

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：22501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K11123

研究課題名(和文) 光機能化二酸化チタンとオゾン水の併用による安全で効果的な漂白方法の開発

研究課題名(英文) Development of a safe and effective bleaching method by combined use of optically functionalized titanium dioxide and ozone water

研究代表者

河野 舞 (KOUNO, MAI)

千葉県立保健医療大学・健康科学部・准教授

研究者番号：90586926

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、「二酸化チタンにあらかじめ紫外線を照射したあと、オゾン水と混和することで従来よりも光触媒反応が進行し、漂白効果が増強されるかどうか」という仮説のもとに検討を行った。着色濾紙とウシエナメル質を用いて漂白前後の色彩変化の測定を行い、比較検討を行った結果、あらかじめ二酸化チタンに短時間紫外線を照射すると、二酸化チタンと純水の混和物よりも二酸化チタンとオゾン水の混和物のほうが、漂白効果が増強されることが示唆された。

研究成果の概要(英文)： In this way, we examined the hypothesis that UV light pretreatment of TiO₂ accelerates a photocatalytic reaction and enhances the bleaching effect of the TiO₂-ozonated water mixture compared to the TiO₂-H₂O₂ mixture. We investigated the photocatalytic activity by measuring the color change before and after the bleaching. The results suggested that the appropriate pretreatment condition can maximize the bleaching effect of the TiO₂- ozonated water mixture. In addition, the TiO₂- ozonated water mixture was more effective than TiO₂-H₂O₂ mixture.

研究分野：歯学

キーワード：歯学 漂白 二酸化チタン 光機能化 オゾン水

1. 研究開始当初の背景

歯の漂白においては、過酸化水素を主成分とするものが大半であり、過酸化水素の分解で発生したフリーラジカル(以下・OH)が着色物質の脱色に効果があると考えられている。また、その漂白効果は・OHの量に依存するとされており、漂白効果を向上させるために、二酸化チタン(以下 TiO₂)光触媒などを添加し、光や熱により過酸化水素を分解して・OHによる酸化還元反応を効率的に促進させるなどの改良が行われている。

漂白効果を向上させるための方法として、・OHによる酸化還元反応を効率的に発生させることは重要であるが、申請者はチタンインプラントの新規表面改質法として光機能化処理法が有効であるという報告に注目した(Aita et al. Biomaterials 2009)。

一般的にチタンインプラント表面は TiO₂で覆われており、加工後経時的に炭化水素が付着し生物学的応答が低下する、すなわちチタンが生物学的にエイジングすることが確認されている。チタン表面に、複合波長の紫外線を照射すると、インプラント表面の炭化水素が除去され、骨伝導能と骨-インプラント結合強度が飛躍的に向上することが示されている。

これらの報告から、チタンインプラントのように漂白剤中の TiO₂もエイジングすると仮定し、TiO₂に光機能化処理を行ってから H₂O と反応させたところ、短時間(5・10・15)分の光機能化処理によって光機能化処理を行わない方法よりも漂白効果が得られることが示された(図1)。

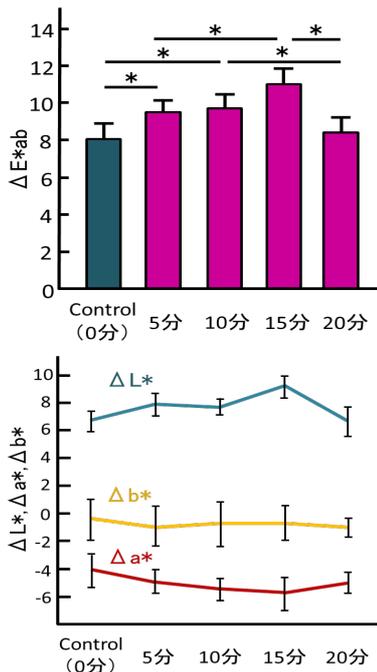


図1 着色濾紙を用いた色彩変化の測定

一方、オゾンは単独でも強い酸化力を有しており、細胞壁や細胞膜を破壊することで強力な殺菌効果を及ぼすとされており、オゾン

を水に溶解させたオゾン水も同様の働きを示す。オゾン水には金属の腐食作用がなく、pHは中性で残留性がないため、人体や自然環境にも安全と言われており、歯科への応用として TiO₂光触媒・紫外線・オゾン水を併用し、義歯の洗浄や歯内療法などで利用されている。大気浄化の分野においては、環境ホルモン等の有害物質を無害化するために、過酸化水素と光触媒を用いる従来の方法にオゾン併用することによって、有害物質の酸化分解がさらに促進され、無害化に優れるという報告がある(男成受夫他, 三重保環研年報, 2002)。そこで、過酸化水素水の代わりに強い酸化力を持つオゾン水を使用する方法を考案し、TiO₂に光機能化処理を行ってからオゾン水と反応させた場合、過酸化水素を用いる従来の漂白法と同程度の漂白効果と安全性が得られるという仮説のもとに研究を企画するに至った。

2. 研究の目的

上記の背景をもとに、本研究では光機能化処理を応用した TiO₂と機能水(オゾン水)による新規歯牙漂白法の開発を目指して基礎的研究を行うことを目的とした。新規漂白剤を開発するのではなく、光触媒効果の高い TiO₂を用いた漂白法を応用し、診療室において簡便に行うことができる新たな技法を加えることによって、漂白の副作用である知覚過敏の原因とされる過酸化水素を使用しない安全な歯の漂白が行えるのではないかと考えた。

3. 研究の方法

(1) 試料と光源

光触媒として、アナターゼ型 TiO₂(ST-1、石原産業)を用いた。TiO₂に対する前処理として紫外線照射器(UV Hand Lamps、USA)を用いた。オゾン水は、オゾン水製造装置(YSくりん YS504ZWD、ワイズカンパニー)を用いて製造した。オゾン水の濃度は4 ppmとした。

(2) 実験方法

着色濾紙を用いた色調変化の測定

外因性歯牙着色モデルとして、ヘマトポルフィリンをエタノールに溶解させた0.1%ヘマトポルフィリン溶液中に直径2cmの濾紙を浸漬し、40℃で1時間乾燥したヘマトポルフィリン濾紙(HF)を使用した。TiO₂1gをガラスシャーレに採取し、TiO₂に対する前処理として365nmの紫外線を照射した。照射時間は5、10、15、20分とした。

前処理後、オゾン水1mlと混和し、HFに塗布後、紫外線照射器を用いて365nmの波長を2分間照射したものをO群とし、オゾン水の代わりに純水(H₂O)を使用したものをH群とした。また、前処理としての紫外線照射を行わないものをそれぞれ対象群とした。

漂白前後の色調変化の測定は、分光色差計

(NF-333、日本電色工業)を用いた。CIE1976L*a*b*表色計を用いてL*、a*、b*値を求め、漂白前と漂白後の値との差(ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^*)を求めた。また、色差 ΔE^*_{ab} を次式から算出し、色調変化および漂白効果を判定した。

$$\Delta E^*_{ab} = [(L1-L0)^2 + (a1-a0)^2 + (b1-b0)^2]^{1/2}$$

ウシエナメル質を用いた色調変化の測定

ウシ除去下顎切歯を根管清掃後、唇側面を耐水研磨紙で研削し、エナメル質を平坦面に調整した。次いで、5×5 mmに切り出した試料片をエナメル質面が露出するよう、歯科用常温重合レジンで包埋後、さらにエナメル質表面を研磨した。研磨後の試料を紅茶の浸出液で10日間染色したものを外因性歯牙着色モデルとした。前処理時間や漂白方法、色調変化の測定等は、着色濾紙を用いた色調変化の測定方法に準じて行った。

ヒトエナメル質表面に与える影響の観察

エナメル質表面の形態変化を検討するため、走査電子顕微鏡(SEM)による観察を行った。試料はヒト除去中切歯を用いた。各除去歯を根管清掃後、エナメル質表面を平坦面に調整し、漂白処理を行った。前処理時間や漂白方法は着色濾紙を用いた色調変化の測定方法に準じて行った。

統計処理

色調測定はそれぞれ5回行い、平均値および標準偏差を求め、各群間に対して一元配置分散分析を行った後、Turkey法を用いた有意差検定を行った($p < 0.05$)

4. 研究成果

着色濾紙を用いた色彩変化の測定

O群とH群における色差 ΔE^*_{ab} は、前処理としての紫外線照射が5、10、15分間と長くなるにつれ、対象群と比較して増加する傾向が認められたが、20分間では減少する傾向が認められた。O群とH群の比較では、5分間の光照射において、O群に有意な漂白効果がみられた(図2)。

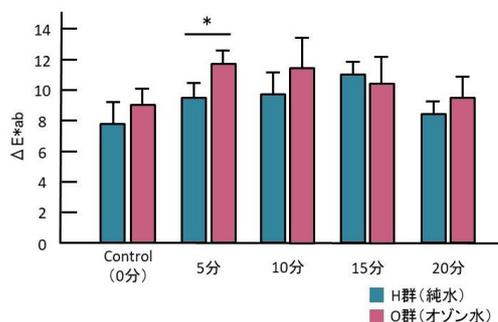


図2 着色濾紙を用いた色彩変化の測定 (純水とオゾン水の比較)

ウシエナメル質を用いた色彩変化の測定

O群とH群における色差 ΔE^*_{ab} は、前処理としての紫外線照射が5、10、15分間と長くなるにつれ、対象群と比較して増加する傾向が認められたが、20分間では減少する傾向が認められた。O群とH群の比較では、O群の方がやや高い漂白効果が示唆された(図3)。

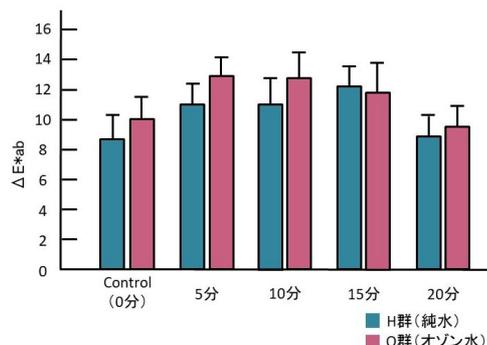


図3 ウシエナメル質を用いた色彩変化の測定 (純水とオゾン水の比較)

ヒトエナメル質表面に与える影響の観察

O群とH群の両方において、対象群と比較してもエナメル質表面の形態的变化は認められなかった(図4)。

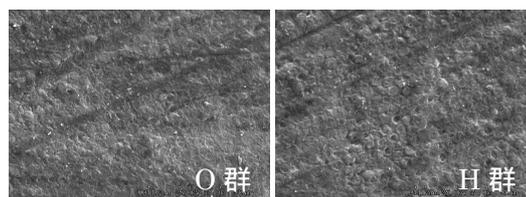


図4 ヒトエナメル質表面のSEM像 (前処理時間：10分)

以上より、光機能化処理を行ったTiO₂と機能水(オゾン水)を用いた漂白方法は、純水を用いた方法よりもやや高い漂白効果が認められたものの、その差はあまり顕著ではないことが示唆された。また、本研究では市販の漂白剤と比較検討しておらず、既存の方法との漂白効果の比較だけではなく、付加価値に関する更なる検討が必要であると思われる。

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0件)

〔学会発表〕(計1件)

河野 舞、會田英紀、泉川昌宣、松田康裕、齋藤隆史、越野 寿：漂白効果における二酸化チタン光触媒の前処理に関する基礎的検討、第15回美容口腔管理学会学術大会、2016/02/21、札幌(ACU)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

河野 舞 (Kono Mai)

千葉県立保健医療大学健康科学部・准教授

研究者番号：90586926

(2)研究分担者

會田英紀 (Aita Hideki)

北海道医療大学歯学部・教授

研究者番号：10301011

越野 寿 (Koshino Hisashi)

北海道医療大学歯学部・教授

研究者番号：90186669