**Zeitschrift:** Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

**Herausgeber:** Bundesamt für Gesundheit

**Band:** 40 (1949)

**Heft:** 5-6

**Artikel:** Zur chemischen Zahnuntersuchung

**Autor:** Fellenberg, Th. von / Schmid, Hch.

**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-983810

**Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

**Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

**Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

**Download PDF:** 17.07.2025

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch**

# Zur chemischen Zahnuntersuchung

von *Th. von Fellenberg*, Muri bei Bern, und *Hch. Schmid*, Vorsteher der Schulzahnklinik Unterstrass, Zürich

Das Material zu diesen Untersuchungen (Auswahl der Zähne, Schmelz und Dentin) wurde durch *Hch. Schmid*, die chemische Untersuchung durch *Th. von Fellenberg* besorgt.

Der anorganische Anteil des Zahns besteht zur Hauptsache aus Hydroxylapatit neben einer kleinen Menge Fluorapatit, welche entweder mit dem Hydroxylapatit verbunden oder als isolierte Verbindung vorhanden ist.

Da die Zähne *im allgemeinen* um so resistenter gegen Karies sind, je mehr Fluor sie enthalten, wurde von vornherein vermutet, fluorreichere und kariesresistentere Zähne seien auch weniger löslich in Säuren. Es wurde vor allem nachgeprüft, ob sich dies in vitro nachweisen lasse. Wegen der Fluorarmut der natürlichen Zähne wurden die ersten Versuche mit einem Schmelzpulver vorgenommen, welches durch 3stündiges Einlegen in 2 %ige Ammonrhodanidlösung und 24stündiges Verwellen in 10 %iger Natriumfluoridlösung an Fluor angereichert worden war. Man suchte an diesem Material die Frage zu beantworten:

*Unterscheidet sich der Fluorapatit vom Hydroxylapatit in Bezug auf die Löslichkeit der Säuren?*

Man schüttelte je ca. 50 mg Zahnschmelz mit der 20fachen Menge Säure 5 Minuten lang, zentrifugierte, goss die Lösung ab und wiederholte die Extraktion in der Regel 5 mal. Man untersuchte den Rückstand und die Auszüge entweder einzeln oder zusammen auf Fluor.

*a) Löslichkeit in Acetat-Essigsäurepuffer pH 4,6—4,8*

Als schwächste Säure, die verwendet wurde, benützte man den Acetat-Essigsäurepuffer pH 4,6—4,8, hergestellt durch Lösen von 3 $cm^3$ Eisessig und 4,1 g wasserfreiem Natriumacetat zum Liter.

Da man sich durch einen Vorversuch überzeugt hatte, dass sehr wenig Fluor in Lösung geht, verarbeitete man die 2.—5. Fraktion zusammen. Man fand:

| | |
|---|---|
| 1. Fraktion | 0,2 γ |
| 2.—5. Fraktion | 0,4 γ |
| Rückstand | 119,5 γ |

Die 0,2 γ liegen an der untersten Grenze der Erkennbarkeit. Es sind im ganzen 0,5 % des Fluors in der Lösung gefunden worden. Wenn wir in Betracht ziehen, dass trotz dem Zentrifugieren etwas suspendiertes Material in der

Schwebe geblieben sein kann, so haben wir den Eindruck, dass überhaupt kein Fluorapatit, sondern nur Hydroxylapatit sich gelöst hat, und zwar sind 29,5 % des Schmelzes gelöst worden. Jedenfalls löst sich Fluorapatit ausserordentlich viel schwerer in der Pufferlösung als Hydroxylapatit.

Wie später gezeigt wird, geht bei der 5maligen Pufferbehandlung meist etwa die Hälfte der organischen Substanz in Lösung. Dieser Anteil ist somit ebenfalls fluorfrei, und es wird wahrscheinlich, dass Fluor im Zahn überhaupt nicht organisch gebunden vorkommt.

### *b) Löslichkeit des Zahnschmelzes in 0,1n-Milchsäure*

Die Löslichkeit in Milchsäure hat eine besondere Bedeutung, weil sich diese Säure im Mund durch bakterielle Zersetzung von Kohlenhydraten bildet und vielfach für die Entstehung der Karies verantwortlich gemacht wird. Man wählte eine 0,1n-Säure, die jedenfalls konzentrierter ist als die im Mund entstehende Säure; zudem ist letztere stets gepuffert.

Man nahm wiederum 5 Extraktionen mit der 20fachen Säuremenge vor und verarbeitete sie zusammen. Man fand:

| | |
|---|---|
| im Auszug | 22,5 mg% F |
| im Rückstand | 113,0 mg% F |

Es haben sich 81,1 % des Schmelzes gelöst, wobei aber nur 16,6 % des Fluors in Lösung gegangen sind. Der Fluorapatit löst sich somit auch in der Milchsäure bedeutend schwerer als der Hydroxylapatit.

### *c) Löslichkeit in 0,1n-Oxalsäure*

Man ging gleich vor wie bei b), aber unter Verwendung von 0,1n-Oxalsäure und fand:

| | |
|---|---|
| im Auszug | 8,25 mg% F |
| im Rückstand | 183,0 mg% F |

Obgleich die Oxalsäure viel stärker ist als die Milchsäure, hat sie bedeutend weniger Fluor gelöst, nur 4,3 % des vorhandenen. Es ist auch keine Gewichtsabnahme eingetreten. Bei 61,5 mg Einwage fand man 62,0 mg Rückstand. Bei der Behandlung des Schmelzes mit der Oxalsäure bildete sich das schwer lösliche Calciumoxalat. Die Oxalsäure wurde dadurch verhindert, tieferliegende Partien des Schmelzes anzugreifen.

### *d) Löslichkeit in 0,1n-Salzsäure*

Man behandelte den Schmelz 6 mal hintereinander mit der 20fachen Menge 0,1n-HCl, wiederum durch je 5 Minuten langes Schütteln. Man fand in den einzelnen Fraktionen folgende Fluormengen:

| | |
|---|---|
| 1. Auszug | 0,16 mg% F |
| 2. Auszug | 1,98 mg% F |
| 3. Auszug | 14,8 mg% F |
| 4. Auszug | 30,5 mg% F |
| 5. Auszug | 41,0 mg% F |
| 6. Auszug | 19,4 mg% F |
| Rückstand | 4,5 mg% F |
| | 112,3 mg% F |

Es lösten sich bei dieser 6fachen Behandlung 94,8 % des Materials auf. Der Rückstand von 5,2 % enthielt 3,1 % organische Substanz und nur 2,1 % Asche. Es hatte sich also sozusagen aller Apatit in der Salzsäure aufgelöst.

Mit den beiden ersten Auszügen ist sozusagen nur Hydroxylapatit in Lösung gegangen. Dann setzte die Auflösung des Fluorapatits ein und nahm bis zu der 5. Fraktion stark zu, um dann wieder abzunehmen, weil das Material allmählich erschöpft war.

Auch in dieser starken Säure löst sich somit der Fluorapatit bedeutend weniger leicht als der Hydroxylapatit.

Unsere bisherigen Versuche zeigen übereinstimmend, dass aus einer Mischung von Hydroxylapatit und Fluorapatit der erstere sich in allen Säuren bedeutend leichter löst als der letztere.

Es handelte sich hier überall um pulverisierten Zahnschmelz, welcher durch Einlegen in Natriumfluoridlösung mit Fluor stark angereichert worden war; aber auch bei gewöhnlichem, nicht mit F vorbehandeltem Schmelz zeigte es sich, dass nach der Pufferextraktion ein höherer prozentualer Fluorgehalt gefunden wird als vor der Extraktion.

2 Proben Zahnschmelz wurden je 1 Stunde mit der 200fachen Menge Pufferlösung geschüttelt. Man fand:

| | 1. | 2. |
|---|---|---|
| vor der Pufferextraktion | 3,0 mg% F | 2,8 mg% F |
| nach der Pufferextraktion | 5,1 mg% F | 3,5 mg% F |

Nach 5maliger Behandlung von 2 andern Proben mit der 20fachen Puffermenge ergaben sich:

| | 1. | 2. |
|---|---|---|
| vor der Pufferbehandlung | 2,3 mg% F | 6,6 mg% F |
| nach der Pufferbehandlung | 3,6 mg% F | 7,1 mg% F |

In allen diesen Fällen ist durch die Pufferbehandlung ein Herauslösen von Hydroxylapatit und somit eine Anreicherung von Fluorapatit erfolgt. Es zeigt sich also, dass auch bei nicht vorbehandeltem Schmelz der Fluorapatit säure-

resistenter ist als der Hydroxylapatit. Aus allen diesen Versuchen geht auch hervor, dass der Fluorapatit nicht mit dem Hydroxylapatit verbunden ist, sonst müsste er mit ihm in Lösung gehen.

*Löslichkeit von Zahnmaterial in Acetat-Essigsäurepuffer pH 4,6—4,8*

Nach diesen Resultaten glaubte man in der Löslichkeit des Zahnmaterials in Acetat-Essigsäurepuffer ein Mass für die Zahngüte gefunden zu haben. Man glaubte annehmen zu dürfen, dass sich pulverisiertes Zahnmaterial aus guten Zähnen schwerer in der Pufferlösung lösen werde als solches aus kariösem Material. Die folgenden Versuche sollten darüber Auskunft geben.

Bei einer 1. Versuchsreihe wurden je 50 mg Pulver mit 10 $cm^3$, also der 200fachen Menge Pufferlösung 1 Stunde geschüttelt und der Rückstand nach dem Auswaschen und Trocknen zurückgewogen.

*Tabelle 1*

*Löslichkeit in Puffer pH 4,6—4,8, 1 Stunde mit 200facher Puffermenge geschüttelt*

| Nr. | | % Ungelöstes |
|---|---|---|
| 60 | Schmelz, 12jähriges Mädchen, Wetzikon, 6Jahrmolar, ziemlich kariesanfällig | 80,7 |
| 69 | Schmelz, 23jährige Schulserin, Weisheitszahn 8 bis vor kurzem kariesfrei | 74,1 |
| 63 | Schmelz, 12jähriges Mädchen, Zürich, 6Jahrmolar, leicht kariös | 73,0 |
| 53 | Schmelz, 60jährige Schulserin, ganz kariesfrei | 69,0 |
| 61 | Dentin von 60 | 59,3 |
| 70 | Dentin von 69 | 49,8 |
| 54 | Dentin von 53 | 47,2 |
| 52 | Wurzel von 28jähriger Schulserin, Zahn 4 | 64,7 |
| 54 | Wurzelspitze von 53 | 52,0 |

Die Proben sind nach sinkendem Gehalt des Ungelösten geordnet. Es sind nicht etwa die guten Zähne der Schulserinnen aus fluorreichem Gebiet am widerstandsfähigsten gegen die Pufferlösung, sondern der Zahn von Wetzikon aus ziemlich kariesanfälligem Gebiss. Auch bei den Dentinproben, die alle leichter löslich sind als Schmelz, erwies sich der Zahn von Wetzikon als am widerstandsfähigsten.

Man ging nun dazu über, das Material 5 mal mit der 20fachen Puffermenge je 5 Minuten zu schütteln.

*Tabelle 2*

*Löslichkeit in Puffer pH 4,6—4,8, 5 mal 5 Minuten mit 20facher Puffermenge geschüttelt*

| Nr. | | % Ungelöstes |
|---|---|---|
| 63 | Schmelz, 12jähriges Mädchen, Zürich, leicht kariös | 84,3 |
| 87 | Ist identisch mit Nr. 63 | 80,3 |
| 43 | Schmelz von jungem, erst durchgebrochenem 1. oberen Prämolar | 80,5 |
| 44 | Schmelz vom gleichen Zahn | 83,0 |
| 107 | Schmelz, schwach kariöser 6Jahrmolar 6 | 81,6 |
| 114 | Schmelz, 2. Prämolar, Schulser, sehr resist. Gebiss | 78,0 |
| | Dasselbe | 79,0 |
| 104 | Schmelz, 12jähriger Knabe, 2 intakte 6Jahrmolar, sehr gutes Gebiss | 73,5 |
| 105 | Dentin von 104 | 69,8 |
| 108 | Dentin von 107 | 71,0 |
| 109 | Wurzel von 107 | 58,5 |

Das Material reichte nicht in allen Fällen zu Doppelanalysen. Wo solche gemacht wurden, stimmten sie trotz peinlich gleichartigem Arbeiten schlecht überein. Wie in Tabelle 1 sehen wir auch hier, dass die leicht kariösen Zähne mehr Ungelöstes ergeben als der Schulser Zahn 114 aus sehr resistentem Gebiss und der Zahn 104, ebenfalls aus sehr gutem Gebiss. Der Schmelz des eben durchgebrochenen 1. obern Prämolars rangiert mit den kariösen Zähnen zusammen.

Die Resultate ergaben gerade das Gegenteil des Erwarteten. Nicht die guten, sondern die kariösen Zähne waren gegenüber der Pufferlösung die beständigeren. Die Erklärung dieses paradoxen Verhaltens muss in folgendem liegen. Je härter ein Zahn ist, desto feiner wird das Pulver beim Schleifen mit der Diamantschleifscheibe ausfallen, eine desto grössere Oberfläche hat es. Die Lösungsgeschwindigkeit hängt nun nicht nur vom Material, vom Verhältnis zwischen Hydroxylapatit und Fluorapatit ab, sondern in besonderm Masse auch von der Oberfläche, und zwar überwiegt der Einfluss der Oberfläche. Wo die Oberfläche am grössten ist, wird am meisten Material gelöst, wo sie am geringsten ist, also bei dem weicheren und an organischer Substanz reicheren Schmelz, löst sich am wenigsten. Auch die schlechte Übereinstimmung bei Doppelanalysen hängt mit der Oberfläche zusammen. Das Material kann nie ganz homogen sein; es muss sich auch von aussen nach innen ändern, weil die äussersten Teile am härtesten sind. Da nicht darauf geachtet wurde, die Proben zu mischen, traf es sich nun offenbar, dass bei Doppelanalysen Verschiedenheiten in der Korngrösse der beiden Proben auftraten.

Wir sehen aus diesen Untersuchungen, dass aus der Säurelöslichkeit des pulverisierten Zahns keine Schlüsse auf die Resistenz des ganzen Zahns gezogen werden dürfen.

*Kommt Fluor organisch gebunden im Zahn vor?*

Es ist schon vermutet worden, Fluor liege in organischer Bindung im Zahn vor und wirke in dieser Bindung katalytisch bei der Zahnbildung oder der Zahnreife. Beweise für eine solche organische Bindung sind unseres Wissens bisher nicht erbracht worden; hingegen sprechen einige Argumente gegen eine solche organische Bindung.

a) Der Kalkstoffwechsel, der Aufbau der Knochen und Zähne wird durch die Parathyreoidea beherrscht. Man sollte nun vermuten, dass organisch gebunednes Fluor speziell in dieser Drüse vorkommen sollte. Der eine von uns [1]) hat nun eine Reihe von Nebenschilddrüsen von Rind und Pferd auf Fluor untersucht und keine Spur weder anorganischen noch organischen Fluors darin auffinden können.

b) Eine organische Fluorverbindung könnte auch im Zahnkeim vermutet werden, wenn sie bei der Bildung des Zahns beteiligt wäre. Es wurde ein organotherapeutisches Präparat der Firma Bayer (Vorkriegsware) mit der Bezeichnung «Vaduril», welches aus Zahnkeimen hergestellt war, auf Fluor untersucht. Es liess sich tatsächlich eine sehr kleine Menge Fluor darin nachweisen. Dieses diffundierte aber durch Pergament, war somit anorganisch gebunden.

c) Wenn Schmelz oder Dentin mit Essigsäure-Natriumacetatpuffer wie beschrieben behandelt wird, so löst sich darin ungefähr die Hälfte der organischen Substanz. Was zurückbleibt, halten wir für Kollagen und Keratin, die wohl nur als Gerüstsubstanzen dienen. Da nun aber, wie gezeigt, das Fluor nahezu vollständig im Ungelösten zurückbleibt, ist nicht anzunehmen, dass es mit organischer Substanz verbunden ist.

d) Man könnte nun vermuten, dass wenigstens in den Nägeln, wo ja auch Fluor gefunden wird, dieses organisch gebunden wäre. Die Nägel enthalten nun aber in ihrer Asche Calcium und Phosphor offenbar in Form von Hydroxylapatit neben einer kleinen Menge Fluorapatit. Es liegt somit kein Grund vor, für das Fluor der Nägel eine andere Bindung anzunehmen als für das Fluor der Knochen und Zähne.

e) Es sind bisher weder organische noch Fluorverbindungen in der Natur aufgefunden worden. Bei Jod beschränkt sich die organische Bindung hauptsächlich auf die Sekrete der Schilddrüse und auf gewisse Meeresorganismen, beim Brom auf die Hypophyse und ebenfalls einzelne Meeresorganismen.

Jod ist ein sehr labiles Element, welches leicht oxydiert und reduziert wird und deshalb zum Katalysator prädestiniert erscheint, und Brom schliesst sich ihm bis zu einem gewissen Grade an, während Chlor und Fluor durchaus keinen labilen Charakter haben.

Wir halten dafür, dass Fluor in den Zähnen nur als Apatit vorkommt. *Brinch* und *Roholm* [2]) haben nachgewiesen, dass Fluortyrosin im Rattenversuch dieselben Störungen erzeugt wie Natriumfluorid. Diese Verbindung dürfte im Organismus dabei zu Fluorid abgebaut werden.

### *Bestimmung der organischen Substanz des Zahns*

Der organischen Substanz wird ein grosses Gewicht für die Zahngüte beigemessen. Sie besteht beinahe nur aus Proteinen, kann aber daneben noch etwas Fett enthalten.

Das Fett lässt sich nach *Ivar Bang* [3]) durch Verbrennen eines Petrolätherauszugs mit Bichromat-Schwefelsäure bestimmen. Es wurden nur wenige solche Bestimmungen zur Orientierung ausgeführt. Man fand:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Nr. 107 | Schmelz | 0 | % Fett |
| Nr. 108 | Dentin | 0 | % Fett |
| Nr. 109 | Wurzel | 0,014 | % Fett |
| Nr. 114 | Schmelz | 0,12 | % Fett |

Der Fettgehalt von Schmelz, Dentin und Wurzel ist so gering, dass man in der Regel nicht darauf Rücksicht zu nehmen braucht. Man kann die organische Substanz als Protein auffassen. Die kleine Fettmenge im Schmelzpulver 114 kann von Speisen herrühren. Es ist immerhin interessant, dass dieser Zahn von einer 63jährigen Schulserin herrührt und, wie wir sehen werden, nur wenig Protein enthält. Es mag sein, dass bei alten Zähnen, die ihr Protein allmählich weitgehend verlieren, Fett einwandert.

Das Protein lässt sich ebenfalls durch Verbrennung mit Bichromat-Schwefelsäure bestimmen [1]), falls man nicht die charakteristischere Mikro-Kjedahlbestimmung anwenden will, die aber bedeutend zeitraubender und zahlenmässig nicht genauer ist.

Man suchte die einzelnen Proteine des Zahns getrennt oder wenigstens in Gruppen zu bestimmen, so gut sich dies mit den kleinen, zur Verfügung stehenden Mengen machen liess. Ein Teil des Proteins löst sich bei der Behandlung mit Essigsäure-Natriumacetatpuffer pH 4,6—4,8. Er ist also wasserlöslich bzw. in sehr schwacher Säure löslich.

Der Schmelz Nr. 60 ergab bei 8maligem, je 5 Minuten langem Ausschütteln mit der 20fachen Menge Puffer folgende Proteinmengen:

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. Auszug |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| % Protein | 2,15 | 0,47 | 0,041 | 0,033 | 0,025 | 0 | 0 | 0 |

Die 1. Fraktion enthält die Hauptmenge des löslichen Proteins; es findet sich aber in diesem Schmelz bis zur 5. Fraktion etwas davon. Es ist dies eine Ausnahme; meistens findet man nur in den 2 oder 3 ersten Auszügen Protein. Die Summe des löslichen Proteins ist 2,72 %, während 2,00 % im Rückstand geblieben sind.

Das lösliche Protein des Zahns gibt eine positive Xanthoproteinreaktion; die Schwefel-Bleireaktion hingegen fiel regelmässig negativ aus. Es scheint somit kein Schwefel vorhanden zu sein. Auch gelang es nicht, das Protein durch Hitze zu koagulieren. Es wurde auch ein Zahnschmelz längere Zeit bei 105° vorgetrocknet, wobei allfällig vorhandenes Albumin unlöslich werden sollte. Man fand aber vor und nach dem Erhitzen praktisch denselben Wert an löslichem Protein, 0,31 und 0,32 %.

Diese Befunde scheinen darauf hinzudeuten, dass Albumin und Globulin nicht vorhanden sind und dass es sich um das ja tatsächlich schwefelfreie Glutin handeln dürfte. Glutin ist ja ein Abbauprodukt des Kollagens, welches sich in den Zähnen so gut wie in den Knochen finden muss. Wenn man pulverisiertes Zahnmaterial im Autoklaven mit Wasser erhitzt, geht Kollagen in Lösung, und es bleibt eine dritte Proteinkomponente ungelöst, die wir als Keratin ansprechen.

Man suchte nun, die drei Proteine Glutin, Kollagen und Keratin in einigen Zahnmaterialien zu bestimmen. Gerade bei den drei zunächst zu besprechenden Materialien, bei welchen hauptsächlich die notwendige Dauer des Herauslösens des Kollagens interessierte, wurde aber die vorgängige Behandlung mit Pufferlösung unterlassen, so dass hier Glutin und Kollagen zusammen bestimmt wurden.

Für die folgenden 3 Analysen verwendete man die Proben:

Nr. 63 Schmelz eines 6Jahrmolars, leicht kariös, 12jähriges Mädchen,
Nr. 64 Wurzelpulver von stark kariösem Milchzahn,
Nr. 65 Wurzelspitze mit Keimorgan eines herausoperierten 1. Prämolaren, 9jähriger Knabe, mehr oder weniger gutes Gebiss.

Die letztere Probe war nicht als Schleifpulver erhältlich und musste im Stahlmörser zertrümmert werden.

Man erhitzte das Zahnmaterial 3 mal je 1 Stunde im Autoklaven auf 120° und bestimmte das Protein in den Auszügen und im Rückstand. Man fand:

| | Nr. 63 Schmelz | Nr. 64 Wurzel | Nr. 65 Wurzelspitze |
|---|---|---|---|
| löslich, 1. Stunde Autoklav 120° | 0,609 | 7,40 | 5,40 |
| löslich, 2. Stunde Autoklav 120° | 0,295 | 1,22 | 3,10 |
| löslich, 3. Stunde Autoklav 120° | 0,00 | 0,63 | 1,67 |
| Summe Lösliches, Glutin+Kollagen | 0,904 | 9,25 | 9,67 |
| Unlöslicher Rückstand, Keratin | 1,82 | 6,84 | 9,35 |
| Summe Protein | 2,72 | 16,09 | 19,02 |

Beim Schmelz war ein 2maliges Erhitzen im Autoklav notwendig, um alles Kollagen zu lösen, bei Wurzelprotein genügte ein 3maliges Erhitzen knapp, bei der Wurzelspitze genügte auch dies noch nicht. Weil die Wurzelspitze nicht in so fein pulverisiertem Zustand vorlag wie die andern Proben, erhöht sich die Schwierigkeit des Herauslösens. Es ist wahrscheinlich, dass diese Probe auch

koagulierbares Protein enthielt, welches bei der Autoklavbehandlung unlöslich wurde und zu Unrecht in die Keratinfraktion gelangte.

Zur Trennung von Kollagen und Keratin wurde in der Folge nicht mehr das umständliche Verfahren eines dreimaligen Erhitzens von 1 Stunde angewendet. Man erhitzte in Zukunft nur einmal 90 Minuten auf 120° und nahm das Ungelöste als Keratin an. Wir haben somit die 3 Fraktionen:

1. Lösliches Protein. Wird als Glutin angesehen.
2. Im Autoklaven bei 120° gelöstes Protein. Wird als Kollagen angesehen.
3. Bei der Autoklavenbehandlung ungelöst gebliebenes Protein. Wird als Keratin angesehen.

Die folgende Tabelle bringt unsere Resultate, wobei die Trennung von Kollagen und Keratin nicht in allen Fällen ausgeführt worden ist.

*Tabelle 3*

*Prozentualer Gehalt an Protein in Zahnschmelz, Dentin und Wurzel; Trennung in Glutin, Kollagen und Keratin*

| Nr. | | Glutin % | Kollagen % | Keratin % | Gesamtprotein % |
|---|---|---|---|---|---|
| 76 | Schmelz von intakten Milchzähnen | 6,46 | 2,98 | | 9,44 |
| 104 | Schmelz von 2 intakten 6Jahrmolaren, 12jähriger Knabe, sehr gutes Gebiss | 0,34 | 0,50 | 1,99 | 2,83 |
| 63 | Schmelz von 6Jahrmolar, 12jährig. Mädchen, leicht kariös | 0,14 | 0,36 | 0,73 | 1,23 |
| 107 | Schmelz von 6Jahrmolar, leicht kariös | 0,20 | 2,30 | | 2,50 |
| 74 | Schmelz von 2 6Jahrmolaren, 18jährige Zürcherin | 2,09 | 1,94 | | 4,03 |
| 44 | Schmelz von jungem, erst durchgebroch. 1. Prämolaren | 0,13 | 0,36 | 1,04 | 1,53 |
| 114 | Schmelz von 2. Prämolar, 63jährige Schulserin, sehr kariesresistent | 0,32 | 0,21 | 0,60 | 1,13 |
| 105 | Dentin von 104 | 8,00 | 2,84 | 4,32 | 15,12 |
| 108 | Dentin von 107 | 2,37 | 9,40 | | 11,77 |
| 106 | Wurzel von 104 | 6,92 | 4,74 | 6,05 | 17,71 |
| 109 | Wurzel von 107 | 3,62 | 9,83 | | 13,45 |

Von den Schmelzproben sind die Milchzähne, Nr. 76, am reichsten an Protein, und zwar besteht dieses zu 70 % aus Glutin.

Die Zahlen bei den beiden 12jährigen Kindern sind ziemlich verschieden. Nr. 104 aus dem sehr guten Gebiss ist proteinreicher, besonders reicher an Glutin. Der Schmelz 107 von dem leicht kariösen 6Jahrmolaren steht ungefähr zwischen den beiden genannten Zähnen, während die beiden 6Jahrmolaren der 18jährigen Zürcherin sehr reich an Glutin sind. Der erst durchgebrochene 1. Prämolar 44 gleicht hingegen dem Schmelz 63 von leicht kariösem Gebiss. Es lässt sich nicht sagen, ob nach dem Durchbruch noch eine Anreicherung an organischer Substanz erfolgt. Dass die 63jährige Schulserin wenig organische Substanz im Schmelz hat, ist eine allgemeine Alterserscheinung.

Bei Dentin und Wurzel sind die Proteingehalte, besonders der Gehalt an Glutin, sehr hoch. Wir haben auch hier die bedeutend höhern Werte bei dem Zahn aus sehr gutem, als bei demjenigen aus leicht kariösem Gebiss.

Wenn wir aus diesen wenigen Zahlen allgemeine Schlüsse ziehen wollen, so können wir zusammenfassend sagen, dass die guten Zähne an allen drei hier bestimmten Proteinarten reicher sind als die kariösen Zähne, und dass der *Proteingehalt beim Altern abnimmt.*

## *Zusammenfassung*

1. Der Hydroxylapatit des Zahnschmelzes ist in Säuren bedeutend leichter löslich als Fluorapatit. Behandelt man pulverisierten, mit NaF vorbehandelten Zahnschmelz sukzessive mit Säuren, so enthalten die ersten Auszüge sehr wenig Fluor; es reichert sich im ungelösten Anteil an. Dies zeigte sich bei der Einwirkung von Acetat-Essigsäurepuffer pH 4,6—4,8, bei 0,1n-Milchsäure, 0,1n-Oxalsäure und 0,1n-Salzsäure. Nicht mit Natriumfluorid vorbehandelter Schmelz verhält sich prinzipiell gleich wie vorbehandelter. Der Fluorapatit ist nicht mit dem Hydroxylapatit verbunden.

2. Behandelt man mit der Diamantschleifscheibe gewonnenes Pulver von Schmelz, Dentin oder Wurzel bestimmte Zeiten mit bestimmten Mengen Acetat-Essigsäurepuffer und wägt das Ungelöste zurück, so ergibt sich bei guten, kariesresistenten Zähnen eine grössere Löslichkeit als bei kariösen Zähnen. Dieses Verhalten wird darauf zurückgeführt, dass die resistenten, harten Zähne ein feineres Pulver mit grösserer Oberfläche geben als die weniger harten. Die Lösungsgeschwindigkeit ist also mehr durch die Grösse der Oberfläche, als durch das verschiedene Verhältnis von Hydroxylapatit und Fluorapatit bedingt.

3. Zur Frage, ob Fluor im Zahn in organischer Bindung vorkomme, werden folgende Argumente angeführt, welche gegen eine organische Bindung sprechen.

a) Die Parathyreoidea, welche am Aufbau der Knochen und Zähne beteiligt ist, ist fluorfrei.

b) In einem organotherapeutischen Präparat aus Zahnkeimen liess sich eine Spur anorganisches, aber kein organisches Fluor nachweisen.

c) Wird das lösliche Protein des Schmelzes mit Acetat-Essigsäurepuffer herausgelöst, so geht kein Fluor damit in Lösung.

d) Auch das Fluor der Nägel scheint als Apatit gebunden zu sein; denn auch sie enthalten Ca und $P_2O_5$.

e) Es sind bisher keine organischen Chlor- und Fluorverbindungen in der Natur aufgefunden worden.

4. Die organische Substanz des Zahns besteht in der Regel nur aus Proteinen. Fett liess sich in dem Schmelz einer 63jährigen Frau in kleiner Menge nachweisen. Da der Proteingehalt der Zähne mit dem Alter abnimmt, dürften diese Zähne dabei Fett aufnehmen.

5. Das Protein des Zahns wurde in 3 Fraktionen getrennt, in Glutin, löslich in Acetat-Essigsäurepuffer, Kollagen, durch Autoklavbehandlung gelöstes Protein und Keratin, Rückstand nach der Autoklavbehandlung.

Die Milchzähne weisen einen bedeutend proteinreicheren Schmelz auf als die bleibenden Zähne, und zwar ist besonders das Glutin stark darin vertreten.

Der Schmelz guter Zähne ist reicher an allen drei Proteinfraktionen als der Schmelz kariöser Zähne. Auch bei Dentin und Wurzel, die beide viel proteinreicher sind als Schmelz, zeigt sich ein analoger Unterschied.

Im Alter nimmt der Proteingehalt des Zahnschmelzes ab.


*Résumé*

1. L'hydroxylapatite de l'émail des dents se dissout beaucoup plus facilement dans les acides que la fluorapatite. Si l'on traite de l'émail pulvérisé — auquel on a fait subir un traitement préalable par du NaF — à diverses reprises par des acides on observe que les extraits obtenus en premier ne contiennent que très peu de fluor; ce dernier se concentre dans l'insoluble. Ceci a été observé en utilisant un tampon à l'acétate — acide acétique de pH 4,6—4,8, de l'acide lactique 0,1n, de l'acide oxalique 0,1n et de l'acide chlorhydrique 0,1n. De l'émail, qui n'a pas été traité au préalable par du NaF, se comporte en principe de la même façon que l'émail traité. La fluorapatite n'est pas liée à l'hydroxylapatite.

2. Si l'on traite de la poudre d'émail, de dentine ou de racine — obtenue sur une meule de diamant — pendant des temps déterminés par des quantités déterminées de tampon à l'acétate — acide acétique, et qu'on pèse l'insoluble, on constate une plus grande solubilité chez des dents bonnes et résistants à la carie que chez des dents cariées. Ce phénomène semble dû à ce que les dents résistantes et dures livrent une poudre plus fine et possédant une plus grande surface que celle obtenue à partir des dents moins dures. La vitesse de dissolution

dépend ainsi davantage de la grandeur de la surface que d'une différence de rapport entre l'hydroxylapatite et la fluorapatite.

3. Quant à la question de savoir si le fluor se trouve dans la dent comme combinaison organique, on cite les arguments suivants qui parlent contre une telle hypothèse:

a) La parathyroïde, qui participe à la formation des os et des dents, est exempte de fluor.

b) On a montré la présence de traces de fluor inorganique, mais d'aucun fluor organique, dans une préparation organothérapeutique obtenue à partir de germes de dents.

c) Si l'on dissout la protéine soluble de l'émais au moyen du tampon à l'acétate — acide acétique, il n'y a pas de fluor qui passe en solution.

d) Le fluor des ongles semble également être lié sous forme d'apatite, car ceux-ci aussi contiennent du Ca et du $P_2O_5$.

e) On n'a rencontré jusqu'à présent aucune combinaison organique du chlore et du fluor dans la nature.

4. La substance organique de la dent est constituée, dans la règle, seulement par des protéines. Dans l'émail d'une femme de 63 ans on a trouvé de la graisse en petite quantité. Comme la teneur en protéine des dents décroit avec l'âge on peut supposer que ces dernières absorbent alors de la graisse.

5. La protéine de la dent fut séparée en 3 fractions, en glutine, soluble dans le tampon à l'acétate — acide acétique, en collagène, protéine solubilisée par traitement à l'autoclave, et en kératine, résidu du traitement à l'autoclave.

Les dents de lait possèdent un émail nettement plus riche en protéine que ne l'est celui des dents permanentes; la glutine surtout y est fortement représentée.

L'émail de bonnes dents contient une plus grande quantité des 3 fractions protéiniques que celui de dents cariées. Une différence analogue est constatée pour la dentine et la racine, toutes deux beaucoup plus riches en protéines que l'émail.

La teneur en protéine de l'émail décroit avec l'âge.

*Literatur*


[1]) *Th. von Fellenberg,* Diese Mitt. **39,** 124 (1948).

[2]) *O. Brinch* und *K. Roholm,* Zwei Fälle von mottled enamel nach chronischer Fluorvergiftung der Mutter, Paradentium 1934, 7.

[3]) *Ivar Bang,* Mikromethoden zur Blutuntersuchung, J. F. Bergmann, München und Wiesbaden.