

令和 2 年 5 月 25 日現在

機関番号：33703

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K11789

研究課題名(和文)アパタイト光触媒配合歯磨剤を用いたホワイトニングシステムの構築

研究課題名(英文)Whitening system using tooth paste containig 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) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：この研究では、アパタイト光触媒を配合した歯磨剤とLED内蔵の音波振動歯ブラシによるホワイトニング効果について、HAP焼結体着色モデルを使って検討した。試料表面に試作ペーストを塗布し、その後、LED照射下で音波ブラッシングを行った。色彩の変化は、Lab表色系システムを用いて評価した。LED照射下ですべてのL*値、b*、色差が変化した。アパタイト光触媒の配合量が多い場合とノーマルモードの音波振動の両方で、高いホワイトニング効果が観察された。したがって、これらの結果から、アパタイト光触媒配合歯磨剤はLED内蔵歯ブラシを使用することで着色歯のホワイトニングが可能であることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、歯のホワイトニングは、診療室での処理や歯科医院処方によるホームブリーチング等で行われている。これらは、時間的にも制約され、器材器具も特殊である。この研究では、ホワイトニング用歯磨剤の開発とブラッシングによるホワイトニングシステムの構築によって、ホワイトニング自体が汎用的に、日常のブラッシングによっても実現できる。そして、歯磨剤に配合するアパタイト光触媒は、光触媒活性を有するだけでなく、生体材料(代替材料)としての機能と吸着性の高い性質を合わせ持った多機能性材料でもある。この特性を臨床的に応用することは、歯のホワイトニングだけではなく、広範囲に応用展開できると考えられる。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to investigate the whitening effect of toothpaste containing apatite photocatalyst and the new sonic toothbrush with LED light on a stained HAP ceramics. The specimen surfaces were covered with the toothpaste, and then were brushing with sonic toothbrush under LED light irradiation. Color changes of specimen surface were evaluated with the CIE L*a*b* color system. All of the L*, b* and E*a*b* values were changed by LED irradiation. It was found that both in the case of large amount of apatite photocatalyst in the toothpaste and in the case of normal vibration mode, a high whitening effect on the specimen surface was observed. Thus, these results suggest that the toothpaste containing apatite photocatalyst could bleach stained teeth, using toothbrush with LED light.

研究分野：歯科理工学

キーワード：ホワイトニング 歯磨剤 ブラッシング 光触媒 アパタイト 光活性能

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

リン酸カルシウム系の光触媒であるアパタイト光触媒は、二酸化チタン同様、光照射下で活性酸素を発生し、強い酸化作用を示しことで細菌や有害な有機化合物を分解する。このアパタイト光触媒の利用として、光触媒配合ホワイトニング剤の開発も行われており、良好な結果が得られている。歯のホワイトニングの一手法として、ホワイトニング効果のある歯磨剤併用によるブラッシング法もある。青木らは、歯磨剤にハイドロキシアパタイトを配合することで、歯のホワイトニング効果のあることを実証し、市販され現在に至っている。しかしながら、ハイドロキシアパタイトのホワイトニングの機序はエナメル質の微少な亀裂の補修、歯垢の吸着除去および再石化によるもので、歯本来の色に戻すことである。現在、歯磨剤により本来の歯の白さより白くするものは市販されていない。

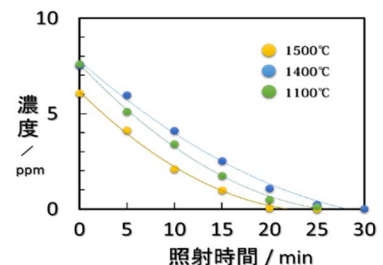
2. 研究の目的

アパタイト光触媒は、光照射時のみ活性を示すため、過酸化剤のような為害性を示さない生体親和性に優れたリン酸カルシウム化合物である。アパタイト光触媒を配合した歯磨剤にはホワイトニング効果を示すことが予想される。この研究は、アパタイト光触媒を歯磨剤に配合し、それをを用いたブラッシングによりホワイトニングの可能性を検証し、さらにアパタイト光触媒配合歯磨剤によるホワイトニングシステム(LED内蔵歯ブラシの開発)の開発を目的とした研究である。新規光触媒であるアパタイト光触媒の創製後、合成したアパタイト光触媒の光触媒活性を色素分解で検討する。アパタイト光触媒の最適な配合量で市販歯磨剤の組成に準じた光触媒配合歯磨剤と光照射可能なLED内蔵歯ブラシを作製し、これら歯磨剤と歯ブラシによるホワイトニング効果について、着色モデルを使って検討した。特に、光照射条件(光強度か照射時間)と音波振動条件(振動モード)の影響について詳細に調べた。

3. 研究の方法

(1)新規アパタイト光触媒(Yb-HAP)の創製と調整:歯磨剤に配合するアパタイト光触媒には、ハイドロキシアパタイト構造を示す新規アパタイト光触媒($\text{Ca}_8\text{Yb}_2(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)(Yb-HAP)を創製した。出発物質として、ピロリン酸カルシウム、炭酸カルシウム、酸化イッテルビウムを使用して乾式合成した。加熱条件は、1100, 1400, 1500, 4時間, 大気圧下, 空気中で行った。合成物の同定は球状水平型多目的X線回折装置で行った。

(2)新規アパタイト光触媒の色素分解能:各種温度で合成したアパタイト光触媒の色素分解能を検討するため、光照射下での色素溶液の退色実験を行った。MB水溶液中に合成したアパタイト光触媒を投入し、5~30分間光照射した。紫外可視分光光度計より吸光度(=664nm)を測定し、MB水溶液の濃度を算定(吸光度法)した。なお、各試料について5回実験を行い、統計処理した(n=5)。



(3)着色モデルの作製:着色モデルは、市販のハイドロキシアパタイト焼結体から作製した。焼結体の着色は、MB水溶液に浸漬して行った。着色度を便宜的に三段階(L*a*b*表色系のL'値により)で設定した。初等度, 中等度および高等度のL'値はそれぞれ約85, 75, 65とした。

(4)LED光源下での音波振動ブラシによるホワイトニング効果:LED光源下での音波振動ブラシによるホワイトニング効果について検討した。音波振動ブラシは31,000ストローク/分の市販

のものを使用した。

(5)アパタイト光触媒配合歯磨剤の試作と LED 内蔵歯ブラシの試作：アパタイト光触媒配合歯磨剤は市販歯磨剤に類似した組成で各成分を混合して試作した（アパタイト光触媒 10 wt%）。LED 内蔵歯ブラシは、市販音波振動歯ブラシに紫色 LED（パワータイプ，1 W）に挿入して内蔵させた。調光回路（可変可能な定電流回路）に接続して光強度がつまみで調整できるようにした。

(6)音波振動モードおよび音波振動時間によるホワイトニング効果の検討：試料面にアパタイト光触媒歯磨剤を塗布後、同時に内蔵 LED 光を照射してホワイトニング処理を行った。音波振動（31,000 ストローク/分）は、normal mode（振動幅 1mm）、soft mode（振動幅 0.75mm）を使用し、3種類の振動時間を設定した。LED 光は調光回路で調整して2種類の光強度で行った。

(7)測色とホワイトニング効果の評価：着色モデル表面の色調は、簡易測色計で測色し、色彩表示には CIE 1976 L*a*b*表色系を用いた。ホワイトニング効果の評価は、測定した L 値（明度）、a 値、b 値（色度）および色差の値でも検討した。なお、測色時の背景色は、白の標準板を使用した。

(8)統計処理：統計処理は、一元配置分散分析（ANOVA）と多重比較検定法（Tukey-Kramer）により行った。各データ間について 5%の危険率で有意差検定を行った。

4. 研究成果

(1)新規アパタイト光触媒（Yb-HAP）の創製と調整：HAP にドーピングすると、新しい準位を形成してバンドギャップエネルギーを小さくすることができる。小さい光エネルギーで荷電子帯の電子が新しい準位や伝導体に励起されやすくなる。Yb がドーピングされた Yb-HAP の拡散反射スペクトルは測定していないが、色素分解能から La-OAP の反射拡散スペクトル（415nm 以下）と類似していることが推察された。使用した紫 LED 光は、410nm 付近に大きいピークが観察される波長スペクトルを有しており、Yb-HAP 光触媒の作用スペクトルと一致する。ただし、紫色光は紫外光に近く、エネルギーも大きいため、口腔内の使用時はある程度注意する必要がある。

(2)新規アパタイト光触媒の色素分解能：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。20～30 分間照射で完全に脱色され、目視でも透明になることが確認された。また、MB 水溶液濃度は、20 分間照射で 0%（吸光度測定）であったことから、MB 色素がほぼ完全に分解されることがわかった。加熱温度が異なる 3種類の光触媒の色素分解能を比較したとき、1500 と 1100 ではあまり差がないことから、合成温度が低い 1100 で加熱合成したアパタイト光触媒を選択して歯磨剤に配合した。

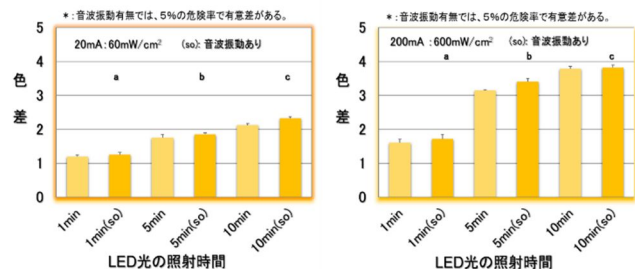
(3)LED 光源下での音波振動歯ブラシによるホワイトニング効果：光触媒配合の歯磨剤を使用したブラッシングでは、ブラッシング中の光照射が必須である。特に、照射器の波長スペクトルはもちろん、光触媒が励起する光波長強度とその照射時間がブラッシング効果ならびにホワイトニング効果にとって大きな要素となっていた。今回、2種類の光強度（60mW/cm²，600mW/cm²）と3種類の照射時間（1分間，5分間，10分間）で行ったが、光強度による影響については次のことがわかった。光強度が小さい場合は、L 値、b 値および色差に対する照射時間による影響が大きい。光強度が大きくなると、5分間照射と10分間照射との間に有意差が見られなかった。

ことから照射時間の初期の段階で L'値と b'値が変化しやすいこともわかった。また、同じ条件下では光強度が大きいほど L'値, b'値および色差が大きくなった。

(4)アパタイト光触媒配合歯磨剤の試作と LED 内蔵歯ブラシの試作：ハイドロキシアパタイト配合歯磨剤の文献や特許からハイドロキシアパタイトの配合量は 30wt%までが好ましい。この実験では光触媒能を有するハイドロキシアパタイトなので、その作用が発現する最小配合量 10wt%で検討した。もちろん、高配合量にすればホワイトニング効果もより一層高くなり、また上記の作用も二次の効果も付加されると考えられる。配合量が多いほど、歯に着色した有機色素の分解によるホワイトニング効果が高くなるが、アパタイト光触媒も同時に研磨剤として機能するため、ブラッシング初期の段階では歯面に対する研磨作用も大きくなる。

調光回路の順電流が 350mA のときの放射束が 250mW になることから、LED 発光体直径 5.5mm、順電流 20mA ときは、約 60mW/cm²、同様に 200mA のときは、約 600mW/cm² となる。臨床における光重合型コンポジットレジン修復に使用する市販の青色 LED 照射器の光強度は、かなり小さく平均的には 800~1400mW/cm² である。今回の紫 LED の光強度は、青色 LED のそれと比べ小さいが、長期的に、なおかつ頻繁に光照射することから、ホワイトニング効果が発現できる最低限度の光強度で十分と考えた。また、可視光は紫色光を使用しているため、青色光より有害性が大きい。光強度の大きい場合は、やはり長時間使用は行わない方が良い。光強度の小さい紫 LED でもホワイトニング効果がみられたので、ブラッシングによるホワイトニングを長期的に考えれば、光強度の小さい 60~100mW/cm² で十分だと思われた。

(5)音波振動モードおよび音波振動時間によるホワイトニング効果の検討：ソフトモードの音波振動および光強度が小さい場合、音波振動時間（照射時間）が長い 10 分間の場合のみで色差において有意差がみられており、ホワイトニング効果を得るためには比較的長い音波振動時間が必要であることがわ



かった。一方、光強度が大きい場合は、音波振動がある条件とない条件を比較したとき、色差において照射時間 5 分間のみで有意差がみられたことから、短い音波振動時間でホワイトニング効果の差異がみられることがわかった。

ノーマルモードの音波振動および光強度の小さい場合、5 分間と 10 分間の照射時間の間に有意差がみられ、5 分間以上で音波振動によるホワイトニング効果への影響が大きいことがわかった。光強度が大きい場合、1 分間と 5 分間の照射時間において有意差がみられ、音波振動時間の初期にホワイトニング効果への影響が大きいことがわかった。

光触媒は、歯科・生体材料領域において二酸化チタンが主流である。しかしながら、二酸化チタンは生体親和性や骨親和性を有しない。一般に光触媒能と生体親和性の特性を同時に引き出すには、二酸化チタンのような光触媒材と生体親和性の高い材料 (HAP) の複合化により実現されている。この研究の特徴は、創製するアパタイト (Yb-HAP) が新規の可視光応答型の光触媒であることと、また、その光触媒がリン酸カルシウム系材料であり、生体親和性や吸着性が非常に高い点である。ハイドロキシアパタイト特有の骨誘導能および骨伝達能も合わせ持っていることから、アパタイト光触媒配合歯磨剤にはブラッシングによるホワイトニング効果だけでなく、歯質表面のダメージをも修復する可能性、いわゆる再石灰化作用をも有する点である。

光触媒配合歯磨剤と LED 内蔵歯ブラシとの併用によるブラッシングシステムでのホワイトニングは、歯磨剤組成の光触媒配合量が影響し、また内蔵 LED の光強度も影響する。ブラッシング中は光照射されており、ブラッシング時間（光照射時間と同等）がホワイトニング効果を左右すると考えられる。また、吸着性が非常に高いため、抜去歯の場合、歯質表面の有機質（色素等）を吸着する作用も有する。抗菌性の高い光触媒なので、この光触媒が配合された歯磨剤も優れた抗菌性を示すことが予想される。ブラッシング時間が長く、その回数が多いほど、歯質への損傷もみられるが、リン酸カルシウム系化合物であるアパタイト光触媒の配合によって、歯磨剤が Ca イオンの供給源になり、再石灰化現象も起こり得ることが考えられる。

現在、歯のブリーチング（化学処理）によるホワイトニングは、診療室（オフィスブリーチング）での処理や歯科医院処方によるホームブリーチング等で行われている。これらは、時間的にも制約され、器材器具も特殊である。この研究では、ホワイトニング用歯磨剤の開発とブラッシングによるホワイトニングシステムの構築によって、ホワイトニング自体が汎用的に、また個人で行え、日常のブラッシングによっても実現できる。そして、歯磨剤に配合するアパタイト光触媒は、光触媒活性能を有するだけでなく、生体材料（代替材料）としての機能と吸着性の高い性質を合わせ持った多機能性材料でもある。この特性を臨床的に応用することは、歯のホワイトニングだけではなく、広範囲に応用展開できると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 亀水秀男、野田陽子、堀口敬司、西川元典、堀田正人	4. 巻 36
2. 論文標題 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-	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 日本歯科理工学会誌	6. 最初と最後の頁 128-128
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 山本靖男、亀水秀男	4. 巻 43
2. 論文標題 教養科目におけるピア・インストラクションによるアクティブラーニング型授業システムの効用	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 朝日大学一般教養紀要	6. 最初と最後の頁 11-19
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 越智葉子、亀水秀男、高垣智博、日下部修介、二階堂徹、堀田正人
2. 発表標題 アパタイト光触媒配合ホームホワイトニングジェル
3. 学会等名 151回 日本保存学会学術会議
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 亀水秀男、山本靖男
2. 発表標題 空気触媒含有アパタイトセメントの開発
3. 学会等名 岐阜地域産学官連携交流会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 湯浅直樹、井殿泰鳳、越智葉子、村瀬由起、尾池和樹、日下部修介、亀水秀男、堀田正人
2. 発表標題 アパタイト光触媒配合歯磨剤のホワイトニング効果
3. 学会等名 第26回 日本歯科色彩学会学術大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 亀水秀男、野田陽子、堀口敬司、西川元典、堀田正人
2. 発表標題 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-
3. 学会等名 第69回 日本歯科理工学会学術大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 亀水秀男、野田陽子、堀田正人
2. 発表標題 新しいホワイトニングシステム
3. 学会等名 岐阜地域産学官連携交流会2017
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計0件

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 歯牙用漂白剤組成及び歯牙の漂白方法	発明者 亀水秀男, 堀田正人	権利者 朝日大学, 松風
産業財産権の種類、番号 特許、6376748	取得年 2018年	国内・外国の別 国内

〔その他〕

ひらめき ときめきサンエンス
機関名・主催者名：朝日大学・亀水秀男
プログラム：光でホワイトニング！ - 歯の漂白 -

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	平田 健一 (HIRATA Kenichi) (80165175)	朝日大学・その他部局等・教授 (33703)	