

平成 30 年 8 月 29 日現在

機関番号：33703

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26462961

研究課題名(和文) アパタイト光触媒を利用した歯の漂白

研究課題名(英文) Bleaching with apatite photocatalyst

研究代表者

亀水 秀男 (Kamemizu, Hideo)

朝日大学・歯学部・教授

研究者番号：00152877

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：アパタイト光触媒と過酸化水素水を併用したオフィスホワイトニング剤を開発した。過酸化水素水の濃度を変化させ、アパタイト焼結体着色モデルとヒト抜去歯を用いて低濃度での過酸化水素水との漂白効果を検討した。その結果、初回の漂白処理による効果が高く、さらに、処理回数が多いほど非常に高い効果がみられることや低濃度の過酸化水素水でも漂白効果は高く、市販の二酸化チタン光触媒と6%過酸化水素水のオフィスホワイトニング剤より漂白効果が高かった。漂白処理後の漂白表面の表面粗さは低濃度の場合では、影響はほとんど見られないが、処理回数に伴い表面硬さは低下する傾向を示した。

研究成果の概要(英文)：We developed an office whitening agent for concomitant application with hydrogen peroxide solution using a calcium phosphate compound, oxyapatite photocatalyst, which exhibits marked adsorptivity to organic substances, such as dyes, and a strong oxidative action by producing active oxygen under visible light irradiation. Setting various concentrations of hydrogen peroxide solution, the bleaching effect at a low concentration of hydrogen peroxide solution was investigated using a sintered apatite coloring model and extracted human teeth.

As results, it increased as the frequency of treatment increased. The bleaching effect was marked even at a low concentration of hydrogen peroxide water, and it was higher than those of a commercial office whitening product comprised of a titanium dioxide photocatalyst and 6% hydrogen peroxide solution. The surface roughness was not affected by bleaching when the concentration was low.

研究分野：歯科理工学

キーワード：歯の漂白 アパタイト光触媒 オフィスブリーチング

1. 研究開始当初の背景

(1) 抗菌剤や二酸化チタン等の触媒を添加しなくても抗菌性を示すアパタイトセラミックスの開発研究を進めてきた。ハイドロキシアパタイト (HAP) 中に活性酸素を含有させておくことで、吸着された有害有機物質の分解や殺菌も可能であるという着眼点から、活性酸素を含有させる方法を試みた。例えば、過酸化水素水溶液中で合成すると HAP に活性酸素が含有することがわかった (合成オキシアパタイトの特性, 亀水秀男, 歯科材料・器械, 28(5), 264, 2009年)。ただし, HAP 中の活性酸素はアパタイト構造中で非常に安定しており, 粉末表面では, 顕著な殺菌・抗菌作用を示さないことがわかった。

(2) アパタイト自体に光触媒能が発現する, いわゆる光照射時に活性酸素を大量に発生する新規アパタイト光触媒の合成を試みた。La イオンを置換した La-OAP は光触媒能を有することがわかった (オキシアパタイトの合成と光触媒能: 亀水秀男, 他, 歯科材料・器械, 29(5), 481, 2010年, Photocatalytic Activity of Oxyapatite: H.Kamemizu, Int. Dent. Mater. Congress, 2011年) また, La だけでなくランタノイド系の元素 (Sm, Nd 等) もオキシアパタイト構造を示し, 光触媒能を示すこともわかった。(アパタイト光触媒の創製: 亀水秀男, 他, 日本歯科保存学会, (136回), 2012年)。吸着性の高い, またバンドギャップの低い可視光応答型アパタイト光触媒を合成し, その特性について検討した。La-OAP/HAP 複合体は, 吸着性が高く, さらに応答領域が La-OAP 単体より長波長領域にシフトすることがわかった。(アパタイト光触媒 (La-OAP/HAP) 複合体の抗菌性: 亀水秀男, 他, 歯科材料・器械, 32(5), 36, 2013年)

2. 研究の目的

(1) アパタイト光触媒 (La-OAP/HAP 複合体) の作製と複合体の光触媒活性能が最も高い条件 (出発物質, 混合モル比, 加熱温度, 加熱時間, 雰囲気等) について調べる。加熱処理による適切な複合化 (一部固溶) の条件についてキャラクタリゼーションを行い, XRD (X線回折) や熱分析でも検討する。

(2) 合成した光触媒 (La-OAP) や複合化した光触媒 (La-OAP/HAP) の励起波長を知るためにバンドギャップの特定を行い, 励起波長が短い場合は, イオンドープ等によって白色光, 可視光でも応答可能にする。また, 光照射時に発生する活性酸素種の定性も行う。光触媒の酸化還元反応を検討するために色素分解能実験を行い, 照射時間や光強度の影響についても明らかにする。

(3) 新規漂白剤を試作し, 着色モデルへの漂白効果について検討する。新規漂白剤の主剤に過酸化水素水を使用する。助剤にアパタイト

光触媒 (La-OAP/HAP 複合体) 粉末を使用する。主剤は, どちらが優れているか明らかにする。また, アパタイト光触媒の併用による主剤の低濃度化を図る。

(4) 着色モデルへの漂白効果が確認できたら, ヒトの抜去歯へ適用し, その漂白効果について明らかにする。ヒト抜去歯に対しては, 漂白効果の高かった漂白剤を適用し, エナメル質のみでなく, 象牙質への作用についても検討し, 漂白回数, 照射時間の影響, さらに漂白作用によって歯質表面に起こる表面性状の変化 (表面粗さや硬さ等) やアパタイトの結晶性の変化についても明らかにする。

3. 研究の方法

(1) アパタイト光触媒 (La-OAP/HAP 複合体) の適正な合成法 (乾式法) を確立し, 合成したアパタイト光触媒の特性について各種機器分析法により検討する。また, アパタイト光触媒の酸化還元反応作用については, 色素分解能で評価する。

(2) アパタイト光触媒を使用した新規漂白剤を試作し, その漂白効果について検討する。漂白剤は, 主剤に過酸化水素水または過炭酸ナトリウムを助剤にアパタイト光触媒を使用する。漂白効果に関して, 過酸化水素水の濃度や量による影響, アパタイト光触媒の配合量による影響等について検討する。

(3) 歯の漂白剤の適用として, 最初のステップとしてエナメル質代替としてのアパタイト焼結体の着色モデルで検討し, 漂白効果が確認できれば, 実際のヒトの抜去歯を用いて検討する。

4. 研究成果

(1) 合成物の同定

各種温度 (1, 100~1, 500°C) で乾式合成した生成物を示す。1300°C以下で合成した場合, ランタンオキシアパタイト (La-OAP) だけでなく, 未反応の酸化ランタンも残留していた。1400°Cで合成した場合, 合成物は, ほとんどランタンオキシアパタイト (La-OAP) であった。1500°Cで合成した場合, リン酸基が1モル少ない ランタンオキシアパタイト (La₈La₂(P₀₄)₅₀₂) が生成し, 酸化ランタンも残留していた。

(2) 合成物のキャラクタリゼーション

3種類の合成物から得られた反射拡散スペクトルにおいて, 1100~1500°Cで乾式合成したものは, すべて415nm付近から吸収が起こることがわかった。このことから可視光領域の波長によって励起し, いわゆる可視光応答型であることが確認できた。La-OAP-1400粉末の色素分解能について, 照射時間におけるMB溶液の色調変化を調べると, 粉末を投入すると少し色調変化が見られたが, 光照射とともに色調が変化し, 青色が脱色されていく

のが観察された。

(3) 着色モデルの漂白効果

今回、各濃度とも、漂白初回目でかなりL*値が増加することがわかった。また、処理回数が増加とともにL*は増加し、低濃度の場合でも3回処理でほぼ着色前の値に戻ることがわかった。特に、濃度高い35%の場合、着色前の値に戻った。濃度の低い5%の場合、漂白前つまり着色後の値が76、漂白初回で87、3回では92の値になり、着色前の93に近似していた。このことより濃度が低い場合でも漂白効果が高いことがわかった。使用した着色モデルのb*値は-17~-15の範囲であった。各濃度とも、漂白初回でかなりb*値の-の値が減少し、青色が脱色されることがわかった。また、L*値と同様に処理回数が増加とともに-b*値は減少し、3回処理によりほぼ着色前のb*値に戻ることがわかった。特に5%の濃度の低い場合でも、漂白前のb*値が-16に対して、漂白初回-10、3回で-8を示し、着色前の値-7に近似した。濃度15%、25%の場合でも同様な傾向がみられた。濃度35%では漂白初回で-9となり3回では着色前と値が一致した。a*値については、漂白処理による大きな変化はみられず、その変化はわずかであった。HAP焼結体自体、また青色の着色モデルでは、赤色と緑色の要素が少ないことがわかった。着色モデルのa*値は+の値を示し、漂白後に-の値になった。

色差については、各濃度とも漂白処理回数が多いほど色差の増加がみられた。また、どの濃度でも漂白初回で12以上、3回で17以上を示めた。濃度の低い5%の場合でも、大きい値を示すことがわかった。色差の値は、L*値、a*値、b*値の変化量から求めるが、特にL*値とb*値の変化量が多かったため、顕著な増加傾向を示した。3回漂白処理における過酸化水素水の濃度の影響について検討した結果、5%、15%、25%濃度間では有意差はみられなかったが、5%と35%濃度、15%と35%濃度との間に有意差がみられた。このことから新規ホワイトニング剤の漂白処理においても過酸化水素水の濃度が高いほど漂白効果の高いことがわかった。

(4) 新規ホワイトニング剤によるヒト抜去歯に対する漂白効果

5%過酸化水素水の場合、漂白前のエナメル質のL*値80.1に対して、1回の漂白処理では83.2、2回では85.0、3回では86.1になり、漂白前と処理後との間で、それぞれ有意差がみられた。15%の過酸化水素水の場合、漂白前のエナメル質のL*値81.2に対して、1回の漂白処理では85.2、2回では85.9、3回では86.7になった。25%の過酸化水素水の場合、漂白前のエナメル質のL*値81.2に対して、1回の漂白処理では85.5、2回では86.4、3回で87.4になった。各濃度において、漂白処理回数が増えるほど、L*値は増

加傾向を示し、漂白処理によって明度が高くなることがわかった。

5%過酸化水素水の場合、漂白前のエナメル質のb*値14.6に対して、1回の漂白処理では13.6、2回では12.7、3回では11.9になり、漂白前と処理後との間で、それぞれ有意差がみられた。15%の過酸化水素水の場合、漂白前のエナメル質のb*値14.1に対して、1回の漂白処理では12.6、2回では11.0、3回では9.5になった。5%濃度の場合と同様に、漂白前と処理後との間で、それぞれ有意差がみられた。また、処理回数1回と3回との間でも有意差がみられた。25%の過酸化水素水の場合、漂白前のエナメル質のb*値14.3に対して、1回の漂白処理では12.2、2回では10.9、3回で9.2になった。各濃度において、漂白処理回数が増えるほど、b*値は増加傾向を示した。5%過酸化水素水の場合、漂白処理前と漂白処理後との間でそれぞれ有意差がみられたが、漂白処理の回数間では有意差はみられなかった。15%の過酸化水素水の場合、漂白前の象牙質のL*値90.6に対して、1回の漂白処理では93.0、2回では93.9、3回では94.6になった。各濃度において、漂白処理回数が増えるほど、エナメル質と同様に象牙質のL*値は増加傾向を示し、漂白処理によって明度が高くなることがわかった。また、象牙質のL*値の方がエナメル質のそれよりも高いことがわかった。

各濃度において、漂白処理回数が増えるほど、b*値は減少傾向を示した。特に初回の漂白処理でのb*値の減少が大きかった。また、エナメル質同様に黄色の色合いが脱色されることがわかった。

エナメル質の漂白処理後の色差は、5%濃度の場合、1~3回処理で3.2~6.5、15%濃度の場合4.4~7.3、25%濃度の場合4.9~8.1となった。濃度が高くなるほど、色差の平均値は増加する傾向を示したが、統計的には各濃度間では有意差はみられなかった。また、色差は、どの濃度の場合でも着色モデルと比較して小さかった。

象牙質の漂白処理後の色差は、5%濃度の場合、1~3回処理で6.7~9.8、15%濃度の場合8.2~12.3、25%濃度の場合8.2~12.2となった。エナメル質の場合と同様に濃度が高くなるほど、色差の平均値は増加する傾向を示したが、統計的には各濃度間では有意差はみられなかった。どの濃度の場合でも着色モデルと比較して小さかった。また、エナメル質の場合と比べると色差の値は大きくなった。象牙質への漂白処理は、エナメル質に比較して漂白効果が大きいことがわかった。

(5) 新規ホワイトニング剤によるアパタイト焼結体表面への影響

どの濃度での漂白処理でも表面の部分的な範囲で少し脱灰された箇所も観察されたが、全体的に過酸化水素水による極端な脱灰像は観察されなかった。5%過酸化水素水を

使用した新規ホワイトニング剤による漂白処理回数と着色モデル表面のビッカース硬さとの関係を示す。漂白処理前の HAP 焼結体表面の硬さは 554.3 で、漂白処理回数 1 回では 534 になり、2 回では 507.3、3 回では 473.3 になった。処理前と 2 回、3 回との間には有意差がみられ、1 回と 3 回、2 回と 3 回にそれぞれ有意差がみられた。これより漂白処理にともなうビッカース硬さの低下がみられた。HAP 焼結体の表面粗さは 148nm であったが、33 回処理後の表面粗さは、主剤の過酸化水素水濃度によって異なった。すなわち、5%濃度で 172nm、15%濃度で 185nm、25%濃度で 216nm、35%濃度で 231nm になり濃度が高くなるほど表面粗さは大きくなった。

5 考察

新規ホワイトニング剤の各種濃度の過酸化水素水において、漂白処理回数を重ねると脱色とともに漂白されることが確認できたが、明度を示す L*値の増加は、漂白の大きな指標となる。白色の標準試料の L*値を 100 としているが、着色前の HAP 焼結体の L*値は、白色標準試料上と黒色標準試料上との測定値とかなり異なることから、HAP 焼結体には透明性を有することがわかる。HAP 焼結体の着色は、MB 溶液の濃度によって影響を受けるが、HAP 自体の吸着性も高いため、浸漬時間が長い程、深部まで及んでくる。予備実験では 3 種類着色モデル（初等度、中等度、高等度）で漂白効果を調べた結果、同じ傾向がみられたので、本実験には中等度に着色したモデルを採用した。すなわち HAP 焼結体は、MB 溶液浸漬中、定時的に測色して、L*値が約 75 になるところまで浸漬して調整した。この着色モデルの利点は、やはり着色の度合いをコントロールできること、また、有機質色素の由来による着色であるため、活性酸素の作用は直接影響を与える。このことから、ホワイトニングによる脱色や漂白効果の原因が特定でき、再現性が非常に優れていることである。実験では、初回の漂白効果が高いのは、MB 色素が HAP 焼結体の表面に多く吸着または表層に浸透していることも要因の 1 つである。新規ホワイトニング剤による漂白効果では、色差の値が非常に大きかった。一方、ヒト抜去歯の水平切片の場合、エナメル質の色差は、着色モデルに比べてかなり低く、3.0~8.0 の範囲の値を示した。また、象牙質の色差は、6.7~9.8 構造的な違いから起因しており、ホワイトニング剤の浸透性がする。ホワイトニング剤の主剤として過酸化水素水を使用すると低濃度でも、HAP 焼結体に対して表面硬さが低下する傾向が見られた。In vitro では、脱灰による影響がそのまま表面硬さの低下に現れたが、口腔内では再石灰による表面硬さの回復がみられると思われる。ヒトの歯の白さはエナメル質の漂白が重要であるが、象牙質の色も歯の色に影響を与え

ているため、象牙質に対する漂白効果についても歯の漂白効果への指標になる。ヒトの歯のエナメル質は高度に結晶化しているが、エナメル葉、亀裂、あるいはエナメル小柱間隙などの隙間が開いている。漂白剤はそういった隙間から内部へ浸透し、エナメル・象牙境に達すると水平方向に拡散して、象牙細管や管間象牙質に浸透する。ただし、浸透速度は、過酸化水素水の濃度や漂白剤の pH 値などに関係する。オフィスブリーチングでは、エナメル質の漂白が主体であるが、あまりにも浸透速度が速いと象牙質知覚過敏が起こったりするので、可能な限り低濃度の過酸化水素水や中性の漂白剤を利用することが得策である。ホームブリーチングでは、10%の過酸化尿素（中性、3.6%過酸化水素水）を長時間使用して、象牙質の漂白も行うことで自然な白さを獲得している。短時間の漂白でも象牙質への為害作用がなく、漂白が可能になれば、理想的な漂白になれる。

最後に、この研究の学術的な特徴は、創製したアパタイト光触媒 (La-OAP) は、新規の可視光応答型の光触媒であり、その光触媒の応用研究である。独創的な点は、漂白剤として使用するアパタイト光触媒は、リン酸カルシウム系の材料があり、生体親和性が高く、骨誘導能や骨伝達能を合わせ持っているため、漂白中での歯質のダメージを修復可能であること、いわゆる再石灰化機能を有する可能性をもっている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① 亀水秀男、野田陽子、堀口敬司、堀田正人、合成アパタイト光触媒配合歯磨剤、日本歯科理工学会誌、35(2)、2016-4-1、174-175
- ② 野田陽子、亀水秀男、日下部修介、堀田正人、合成アパタイト光触媒を利用した漂白剤の開発と漂白効果、歯科の色彩、22(1)、2016、4-21
- ③ 亀水秀男、野田陽子、堀口敬司、西川元典、堀田正人、アパタイト光触媒配合歯磨剤-LED 内蔵歯ブラシの音波振動による漂白効果、日本歯科理工学会誌、36(2)、2017-3-25、128

[学会発表] (計 5 件)

- ① 野田陽子、亀水秀男、駒田裕子、玄太裕、尾池和樹、玉置幸道、堀田正人、アパタイト光触媒配合歯磨剤を利用した歯の漂白に関するモデル研究、140 回日本歯科保存学会、2014.6.20
- ② 駒田裕子、亀水秀男、玉置幸道、アパタイト光触媒配合歯磨剤の抗菌性、141 回日本歯科保存学会、2014.10.30

③ 亀水秀男、野田陽子、堀口敬司、堀田正人、アパタイト光触媒配合歯磨剤－試作LED内蔵歯ブラシによる漂白効果、67回日本歯科理工学会、2016. 4. 17

④ 亀水秀男、野田陽子、堀田正人、新しいホワイトニングシステム、岐阜地域産学官交流、2017. 2. 28

⑤ 亀水秀男、野田陽子、堀口敬司、西川元典、堀田正人、アパタイト光触媒配合歯磨剤-LED内蔵歯ブラシの音波振動による漂白効果、69回日本歯科理工学会、2017. 4. 16

6. 研究組織

(1) 研究代表者

亀水 秀男 (KAMEMIZU, Hideo)
朝日大学・歯学部・教授
研究者番号：00152877

(2) 研究分担者

堀田 正人 (HOTTA, Masato)
朝日大学・歯学部・教授
研究者番号：10157042

(3) 研究分担者

駒田 裕子 (KOMADA, Yuko)
朝日大学・歯学部・助教
研究者番号：10631351