

義歯洗浄剤によるティッシュコンディショナーの劣化

——過酸化剤, pH 及び可塑剤の影響——

山本 隆晴, 二川 浩樹, 浜田 泰三

Deterioration of Tissue Conditioners caused by Denture Cleansers

—— Effect of peroxide, pH and plasticizers ——

Takaharu Yamamoto, Hiroki Nikawa and Taizo Hamada

(平成6年9月29日受付)

緒 言

近年, 高齢化が進み, 欠損補綴の難症例が増加している¹⁾。これに伴い補綴領域におけるティッシュコンディショナーの応用, すなわち粘膜調整, 暫間裏装, 動的印象などが頻繁に行われるようになってきた^{2,3)}。一般には, ティッシュコンディショナーの使用期間は1~2週間程度とされているが実際の臨床では長期間の使用を余儀なく行うこともしばしば経験している。しかし, ティッシュコンディショナーはその使用期間中に成分の溶出に伴う物性低下や口腔内微生物による汚染によって表面性状の劣化が引き起こされる⁴⁾。このように劣化したティッシュコンディショナーは床下粘膜を傷害したり義歯性口内炎の原因とされるデンチャーブラークの堆積を助長し, また *Candida* の温床となることが報告されている⁵⁾。

したがって, ティッシュコンディショナーの使用に際しては適切なデンチャーブラークコントロールが必須であるが, 表面が軟質であるため機械的清掃を行うことが困難であり, 化学的洗浄がブラークコントロールの第一選択とされている⁶⁻⁸⁾。この一方で, ティッシュコンディショナーは化学的にも不安定であり義歯洗浄剤によって著しい劣化をまねく場合があることが報告されている⁹⁾。最近, 我々も数種のティッシュコンディショナーと義歯洗浄剤の組み合わせを検討し, 一般に微生物学的効果の高い過酸化剤系義歯洗浄剤はティッシュコンディショナーの劣化を引き起こしやす

く, 一方ティッシュコンディショナーの劣化を起こしにくい義歯洗浄剤は微生物学的効果も低いという結果を得ており, 患者のブラークコントロールレベルやティッシュコンディショナーの使用目的, 使用期間などを考慮して適宜義歯洗浄剤を選択していくことが必要であることを述べてきた¹⁰⁾。

しかしながら, これまでのようなティッシュコンディショナーの義歯洗浄剤による劣化については, 系統的な検討がなされていない。我々は前報¹¹⁾でこのようなティッシュコンディショナーの劣化に関与する因子として義歯洗浄剤の過酸化剤量, pH あるいは形状(錠剤, 液剤など)およびティッシュコンディショナーのゲル化時間について検討を行いティッシュコンディショナーのゲル化時間が劣化と強い関連があることを報告した。本実験ではティッシュコンディショナー特に, 使用する可塑剤と義歯洗浄剤による劣化との関連について検討を行った。

材料ならびに方法

I. 材 料

1. 義歯洗浄剤

今回用いた義歯洗浄剤は, 表1に示すように, その効果の主体がアルカリ性過酸化剤, 中性過酸化剤+酵素, 酵素, 生薬および酸に大別される市販義歯洗浄剤10種を用いた¹¹⁾。

2. ティッシュコンディショナー

ティッシュコンディショナーは, 表2に示すように, 粉末として重量平均分子量約20万, 平均粒径102 μm のポリエチレンメタクリレートを用い, 液成分としては10%エタノールを含む5種の可塑剤を用いた¹²⁾。

表1 義歯洗浄剤

タイプ	義歯洗浄剤		
アルカリ性過酸化物	Steradent	(SD)	Reckitt & Colman., Inc. Jull, UK.
中性過酸化物+酵素	Docter Health	(DH)	Sunstar Inc., Osaka, Japan
	Dent Free	(DF)	Lion Corporation, Tokyo, Japan
	Nisodent	(ND)	Kobayashi Block Co., Ltd. Osaka, Japan
	Polident	(PD)	Kobayashi Block Co., Ltd. Osaka, Japan
	Liodent	(LD)	Lion Corporation, Tokyo, Japan
酵素系	Pika	(DCE)	Rhoto Pharm. Co., Ltd. Osaka, Japan
	Plakick	(PL)	Molten Medical Co. Osaka, Japan
生薬	Spa Dent	(Spa)	Nissin Dental Product Inc. Kyoto, Japan
酸化剤	Pika	(PK)	Rhoto Pharm. Co. Ltd. Osaka, Japan

表2 ティッシュコンディショナーの組成

粉末 (PEMA)		
粉末粒径 (μm)	102	分子量 1.89×10^5
液剤		
可塑剤		エタノール含有量 10%
安息香酸ベンジル (BB)		
ベンジルブチルフタレート (BBP)		
ブチルブチルブチルグリコレート (BPBG)		
サリチル酸ベンジル (BS)		
ジブチルフタレート (DBP)		
粉液比=1.2		

各材をそれぞれ30秒間練和後、鋳型に流し込み直径15 mm 厚さ1.5 mm の均一な試料片を作製した。なお、各試料の表面を滑沢な表面とするためガラス圧接面を用いた。

II. 実験方法

1. 錠剤型義歯洗浄剤の検討

前報^{10,11)}においてティッシュコンディショナーに何らかのかたちで劣化を引き起こした7種類の錠剤型義歯洗浄剤について各々に含有されている過酸化物量の定量を過マンガン酸カリによる酸化滴定およびヨード滴定にて検討した。また、義歯洗浄剤溶解後のpH変化を溶解直後、30秒、1分、5分、10分、30分、1時間、5時間、10時間をpHメーター (CORNING M-245) を用いて経時的に測定した。

2. 義歯洗浄剤によるティッシュコンディショナーの劣化の評価

患者による義歯洗浄剤の使用を想定し、義歯洗浄剤をメーカー指示通りに調整後、各ティッシュコンディショナー試料を室温にて8時間義歯洗浄剤溶液中に浸漬した。水洗後、各試料を蒸留水中に浸漬し37°Cにて

16時間保管した。この操作を14日間繰り返し、1, 4, 7, 10, 14日後の劣化状態を記録した。この間、義歯洗浄剤は毎日新しく調整した。なおコントロールとしては試料を蒸留水に浸漬したものをを用いた。劣化の判定は、Gollら⁸⁾ および Harrisonら¹³⁾ の方法に基づいて行った。すなわち、各試料の劣化度は、表面の多孔性について検討し、蒸留水に浸漬したコントロールと比較して0 (無変化)、1 (軽度の変化)、2 (中等度の変化)、3 (高度の変化) および4 (著しい変化) の5段階で変化を記録した。

結 果

1. 過酸化物量の定量結果

通常、過マンガン酸カリ滴定の結果がヨード滴定に比べ正確とされるが過マンガン酸カリ滴定では、酵素系洗浄剤 (DCE) のようにその溶液中に非常に多くのタンパクが共存する場合にはその結果が誤差を生じるためこのようなタンパク共存の影響を受けにくいヨード滴定を併用した。結果を表3に示すが例えば、ND, PD, LDなどで高い過酸化物量が認められ、逆にDCEでは0であった。

表3 錠剤型義歯洗浄剤の過酸化物量

	水溶液中		硫酸溶液中	
	過マンガン酸カリ (mg/tablet)	ヨードメトリー (mg/tablet)	過マンガン酸カリ (mg/tablet)	ヨードメトリー (mg/tablet)
SD	115.1 ^a	115.3	117.6	118.2
DH	49.5	62.1	51.3	65.6
DF	49.6	52.1	67.4	99.1
ND	26.4	52.5	22.3	56.3
PD	26.4	52.9	28.9	56.8
LD	25.0	51.4	23.7	52.9
DCE	48.1	0	28.9	0

^a各値は義歯洗浄剤調整30分後の酸化滴定およびヨードメトリーによる過酸化物量の測定結果

表4 錠剤型義歯洗浄剤の溶解後の経時的 pH 変化

	経過時間								
	0	30秒	1分	5分	10分	30分	1時間	5時間	10時間
SD	5.73	11.07	11.23	11.30	11.30	11.30	11.30	11.10	10.85
DH	5.04	4.25	4.55	5.65	5.95	6.08	6.15	6.12	6.45
DF	4.76	6.80	7.00	8.20	8.51	8.53	8.30	8.30	8.30
ND	5.40	5.90	6.15	6.60	6.60	6.60	6.63	6.59	6.68
PD	4.87	6.25	6.40	6.62	6.65	6.65	6.66	6.80	7.07
LD	5.20	5.61	5.85	6.01	6.03	6.06	6.07	6.05	6.30
DCE	5.30	4.95	5.22	5.74	5.80	5.70	5.67	5.68	5.63

II. pH の変化

Harrison ら¹³⁾によるとティッシュコンディショナーの劣化が義歯洗浄剤の pH に影響をうけることが報告されているため各々の義歯洗浄剤の pH の測定を行った(表4)。アルカリ性過酸化物系の SD は30秒までは弱酸性であるがその後はアルカリ性(pH 10.85)に変化した。また、DF は30秒までは弱酸性であるがその後は弱アルカリ性(pH 8.30)に達した。DH, ND, PD, LD, PK などの中性過酸化物系洗浄剤は30秒までは弱酸性であるがその後は pH 6~7 の中性に変化した。

III. 義歯洗浄剤による評価

結果を図1に示すが過酸化物系義歯洗浄剤は他の系の義歯洗浄剤と比較して高度の劣化を引き起こした。特に、全般的には DF, SD によって著明な劣化が認められた(図1写真)。これに対して生薬系の Spa および酵素系の DCE に浸漬した試料は control と比較してほとんど劣化を認めなかった。一方、酸化剤系の PK は中等度の劣化を示した。このような劣化をティッシュコンディショナーの成分によってみた場合、可塑剤として BS, BB を用いた試料で特に高度の

劣化が認められた。逆に、BBP, BPBG, DBP は劣化しにくい傾向が認められた。

特に義歯洗浄剤とティッシュコンディショナーの組み合わせとして高度な劣化を示したものは、DF-BBP, DF-BS, DF-DBP, DH-BS, LD-BS, SD-BS, PK-BS であった。逆に、PK-BBP, DCE-BPBG, DH-BPBG, Spa-BBP, Spa-BPBG, PL-BBP の組み合わせでは劣化は軽度であった。

考 察

現在、多くのティッシュコンディショナーが市販されているが、成分、組成を分析した報告¹⁴⁻¹⁶⁾によると、粉末は PEMA やその共重合体が主に使用されており、粉末ポリマーの平均分子量は10数万~50数万であり、平均粒径 40~100 μm と製品間で差が認められる。溶液は可塑剤とエタノールとの混合物であり、可塑剤として最も多く使用されているのは芳香族エステル系の BPBG であるが、他にフタル酸ジブチル(DBP), フタル酸ベンジルブチル(BBP), 安息香酸ベンジル(BB), また脂肪族エステルのセバシン酸ジブチル(DBS)なども使用されている。このような可塑剤には親和性に基づいて線上高分子の間隙に入り込

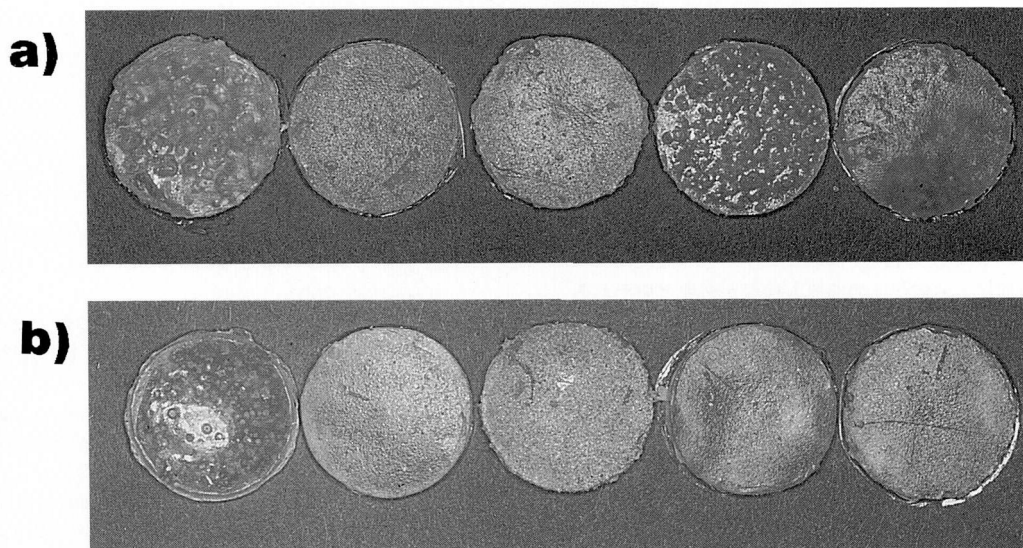


図1 義歯洗浄剤によるティッシュコンディショナーの劣化例
過酸化系 (a) および酵素あるいは生薬系義歯洗浄剤 (b) による劣化。
試料は左より BB, BBP, BPBG, BS および DBP。

むことにより、材料に可塑性を与え柔軟にする作用がある。前報¹¹⁾で義歯洗浄剤によるティッシュコンディショナーの劣化にはそのゲル化時間が関与することを報告したがこのようなゲル化過程においては、ポリマーと溶媒の相溶性が重要な因子であることから¹⁷⁾可塑剤の役割は大きいと考えられる。また、このような可塑剤の種類やエタノール含有量あるいは粉末粒度や分子量は本剤の操作性、ゲル化時間あるいはゲル化後の粘弾性的性質に影響し、臨床における使用目的や使用期間と深い関連がある。したがって本実験では可塑剤の種類と義歯洗浄剤によって引き起こされる劣化との関連について検討を行った。

その結果、義歯洗浄剤とティッシュコンディショナーの組み合わせにおいて高度な劣化を示したものは、DF-BBP, DF-BS, DF-DBP, DH-BS, LD-BS, SD-BS, PK-BSであった。逆に、劣化の起こりにくい組み合わせは、DCE-BBP, DCE-BPBG, DH-BPBG, Spa-BBP, Spa-BPBG, PL-BBPであった。特に、前報において劣化を促進した義歯洗浄剤 (SD, DF, ND, PD, LD などの過酸化系) と比較的溶出しやすい可塑剤を用いた試料の組み合わせで高度な劣化を認めた。

また、それぞれの義歯洗浄剤に含まれる成分あるいは pH が劣化に関与するという報告がある^{18,19)}。したがって、本実験では各義歯洗浄剤の過酸化物量および pH 変化を測定し劣化度との関連を検討した。過酸化物量の定量結果は、ND, PD, LD などで高い過酸化物

量が認められ、逆に DCE では 0 であった。また、DF は発泡剤として酸化物が含有されているため高値を示した。一方、pH の変化は Nikawa らの報告¹¹⁾と同様の結果を得た。SD は 30 秒までは弱酸性であるがその後はアルカリ性に達した。DF は 30 秒までは弱酸性であるがその後は弱アルカリ性に達した。DH, ND, PD, LD, PK などは 30 秒までは弱酸性であるがその後は中性に達した。このような pH 変化あるいは 1 錠あたりの過酸化物量と劣化度の間には有意な相関は認めなかった。しかしながら、本実験では SD, DF, DH などによって比較的高度な劣化が引き起こされたことから義歯洗浄液の pH や義歯洗浄剤 1 錠あたりに含まれる過酸化物が何らかのかたちでティッシュコンディショナーの劣化に影響を及ぼしているものと思われる。

本実験においては、重量変化、吸水率、可塑剤の溶出、エタノールの溶出などの測定は行っておらず肉眼的判定において劣化度を判定したが、第一の劣化要因としてエタノールの溶出によりティッシュコンディショナーに影響が現れたと考えられる。また、一般に可塑剤の溶出は全可塑剤の 2% 以下と報告されているが (0.30 mg/g~8.7 mg/g)⁹⁾、本実験では分子量の小さい可塑剤を用いた BB (212.25), BS (228) 試料が他の可塑剤と比較して劣化が高度であり、可塑剤の溶出も劣化因子の一つとして挙げることができる。一方、Graham ら²⁰⁾は、練和時に混入される気泡を除去することによって、口腔内における物性の低下が抑制

され、初期の物性を比較的長く維持できる可能性を示唆している。このような試料中に混入された気泡は時間経過に伴って拡大する現象が見られ、ガスクロマトグラフによる分析結果より気泡中にはエタノールが多く含まれていることが報告されている²¹⁾。Nimmoら²²⁾は、真空処理によりティッシュコンディショナーの気泡を減少させることができることを報告している。したがって、今後試料中のエタノール量と義歯洗浄剤による劣化との関連も検討が必要と思われる。

本実験においては、どの義歯洗浄剤もすべての試料に対して何らかの劣化を引き起こし、ティッシュコンディショナーの種類（組成）や使用目的に従って、適宜義歯洗浄剤を選択する必要があることが再確認された。また、前報で我々は、今回用いた可塑性のうち特に劣化が起りやすいBB、BSには、*C. albicans*の酸産生および発育抑制作用があることを報告しており、ティッシュコンディショナー自体のこのような発育抑制作用や抗真菌剤などの試料内への混入はティッシュコンディショナーに対するブランクコントロールの一助になるのではないと思われる。

また最近では、軟質裏装材専用の義歯洗浄剤も市販されるようになっており、従来暫間補綴や補綴前処置という理由から敬遠されがちであったティッシュコンディショナーに対するデンチャーブランクコントロールをより一層合理的に行っていく必要があると思われる。

結 論

ティッシュコンディショナーの5種の可塑性組成に対してその効果の主体がアルカリ性過酸化物、中性過酸化物+酵素、酵素、生薬および酸に大別される市販義歯洗浄剤10種を用い劣化度を肉眼的判定した。その結果、以下の結論を得た。

1. 5種の可塑性については、すべての義歯洗浄剤においてBS、BBが著しい劣化を認めた。
2. 10種の義歯洗浄剤においては、過酸化物系の義歯洗浄剤に浸漬した場合、より高度なティッシュコンディショナーの劣化が見られた。
3. 酵素系、生薬配合義歯洗浄剤では著明なティッシュコンディショナーの劣化は認められなかった。
4. ティッシュコンディショナーおよび可塑性剤間において劣化速度による相関はみられなかった。
5. 義歯洗浄剤によるティッシュコンディショナーの劣化には義歯洗浄剤の種類、成分だけでなくティッシュコンディショナーの成分も関与しておりティッシュコンディショナーの使用目的およびその期間を考慮して義歯洗浄剤を適宜選択していくことの必要性が

再確認された。

文 献

- 1) 歯科疾患実態調査報告（平成2年度）：厚生省医務局歯科衛生課編。医歯薬出版、東京、1990。
- 2) 桜井唯次：桜井式無痛デンチャーを学ぶ。補綴臨床、23：593-628、1990。
- 3) 中尾勝彦：パイロットとしての治療用義歯—桜井式デンチャーを利用して。日歯会誌、46：1050-1058、1990。
- 4) 浜田泰三：義歯裏装材—使用目的と留意点について。カラーアトラス歯科臨床講座、11：3477-3482、1990。
- 5) Davenport, J.C. and Hamada, T: Denture stomatitis—A literature review with case reports. *Hiroshima J Med Sci*, 28: 209-220, 1979.
- 6) Davenport, J.C. Wilson H.J. and Basker, R.M: The compatibility of tissue conditioners with denture cleansers and chlorhexidine. *J. Dent*, 6: 239-246, 1978.
- 7) 浜田泰三、重頭直文、穴吹昇三、石田 浩、森博巳：義歯洗浄液浸漬による tissue conditioners の変化。日補誌、28：875-881、1984。
- 8) Goll, G., Smith, D.E. and Plein, J.B: The effect of denture cleansers on temporary soft liners. *J Prosthet. Dent*, 50: 466-472, 1983.
- 9) 浜田泰三、重頭直文、村田比呂司：義歯の裏装。日本医療文化センター、東京、1991。
- 10) 二川浩樹、浜田泰三、有馬隆、中居伸行：各種義歯洗浄剤の特徴と使用上の要点。歯界展望、83：601-623、1994。
- 11) Nikawa, H., Iwanaga, Hamada, T., and Yuhta, S: Effects of denture cleansers on direct soft denture lining materials. *J. Prosthet. Dent, in press*, 1994.
- 12) Nikawa, H., Yamamoto, T Hayashi, S., Nikawa, Y and Hamada, T: Growth and/or acid production of *Candida albicans* on soft lining materials in vitro. *J. Oral Rehabil*, 21: 585-594, 1993.
- 13) Harrison, A. Basker, R.M and Smith, I.S: The compatibility of temporary soft materials with immersion denture cleansers. *Int J. Prosthodont*, 2: 254-258, 1989.
- 14) Jones, D.W., Sutow, E.J., Hall, G.C., Tobin, W.M and Graham, B.S.: Dental soft polymers: plasticizer composition and leachability. *Dent Mater*, 4, 1-7, 1988.
- 15) 贅川勝吉：暫間軟質裏装材の組成と粘弾的性質の関係に関する研究。口病誌 53, 157-183, 1986。
- 16) Jones, D.W., Hall, G.C., Sutow, E.J., Langman M.F. and Robertson K.N: Chemical and molecular weight analyses of prosthodontic soft polymers. *J. Dent. Res*, 70: 874-879, 1991.
- 17) Jones, D.W., Sutow, E.J., Graham, B.S., Miline, E.L. and Johnston, D.E: Influence of plasticizer

- onsoft polymer gelation. *J. Dent. Res*, 65: 634-642, 1986.
- 18) 浜田泰三：義歯洗浄剤. 日本歯科評論, 497: 61-70, 1984.
- 19) 若狭邦男, 廣瀬知二, 平 雅之, 山木昌雄：床用レジンの諸性質に及ぼす義歯洗浄剤の影響 (第二報) *in vitro* での洗浄効果. 広大歯誌, 23: 47-51, 1991.
- 20) Graham, B.S., Jones, D.W. and Sutow, E.J: An in vivo and in vitro study of the loss of plasticizer from soft polymer-gel materials. *J Dent Res*, 70 (5): 870-873, 1991.
- 21) 寺尾隆治：義歯床用軟性裏装材の物理的ならびに機械的性質と耐久性に関する研究. 歯科材料. 機械, 12(2): 265-278, 1993.
- 22) Nimmo, A., Fong, B.J., Hoover, C.I. and Newbrun, E: Vacuum Treatment of tissue conditioners. *J Prosthet. Dent*, 54: 814-817, 1985.