικά στρώματα της αδαμαντίνης περιέχονται πολύ λιγότερα οργανικά συστατικά σε σχέση με τα εσωτερικά στρώματα.

Η γνώση των μορφολογικών χαρακτηριστικών της αδαμαντίνης, καθώς και των βιοχημικών και φυσικών ιδιοτήτων της αποτελεί προϋπόθεση για τη μελέτη των αλληλεπιδράσεων της τελευταίας με τα οδοντιατρικά βιολικά. Τέλος, ο προσδιορισμός των συστατικών της θα βοηθήσει σημαντικά στην εξήγηση της ανθεκτικότητας της αδαμαντίνης στην τερηδόνα και την ανεύρεση τρόπων πρόληψης αυτής.

Βιβλιογραφία

1. Silverstone LM. The structure and characteristics of human dental enamel in: Dennis C, Williams DF. Biocompatibility of dental materials Volume I. CRC Press, Inc. Boca Raton Florida 1982:39-74.
2. Matsumiya S, Takuma S, Yanagisawa T. Formation, structure and diseases of teeth, 1986 Tokyo: Toh Pro.
3. Yanagisawa T, Sawada T. Formation, structure and diseases of teeth, 1990 Tokyo: Toh Pro.
4. Gwinnett AJ. Structure and composition of enamel. Oper Dent Suppl 5, 1992, 10-17.
5. Jiang Y, Spears IR, Macho GA. An investigation of fractured surfaces of enamel of modern human teeth: a combined SEM computer visualization study. Arch Oral Biol 2003; 48:449-57.
6. Τζιαφάς Δ. Βιολογία των οδοντικών οστών. University studio Press, Θεσσαλονίκη 1999: 99-128.
7. Goldberg M, Septier D, Bourd K, Hall R, Jeanny JC, Jonet L, Colin S, Tager F, Chaussain-Miller C, Garabedian M, George A, Goldberg H, Menashi S. The dentino-enamel junction revisited. Connective Tis Res 2002; 43:482-9.
8. Μήτσης ΦΙ. Μορφολογία (Ανατομία – Ιστολογία) των περιοδοντικών ιστών στο: Μήτσης ΦΙ. Περιοδοντολογία. Δεύτερη έκδοση. Ιατρικές Εκδόσεις Λίτσας, Αθήνα 1996:38.
9. Meckel AH, Griebstein WJ, Neal RJ. Structure of mature human dental enamel as observed by electron microscopy. Arch Oral Biol 1965; 10:775-83.
10. Habelitz S, Marshall SJ, Marshall GW, Balooch M. Mechanical properties of human enamel on the nanometer scale. Arch Oral Biol 2001; 46:173-83.
11. Tweliss J. Structure of teeth as shown by X-ray examination. H.M. Stationary Office, London 1940:17-36.
12. Lyon DG, Darling AI. Orientation of the Crystallites in human dental enamel. Br Dent J 1957; 102:483-8.
13. Μήτσης ΦΙ. Οδοντιατρική Ιστολογία και Εμβρυολογία. Επιστημονικές Εκδόσεις Παρισσιανός, Αθήνα 1982:92.
14. Jenkins GN. The physiology and Biochemistry of the mouth fourth edition. Blackwell scientific publications. Oxford, London, Edinburgh, Melbourne 1978:55-113.
15. Yosida K. Vergleichende Untersuchungen uber den Zahnschmelz. Kokubyo Gakkai Zasshi 1938 12:1-17.

16. Pickerill HP. The structure of Enamel. *Dent Cosmos* 1913; 55:969-88.
17. Fosse G. A quantitative numerical density and the distributional pattern of prisms and ameloblasts in dental enamel and tooth germs. *Acta Odont Scand* 1968; 26:409-33, 501-43.
18. Suss W. Über die architektur des schmelzes. *Z Zellforsch Mikrosk Anat* 1939; 30:171-93.
19. Wolf J. Der einfluss der ameloblastenverschiebungen auf die gestalt und den verlauf der schmelzprismen. *Dutch Zahn Mund Kieferheild* 1942; 9:488-514.
20. Quigley MB. Electron microscopy of developing enamel matrix in the Syrian hamster. *J Dent Res* 1959; 38:180-7.
21. Skobe Z, Stern S. The pathway of enamel rods at the base of cusps of human teeth. *J Dent Res* 1980; 59:1026-32.
22. Gwinnett AJ. The ultrastructure of the prismless enamel of permanent human teeth. *Arch Oral Biol* 1967; 12:381-7.
23. Erausquin J. The aspect of the bands of Schreger in horizontal Sections of the Enamel. *J Dent Res* 1949; 28:195-200.
24. Osborne JW. Directions and Interrelationships of enamel prisms from the sides of human teeth. *J Dent Res* 1968; 47:223-32.
25. Boyde A. *Scientific Foundations of dentistry*. Chicago Year Book Medical Publishers 1976:335-52.
26. Hirota F. Prism arrangement in human cusp enamel deduced by X-ray diffraction. *Arch Oral Biol* 1982; 27:931-7.
27. Silverstone LM. The histopathology of early approximal caries in the enamel primary teeth. *J Dent Child* 1970; 37:201-10.
28. Horsted M, Fejerskov O, Larsen MJ, Thylstrup A. The structure of surface enamel with special reference to occlusal enamel primary and permanent enamel. *Caries Res* 1976; 287-96.
29. Soni N, Brudevold F. Microradiographic and polarizing microscope study of sound enamel. *J Dent Res* 1959; 38:1181-86.
30. Gwinnett AJ. Normal enamel. Qualitative polarized light study. *J Dent Res* 1966; 45:261-5.
31. Speirs RL. The nature surface of enamel in human teeth. *Calcif Tissue Res* 1971;1-16.
32. Curzon MEJ, Featherstone DB. Chemical composition of enamel in: Curzon MEJ, Featherstone DB. *CRC Handbook of experimental aspects of oral biochemistry*. Lazzan EP CRC. Press.Inc. Boca Raton, Florida 1983:123-36.
33. Reitznerova E, Amarasiriwardena D, Kopcakova M, Barnes RM. *Fresenius J Anal Chem* 2000; 367:748-54.
34. Losee FL, Curzon MEJ, Little MF. Trace element concentrations in human enamel. *Arch Oral Biol* 1974c; 19:467-70.
35. Shimoda S, Aoba T, Moreno EC, Miake Y. Effect of solution on morphological and structural features of carbonated calcium apatites. *J Dent Res* 1990; 69:1731-40
36. Weatherell JA, Robinson C, Hiller CR. Distribution of carbonate in thin section of dental enamel. *Caries Res* 1968:1-9.
37. Aoba T, Moreno EC. Changes in the nature and composition of enamel mineral during porcine amelogenesis. *Calcif Tissue Int* 1990; 47:356-64.
38. Gron P, Spinelli M, Tranz O, Brudevold F. The effect of carbonate on the solubility of hydroxyapatite. *Arch Oral Biol* 1963; 8:251-63.
39. Weatherell JA, Robinson C, Hallsworth AS. Variations in the chemical composition of human enamel. *J Dent Res* 1974 Suppl No 2, 53:180-92.
40. Arents I. Dislocations and dissolution of enamel. *Caries Res* 1973; 7:262-8.
41. Sobel A, Shaw J, Hanok A, Nobel S. Calcification XXVII. Caries susceptibility in relation to composition of teeth and diet. *J Dent Res* 1960; 39: 462-72.
42. Shaw JH, Yen PK. Sodium, potassium and magnesium concentrations in the enamel and dentine of human and rhesus monkey teeth. *J Dent Res* 1972; 51:95-101.
43. Soremark R, Gron P. Chloride distribution in human dental enamel as determined by electron probe-micro analysis. *Arch Oral Biol* 1966; 11:861-6.
44. Curzon MEJ. Epidemiology of trace elements and dental caries in:Curzon MEJ, Curtess TW. Trace elements and dental disease. Wright J PSG Inc, Bristol Bs4 5NU, England 1983:11-29.
45. Larsen MJ, Bruun C. Caries chemistry and fluoride mechanisms of action in: Thylstrup A, Fejerskov. *Textbook of clinical cariology second edition*. Munksgaard textbook. Copenhagen, 1993:233.
46. Nixon GS, Livingston HD, Smith H. Estimation of zinc in human dental enamel by activation anlysis. *Arch Oral Biol* 1967; 12: 411-6.
47. Losee FL, Curtess TW, Brown R. Trace elements in human dental enamel. *Trac Sub Environ Health* 1974a 7:19-24.
48. Curtess TW. Teeth, calculus, and bone in:Curzon MEJ, Curtess TW. Trace elements and dental disease. Wright J PSG Inc, Bristol Bs4 5NU, England 1983 :55-8.
49. Steadman LT, Brudenold F, Smith FA. Distribution of Sr in teeth from different geographic areas. *JADA* 1958 57:340-4.
50. Curzon MEJ, Crocker DC. Relationships of trace elements in human tooth enamel to dental caries. *Arch Oral Biol* 1978; 23:637-53.
51. Brudevold F, Steadman LT. The distribution of Pb in human enamel. *J Dent Res* 1956b; 34:340-7.
52. Nixon GS, Livingston HD, Smith H. Estimation of Mn in human enamel by activation analysis. *Arch Oral Biol* 1966 11:247-52.
53. Brudevold F, Steadman LT. A study of copper in human enamel. *J Dent Res* 1955; 34:209-16.
54. Nixon GS, Smith H. Estimation of cooper in human enamel by activation analysis. *J Dent Res* 1962; 41:1013.
55. Nixon GS, Livingston HD, Smith H. Trace elements in human tooth enamel. I.A.E.A Symposium on nuclear activation techniques in the life sciences Amsterdam 1967.
56. Brudevold F, Sore R. Chemistry of the mineral phase in miles A.E.W: Structural and chemical organization of teeth, vol II, New York Academic Press 1967:250.
57. Hardwick JL, Martin CJ. A pilot study using mass spec-

- trometry for the estimation of the trace element content dental tissues. *Helv Odontol Acta* 1967; 11:62-70.
58. Navia JM. Evaluation of nutritional and dietary factors that modify animal caries. *J Dent Res* 1970; 49:1213-27
 59. Little F, Barrett K. Sr and F content of surface and inner enamel versus caries prevalence in Atlantic coast of the USA. *Caries Res* 1976; 10:297-307.
 60. Schamschula RG, Adkins BL, Barnes DE και συν.. WHO Study of dental caries etiology in Papua –New Guinea. Publication No 40. World health organization, Geneva 1978.
 61. Spector PC, Curzon MEJ. Surface enamel fluoride and strontium in relation to caries prevalence in man. *Caries Res* 1979; 13:227-30.
 62. DePaola PF, Brudevold F, Aasenden R, Moreno EC, Englander H, Bakhos Y και συν. A pilot study of the relationship between caries experience and surface enamel of fluoride in man. *Arch Oral Biol* 1975; 20:859-64.
 63. Keene HJ, Grossman FD, Pederson ED, Mellberg JR, Nicholson CR. Caries experience and fluoride concentration of surface enamel in dental fluorosis patients. *Caries Res* 1975; 9:247.
 64. Poulsen S, Larsen MJ. Dental caries in relation to fluoride content of enamel in primary dentition. *Caries Res* 1975; 9:59-65.
 65. Englander HR, Mellberg JR. Failure to demonstrate an association between enamel F concentration and dental caries in deciduous dentition. *J Dent Res* 1976; 55:707.
 66. Bischoff JI, van der Merwe EH, Retief DH, Barbakow FH, Cleaton-Jones PE. Relationships between fluoride in enamel, DMFT index, and degree of fluorosis in a community residing in an area with high level of fluoride. *J Dent Res* 1976; 55:7-42.
 67. Adler P. A water-borne caries protective agent other than fluoride. *Acta Med Acad Sci Hung* 1953; 4 :221-7.
 68. Jenkins GN. Molybdenum and dental caries. *Br Dent J* 1967; 122:435-41, 500-3, 545-50.
 69. Buttner W. Action of trace elements on metabolism of fluoride. *J Dent Res* 1963; 42:453-60.
 70. Hadjimarkos DM, Bonhorst DW. The selenium content of human teeth. *Oral Surg* 1959; 12:113-6.
 71. Hadjimarkos DM. Urinary selenium and dental caries. *Nature (London)* 1960; 188:670.
 72. Hadjimarkos DM. Effect of selenium on dental caries in the rat. *Arch Oral Biol* 1961; 3:143-5.
 73. Cadell PB. Geographic distribution of dental caries in relation to New-Zealand soils. *Aust Dent J* 1964; 76:564
 74. Barnes DE. Caries etiology in Sepik villages-trace element micronutrient content of soil and food. *Caries Res* 1969; 3:44-59.
 75. Barnes DE. Etiology of caries in Papua New Guinea. Association in soil food and water. *Bull WHO* 1970; 43:769-84.
 76. Adkins BL, Barnes DE, Schamschula RG. The Etiology of caries in Papua, New Guinea. The trace elements content in urine samples and its relation to individual dental caries experience. *Bull WHO* 1974; 50:495-504.
 77. Curzon MEJ, Crocker DC. Relationships of trace elements in human tooth enamel to dental caries. *Arch Oral Biol* 1978; 23:647-53.
 78. Anderson RJ. The relationships between dental conditions and the trace element molybdenum. *Caries Res* 1969; 3:75-87.
 79. Curzon MEJ, Kubota J, Bibby BG. Environmental effects of molybdenum on dental caries. *J Dent Res* 1971; 50:74-7.
 80. Ludwig TG, Healy WB, Losee FL. An association between dental caries and certain soil conditions in New Zealand. *Nature* 1960; 186:695-6.
 81. Pinear WJ, Bartels EE. Molybdenum content of vegetables and soils in the Vredendal and Langkloof areas. *J Dent Res Afr* 1968; 23:242-4.
 82. Vrbic V, Stupar J. Dental caries and the concentration of aluminum and strontium in enamel. *Caries Res* 1980; 14:141-7.
 83. Brudevold F, Aasenden R, Srinivasian BN, Bakhos Y. Lead in enamel and saliva, dental caries and the use of enamel biopsies for measuring past exposure to Pb. *J Dent Res* 1977; 56:1165-71.
 84. Retief DH, Cleaton-Jones PE, Turkstra J, Beukes PJ. Se content obtained from two South African ethnic groups. *J Dent Res* 1976; 55:701.
 85. Curzon MEJ, Losee FL. Dental caries and trace element composition of whole human enamel. *Eastern United States JADA* 1977a; 94:1146-55.
 86. Tank G, Storvick CA. Effect of naturally occurring selenium and vanadium on dental caries. *J Dent Res* 1960; 39:473-88.
 87. Ludwig TG, Bibby BG. Geographic variations in the prevalence of dental caries in the United States of America. *Caries Res* 1969; 3:32-43.
 88. Sucholv BP, Katsap IM, Gulgasenko AI. The study of the influence of selenium on the dental caries of the population of Chernovitsi region. *Stomatogia* 1973; 52:21-3.
 89. Cadell PB, Cousins FB. Urinary selenium and dental caries. *Nature* 1960; 185:863-4.
 90. Curzon MEJ, Losse ML, Brown R. Vanadium in whole enamel and its relationship to dental caries. *Arch Oral Biol* 1974; 19:1161-5.
 91. Sandor T. Denes I. Caries es az ironiz nyomelemci. *Or Hetil* 1972; 113:1062-4.
 92. Rothman KJ, Glass RL, Espinal F, Velez H, Mejia R. Dental caries and soil content of trace metals in two Colombian villages. *J Dent Res* 1972; 51:1686.
 93. Losee FL, Cadell PB, Davies GN. Caries, enamel defects and soil Owaka-Cheviot Districts New Zealand. *Dent J* 1961; 57:135-43.
 94. Plevova V. Stav chrupe deti v zavislosti na pitne vode bahate na soli horciku a vapniku Cesk. *Stomat* 1966; 66:214-7.
 95. Glass RL, Rothman KJ, Espinal F, Velez H, Smith NJ και συν. The prevalence of human dental caries and water borne trace metals. *Arch Oral Biol* 1973; 18:1099-1104.
 96. Helle A, Haavikko K. The concentration of nine macro and micro minerals in drinking water examined in relation to caries prevalence. *Proc Finn Dent Soc* 1977; 73:76-8.
 97. Vejrosta Z, Sindelka Z, Feiler M, Vilser M. A study in the decaying of teeth in children drinking water with high

- percentage magnesium content. *Cesk Stomat* 1975; 5:346-54.
98. Adkinks BA, Losee FL. A study of the co-variation of dental caries prevalence and multiple element content of water supplies. *NY State Dent J* 1970; 36:618-22.
 99. Ludwig TG. Recent marine soils and resistance of dental decay. *Aust Dent J* 1963; 8:109-12.
 100. Glass RL, Rothman KJ. Dental caries prevalence and levels of manganese. *J Dent Res* 1975; 54:84.
 101. Shearer TR. Selenium in: Curzon MEJ, Curtess TW. Trace elements and dental disease. Wright J PSG Inc, Bristol Bs4 5NU, England 1983:183.
 102. Navia M. Effect of minerals on dental caries, in Harris RS(Ed): Dietary chemicals vs Dental caries .Washington, American chemical society.
 103. Curtess TW. Teeth, calculus, and bone in Curzon MEJ: Curzon MEJ, Curtess TW. Trace elements and dental disease. Wright J PSG Inc, Bristol Bs4 5NU, England 1983:71.
 104. Deutsch D, Pe'er E. Development of enamel in human fetal teeth. *Dent Res* 1982; 61:1543-51.
 105. Deutsch D, Gedalia I. Chemically distinct stages in developing fetal human enamel. *Arch Oral Biol* 1980; 25:635-9.
 106. Hiller CR, Robinson C, Weatherell JA. Variations in composition of developing rat incisor enamel. *Calcif Tissue Res* 1975; 18:1-12.
 107. Click PL. Patterns of enamel maturation. *J Dent Res* 1979; 58:883-92.
 108. Robinson C, Weatherell JA, El-Attar I, Deutsch D. Pattern of mineral uptake in developing bovine incisors. *Caries Res* 1980; 14:389-93.
 109. Sydeny-Zax M, Mayer I, Deutsch D. Carbonate content in human bovine enamel. *J Dent Res* 1991; 70:913-6.
 110. Lundgren T, Persson G, Engstrom EU, Chabala J, Levi-Setti R, Noren JG. A secondary ion mass spectroscopic study of the elemental composition pattern in rat incisor dental enamel during different stages of ameloblasts differentiation. *Arch Oral Biol* 1998; 43:841-8.
 111. Iijima Y, Katayama T. Fluoride concentration in deciduous enamel in high and low fluoride areas. *Caries Res* 1985; 19:262-5.
 112. Weatherell JA, Deutsch D, Robinson C, Hallsworth AS. Assimilation of fluoride by enamel throughout the life of the tooth. *Caries Res* 1977; 11:85-115.
 113. Spears IR. A three-dimensional finite element model of prismatic enamel: A re-appraisal of the data of the young's modulus of enamel. *J Dent Res* 1997; 76:1690-7.
 114. Silness J, Hegdahl T, Gustavsen F. Area of the organic-inorganic interface of dental enamel. *Acta Odont Scand* 1973; 31:123-9.
 115. Robinson C, Fuchs P, Weatherell JA. The face of matrix proteins during the development of the dental enamel. *Calc Tissue Res* 1997; 22 suppl 1:185.
 116. Robinson C, Brookes SJ, Shore RC, Kirkham J. The developing enamel matrix: nature and function. *Eur J Oral* 1998; 106 suppl 1:282- 91.
 117. Odutuga AA, Prout RE. Lipid analyses of human dental enamel and dentin. *Arch Oral Biol* 1974; 19 :729-31.
 118. Gedalia I, Azaz B, Schmerling M. Citrate in the surface enamel of unerupted and erupted teeth. *J Dent Res* 1969;105-8.
 119. Carlstrom D, Glas JE, Angmar B. Studies on the ultrastructure of the dental enamel V. The state of water in human enamel. *J Ultrastr Res* 1963; 8: 24-9.
 120. Emerson WH. Relation of the molabile components and optical properties of dental enamel. *J Dent Res* 1962; 39:864.
 121. Scott DB, Nysten MU. Organic-inorganic interrelationships in enamel and dentin. A possible key to the mechanism of caries. *Int Dent J* 1962; 12:432.
 122. Nysten MU, Eanes ED, Omnell KA. Crystal growth in rat enamel. *J Cell Biol* 1963; 318:109-23.
 123. Daculsi G, Kerebel B. High resolution electron microscope study of human crystallites size, shape, growth. *J Ultrastruct.Res* 1978; 63:163-72.
 124. Tsuda H, Arends J. Orientational Micro-Raman Spectroscopy on Hydroxyapatite single crystals and human enamel crystallites. *J Dent Res* 1994; 71:1703-171.
 125. Yamauchi T. Electron microscopy of the carious lesions in enamel. *J Osaka Univ deny Sch* 1963; 8:41-64.
 126. Orams HJ. Ultrastructural study using selected area argon-ion-beam thinning. *Arch Oral Biol* 1976; 21:663-765.
 127. Glass JE, Omnell KA. Studies on the ultrastructure of dental enamel. Size and shape of the apatite crystallites as deduced from X-ray diffraction data. *Ultrastruct Res* 1960; 3:334-44.
 128. Glass JE, Nysten MU. A correlated electron microscopic and microradiographic study of human enamel. *Arch Oral Biol* 1965; 10:893-908.
 129. Frank RM. The ultrastructure of caries resistant teeth (Edited by G.E.W.Wolsteinholme, Churchill London 1965:169-184.
 130. Boyde A. Amelogenesis and the structure of enamel In: Scientific Foundation of dentistry (Edited by B.Cohen and I.R.Kramer) Heinemann London 1976: 335-52.
 131. Kennedy JJ, Teuscher GW, Fosdick LS. *J Amer Dent Ass* 1953; 46:423-31.
 132. Ronnholm E. An electron microscopy study of the amelogenesis in human teeth. The development of the enamel crystallites. *J Ultrastruct Res* 1962; 6:249-303
 133. Warshawsky H, Nanci A. Stereo Electron Microscopy of enamel crystallites. *J Dent Res* 1982 61(Sp Iss) :1504-22.
 134. Arends J, Jongbloed WL. Apatite single crystals formation dissolution and influence of CO₃²⁻ ions. *Recl Trav Chim Payw-Bas* 1981; 100:3-9.
 135. Fearnhead RW. Matrix-mineral relationships in enamel tissues. *J Dent Res* 1979; 58 :909-21.
 136. Travis DF, Glimcher MJ. The structure and organization of, and the relationship between the organic matrix and inorganic crystals of embryonic bovine enamel. *J Cell Biol* 1964; 24 :447-97.
 137. Glimcher MJ. Phosphopeptides of enamel matrix. *J Dent Res* 1979; 58:790-809.
 138. Bonucci E. The organic-inorganic relationships in calcified organic matrices, *Physico-Chimie et*

- Cristallographie des apatite de interet biologique. CNRS No 230 1975:231.
139. Angmar-Mansson B. A quantitative microradiographic study on the organic matrix developing human enamel in relation to the mineral content. *Arch Oral Biol* 1971; 16:135-45.
 140. Decker ID. Fixation effects on the fine structure of enamel crystal-matrix relationship. *J Ultrastruct Res* 1973; 44:58-74.
 141. Orams H, Zybert J, Phakey PP, Rachinger WA. Ultrastructural study of human dental enamel using selected area argon-ion-beam thinning. *Arch Oral Biol* 1976; 21:663.
 142. Selvig KA. The crystal structure of hydroxyapatite in dental enamel as seen with the electron microscope. *J Ultrastruct Res* 1972; 41:369-75.
 143. Frank RM και συν. Calcification of dental tissues with special reference to enamel structure. In *Calcification in Biological systems*, Ed, Sognaes, Amer Ass Adv Sci, Washington DC 1960:163.
 144. Poole DF, Brooks AW. The arrangement of crystallites in enamel prisms. *Arch Oral Biol* 1961; 5:14-26.
 145. Lyon DG, Darling AI. Examination of human dental enamel in polarized light. *J Dent Res* 1953; 31:731-5.
 146. Trautz OR, Fessenden E, Klein E, Addelston HK. The interpretation of the x-ray diffractograms obtained from human dental enamel. *J Dent Res* 1953; 32: 240-31.
 147. Twelis J. The structure of the teeth as shown by X-ray examination. *Spec Rep Ser Med Res Coun Lond* 1940 No 238.
 148. Orams HJ, Sanders JV. Electron diffraction studies of carious and non carious human enamel. *Aust Dent J* 1972; 7:9-16.
 149. Cvc P, Schara M, Rannil C, Skaleric U. Study of the arrangement of crystallites in γ -irradiated human enamel by electron paramagnetic resonance. *J Dent Res* 1976; 55:691-5.
 150. Johnson N. Differences in shape of human enamel crystallites after partial destruction by caries. *Arch Oral Biol* 1966; 11:1421-4.
 151. Moreno EC, Zahradnik RT. The pore enamel structure to dental disease. *Arch Oral Biol* 1973; 18:1063-8.
 152. Hoffman S, Mc Ewen WS, Drew CM. Scanning electron microscopy studies of dental enamel. *J Dent Res* 1968a; 47:842.
 153. Hoffman S, Mc Ewen WS, Drew CM. Scanning electron microscopy studies of dental enamel. *J Dent Res* 1969b; 48:1234-42.
 154. Johnson NW, Poole DF, Tyler JE. Factors affecting the differential dissolution of human enamel in acid and EDTA. A scanning electron microscope study. *Arch Oral Biol* 1971; 16:385-96.
 155. Muller G, Schait A. Morphologic differences in replicas of intact enamel decalcified in acid Or EDTA. *Helv odont Acta* 1957; 1:5-8.
 156. Gwinnett AJ, Buonocore MG, Sheykhleslam Z. Effect of fluoride in etched human and bovine tooth enamel surfaces as demonstrated by scanning electron microscopy. *Arch Oral Biol* 1972; 17:271-8.
 157. Sheykhleslam Z, Buonocore MG. Bonding of resins to phosphoric acid-etched enamel surfaces of permanent and deciduous teeth. *J Dent Res* 1972; 51:1572-6
 158. Silverstone LM, Saxton CA, Dogon IL, Fejerskov O. Variation in the pattern of acid etching of human dental enamel examined by scanning electron microscopy. *Caries Res* 1975; 9:373-87.
 159. Poole DF, Johnson NW. The effects of different demineralizing agents on human enamel surfaces studied by scanning electron microscopy. *Arch Oral Biol* 1967; 12: 1621-34.
 160. Boyde A. The structure and development of mammalian tissues, Ph. D. Thesis, University of London 1964.