

銀ゼオライトの歯科的応用に関する基礎的研究

— 歯冠修復材料の場合 —

若狭 邦男, 吉田 靖弘, 野村 雄二
池田 敦治, 中司 明男, 荻野 碩哉
松井 秀樹, 白井 憲一*, 吉岡 雅之*
山木 昌雄

A Fundamental Study on Dental Application of Silver Zeolite

— Dental Restorative Materials —

Kunio Wakasa, Yasuhiro Yoshida, Yuuji Nomura, Atsuharu Ikeda, Akio Nakatsuka, Sekiya Ogino,
Hideki Matsui, Ken-ichi Shirai*, Masayuki Yoshioka* and Masao Yamaki

(平成9年2月24日受付)

緒 言

金属を含有させたゼオライトは現在その応用を無機抗菌剤として様々な産業分野に広げている¹⁻¹⁰⁾。無機抗菌剤は銀イオンを主体とするものが多く用いられており、抗菌成分は銀や亜鉛イオン、金属銀、銀錯塩や酸化銀である。その担持物質はゼオライト系、リン酸カルシウム、リン酸ジルコニウム、リン酸アルミニウム、非晶質炭化珪素、熔融ガラスやチタニア系である。とくに、銀を主体としたゼオライト（以下、銀ゼオライトとする）は無機系抗菌剤として注目されてきた。その理由は次のような物質の性質に関連する¹⁻⁹⁾。すなわち、銀は金属中で最高の熱伝導率を示し、かつ銀イオンは酸化還元電位が高く、他のイオンとの高い反応性を呈するからである。さらに、共存する陰イオンの種類によつては反応性が高まり、ついで stable な状態に至るからである。このことから、銀の抗菌性能を最大限に利用するためには反応性に富んだイオン状態の銀をゼオライトに対して保持させ、ゼオライトを担持物質とすることが最適と考えられている¹⁻¹⁰⁾。これらの微細構造の研究によると、ゼオラ

イトは Al_2O_3 と SiO_2 を主成分とする 3 次元骨格構造の結晶性物質であり、規則性細孔を有する。すなわち、基本的なゼオライトの構造は $xM_{0.5}O \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$ ($M=Ag, Na, Cu$ 等の金属) であり、0.6 から $2 \mu m$ の平均粒径からなる。さらに、ゼオライトは触媒としての特徴を有していることから、遷移金属イオンで交換することによつて金属イオンを還元すると金属の分散度の大きい金属担持セラミックスを創製することが可能となつてきた¹⁻¹⁰⁾。

本研究では、銀イオンを抗菌剤の主要素とする抗菌性セラミックスとしての銀ゼオライトを歯冠修復材料に添加した抗菌性歯冠修復材料を歯科領域で開発、研究するために、銀ゼオライトの種類及びその配合添加量がそれらの歯科材料の本質的な物性を維持したままでよりよい効果を発揮する新材料を目指して、その可能について検討した。

材料及び方法

I. 材 料

用いた歯冠修復材料は以下のように 4 種類であり、それぞれに用いた銀ゼオライトをあわせて示す。

(1) セメント系材料 (グラスアイオノマーセメント)

用いたグラスアイオノマーセメントはフジアイオノマータイプ II (ジーシー, 東京) であり、銀ゼオライトはゼオミック AJ10N (Ag から見れば, 2.5 wt%)

広島大学歯学部歯科理工学講座 (主任: 山木昌雄教授)

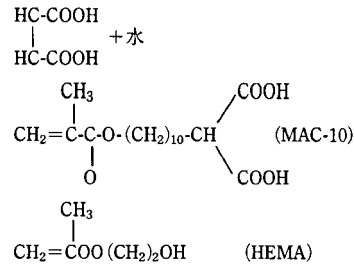
* 広島大学歯学部歯科保存学第一講座 (主任: 新谷英章教授)

[材料主要成分]	
エナメル質処理剤 A: マレイン酸 (コンディショナー)	
B: 1 1-メタクリロキシ- 1.1ウンデカンジ カルボン酸 (MAC-10)	
HEMA	
ボンディング材 Bis-GMA	
HEMA	
TEGDMA	
MAC-10	

[使用法]

1. コンディショナー処理, 水洗, 乾燥
2. ボンディング塗布, 10秒光照射
3. 光重合コンポジットレジン充填, 光照射

図1 歯科用レジン系接着材の組成成分 (トクソーマックボンドシステム)



と AW10N (Ag から見れば, 0.5 wt%) (シナネン, 東京及びシナネンゼオミック, 名古屋) である。

(2) レジン系材料

光重合コンポジットレジンの組成は 60 wt% Bis-GMA (芳香族系ジメタクリレート)/40 wt% TEGDMA (トリエチレングリコールジメタクリレート) であり, それらに 0.5 wt% カンファーキノロンと 0.5 wt% DMAEMA (ジメチルアミノエチルメタクリレート) を添加し, 40秒の可視光線照射で光重合する (LUXOR, ICI Co, UK)。化学重合レジンには 60 wt% Bis-GMA/40 wt% TEGDMA として, A ベースト (モノマーに 0.5 wt% BPO (過酸化ベンゾイル) を加える) と B ベースト (モノマーに 0.5 wt% DMPT (ジメチルパラトルイジン) を添加する) として, それらを等量混和して重合する。

Bis-GMA/TEGDMA 系材料への銀ゼオライトの配合添加効果を調べるため, 銀ゼオライトとしてゼオミック AW10N を使用した。ただし, AJ10N のように銀配合量が多いと, 変色しやすくなるので本研究の充填用レジン系材料では使用しなかつた。

(3) レジン系接着材

用いたレジン系接着材はトクソーマックボンドシステム (トクヤマ, 山口) であり, 銀ゼオライトとしてゼオミック AW10N をそれに配合添加した。この実験で使用したトクソーマックボンドシステムは図1に示すように3成分からなっている。そのコンディショナー組成は使用時に A, B 液を混和して使用するため, 実質上は2成分であるので, これら組成にゼオミック AW10N をそれぞれ 5 wt% 添加することにした。

(4) 小窩裂溝充填塞材 (フィッシャーシーラント)

用いた光硬化型小窩裂溝充填塞材はバルフィークライ

トシーラント (トクヤマ) とセメント系材料, ジーシーフジ I (ジーシー) であり, 他の歯冠修復材料とは異なり, 使用した銀ゼオライトは本研究のために試作したゼオミック SW80N (Ag から見れば 0.5 wt% である) であつた。

II. 実 験

1. グラスアイオノマーセメントの場合

(1) 色調変化

グラスアイオノマーセメント粉部にそれぞれ AJ10N, AW10N を 1~5 wt% 配合し, メーカー指示の粉液比 (2.7 g/1.0 g) で練和したセメント泥を完全に注入し, 成型加工したものを試料とした (6 mmφ × 3 mm h)。ゼオミック無添加は対照材料 (CONTROL) として用いる。37°C 蒸留水と酢酸緩衝液 (pH 5.5) に浸漬したのち 1 時間での変化を色彩色差計 (CT-210, ミノルタ, 東京) で色差 ΔE として測定した。

(2) 硬化体からの銀イオン溶出

ゼオミック AJ10N, AW10N をそれぞれ粉末成分に 1~5 wt% 添加したグラスアイオノマーセメント硬化体試料 (6 mmφ × 3 mm h) を蒸留水, 酢酸緩衝液 (pH 5.5) に 7 日間浸漬 (10 ml) した後の浸漬液中の溶出銀イオン量を原子吸光法 (AA 670, 島津, 京都) によって測定した。

(3) 硬化体からのフッ素イオンの溶出

ゼオミック AJ10N, AW10N を 1~5 wt% 添加したグラスアイオノマーセメント硬化体試料 (6 mmφ × 3 mm h) を水中浸漬 (蒸留水 37°C, 7 日間) したのちのフッ素イオンをイオンメーター法によって測定した (IM-40S イオン濃度計, 東亜電波工業 (株), 東京)。

(4) 圧縮強さ

AW10N セメント硬化体 (3 mmφ × 6 mm h) の蒸留

中浸漬 7 日後の圧縮強さを測定した（オートグラフ、島津）。

2. Bis-GMA/TEGDMA 系材料の場合

(1) 色調変化

ゼオミック添加の光重合レジン硬化体（6 mmφ×3 mm h）の硬化直後のものを色彩色差計（CT-210, ミノルタ）を使用して、ゼオミック無添加のものを対照材料として色差 ΔE を色調変化として測定した。

(2) 重合体の吸水性

ゼオミック AW10N を 1~5 wt% 添加した光重合レジンと化学重合レジン硬化体（6 mmφ×3 mm h）を水中浸漬（37°C 蒸留水 7 日間）後の吸水量を測定した（電子天びん、ザウトリウス社、東京）。

(3) 重合体の銀イオン溶出

ゼオミック AW10N 添加化学重合及び光重合レジンの重合体（6 mmφ×3 mm h）を各種浸漬液（蒸留水, 1N 酢酸, 緩衝液 pH 5.5, 4.0 で各 10 ml; 37°C）に 7 日間保存したのちの溶出銀イオンを原子吸光法で測定した。

(4) 重合体の重合率

ゼオミック AW10N 配合化学重合及び光重合レジンの重合挙動を FT-IR 法によってレジンモノマーの末端メタクリロイル未反応残基を測定することによって重合率を求めた（FTIR-4200, 島津）。

(5) 重合体の機械的性質

a. ヌーブ硬さ

ゼオミック AW10N 配合化学重合及び光重合レジンの重合体（6 mmφ×3 mm h）の表面の硬さを測定した（HMV-2000, 島津）。

b. 圧縮強さ

各濃度のゼオミック AW10N 配合化学重合及び光重合レジンの重合硬化体（6 mmφ×3 mm h）の圧縮強さを測定した。

3. レジン系接着材の場合

(1) セン断接着試験

セン断接着試験はコンディショナーとボンディング材への銀ゼオライトの配合添加試料を用いて行った¹¹⁾。この結果から、配合添加したゼオミック量がその接着材料の接着強さに及ぼす影響を調べることができる。

(2) 重合率

赤外吸収スペクトル法（FT-IR）で未反応モノマー量から重合率を求めると、重合率の測定は歯冠修復用レジンの重合率測定と同じ方法である。

4. 小窩裂溝充填塞材（フィッシャーシーラント）の場合

(1) 人工白斑形成法によるエナメル質耐蝕性

新鮮抜去牛下顎前歯唇面平滑面にフィッシャーシー

ラントをメーカー指示の方法で塗布したものを被験歯とした。塗布材料が硬化したのち、37°C 蒸留中に保存し、2ヶ月経過後、被験歯を取り出して、塗布材料を除去し機械的に研磨を行った。このようにして調整した被験部エナメル質を除いて他をマニキアペイントで被覆して調整した被験歯を 0.1N 酢酸 pH 5.5, 37°C の緩衝液に 7 日間浸漬し、被験部エナメル質での白斑形成から、エナメル質の病理組織学的に表層下脱圧層の形成程度から小窩裂溝充填塞材の耐酸性効果を判定した。これらの基礎的な方法はすでに報告した研究に従って行った¹²⁻¹⁴⁾。

本研究では、被験歯を 4 グループ、ガラスアイオノマー塗布群、ガラスアイオノマーに 5 wt% SW80N 添加群、小窩裂溝充填塞材塗布群、小窩裂溝充填塞材に 5 wt% SW80N 添加群として、これら被験歯の縦断切片を偏光顕微鏡（OPTIPHOT-2, ニコン, 東京）観察のもとで検討した。

以上の測定試料数はそれぞれの測定及び実験では 10 個ずつとした。

結果及び考察

1. セメント系材料（ガラスアイオノマーセメント）への銀ゼオライトの配合添加効果

表 1 はゼオミック AJ10N を添加したガラスアイオノマーセメントの蒸留水及び酢酸緩衝液（pH 5.5, 37°C）での色調変化を示す。銀配合量が多い AJ10N 配合ガラスアイオノマーセメントはいずれの配合量においても高度の変色傾向がみられた。これに対して、銀配合量の少ないゼオミック AW10N では、1~2 wt% 程度であれば充分使用に耐える色調安定性示すものと考えられる。他方、酸性溶液に浸漬した場合でも色差 ΔE の値は高いが、AW10N の場合には、1~2 wt% 添加であれば、十分許容の範囲にある（感知し

表 1 銀ゼオライト配合ガラスアイオノマーセメント硬化体の色調変化（浸漬時間、1 時間）

浸漬液	配合量 (wt%)	AJ10N	AW10N
蒸留水	1	15.13±0.97	1.23±0.05
	2	39.27±0.09	1.83±0.09
	3	35.47±0.45	3.17±0.26
	5	38.90±2.34	2.10±0.73
酢酸 緩衝液 (pH 5.5)	1	17.67±0.17	2.40±0.08
	2	36.23±0.31	3.57±0.12
	3	39.67±0.09	1.53±0.05
	5	38.63±1.50	2.60±0.08

平均値±標準偏差

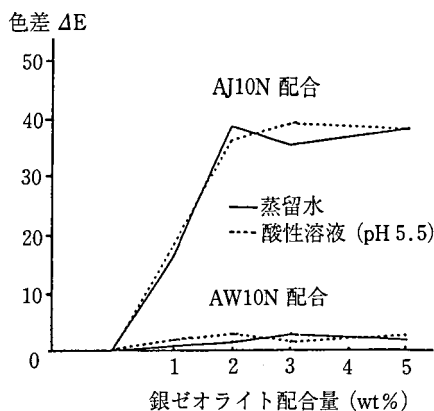


図2 銀ゼオライト配合グラスアイオノマーセメント硬化体の色調変化 (色差 ΔE)

得るほどに異なる時の ΔE 値は1.5から3.0である)と考えられる。これらの結果から色調安定性の面からみればグラスアイオノマーセメントに対する銀ゼオライトの種類とその配合添加量として、銀配合量の少ない AW10N を 1~2 wt% 添加が限度であろうと考えられる。図2は長期蒸留水及び酸性溶液浸漬の結果である。同様に AJ10N 含有材料では著明な変化傾向が生じた。

表2は各材料から溶出した銀イオンを示す。その溶出量は AJ10N, AW10N とともに低く両者間に、また、それぞれの添加配合量の間にも有意差はみられず、 $1 \sim 3 \times 10^{-2}$ ppm 程度であった。酸性溶液浸漬の場合では、溶出銀イオン量に関する限り有意差はみられなかった。すなわち、銀イオン溶出量からみる限りでも、AW10N の 1~3 wt% で充分な銀イオンの効果が期待できるものと考えられた。

図3はグラスアイオノマーセメントからのフッ素イ

表2 銀ゼオライト配合グラスアイオノマーセメント硬化体からの銀イオン溶出量 (平均値)

浸漬液	配合量 (wt%)	AJ10N (ppm)	AW10N (ppm)
蒸留水	0	0	0
	1	0.015	0.007
	2	0.030	0.016
	3	0.155	0.034
	5	0.475	0.037
酢酸 緩衝液 (pH 5.5)	0	0	0
	1	0.007	0.031
	2	0.123	0.041
	3	1.811	0.061
	5	3.078	0.124

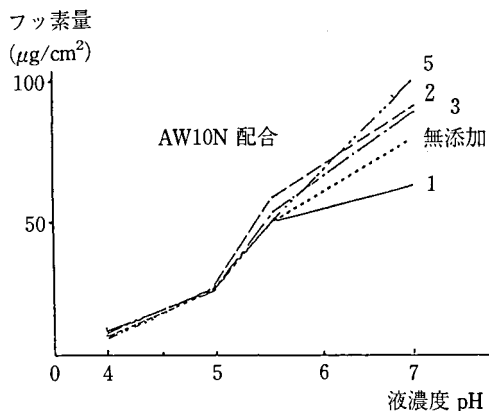


図3 銀ゼオライト配合グラスアイオノマーセメント硬化体からの溶液フッ素イオンの溶出に及ぼす浸漬液水素イオン濃度の影響

オンの溶出であり、その溶出量はゼオミック AW10N の添加量の如何にかかわらず、影響されることなく有効なフッ素イオンを溶出した。この結果がゼオミック添加グラスアイオノマーはグラスアイオノマーセメントの特徴の一つでもあるフッ素イオンの溶出性を阻止しないことが判明した。

図4は AW10N セメント硬化体 (3 mmφ×6 mm h) の蒸留中浸漬7日後の圧縮強さの測定値であり、ゼオミック AW10N の添加量が増すにつれて、強さも低下する傾向にあった。このことからゼオミックの添加量はできるだけ少量であることが望ましい。

グラスアイオノマーセメントへの銀ゼオライトの添加はその添加量がまずにつれて、変色傾向が著明となり機械的強さも低下する傾向を示したが、銀配合量の

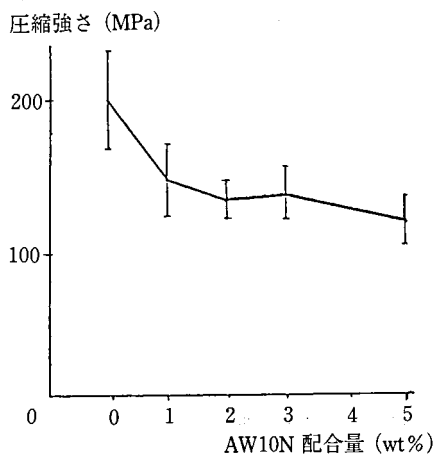


図4 銀ゼオライト (AW10N) 配合グラスアイオノマーセメント硬化体 (37°C 蒸留水浸漬1週間後) の圧縮強さ

表3 銀ゼオライト (AW10N) 配合レジンの色調変化 (色差)

	銀ゼオライト AW10N 配合量		化学重合 (色差 ΔE)	光重合 (色差 ΔE)	
	直後	1 wt%		2.82 \pm 1.89	5.54 \pm 0.58
	2		4.04 \pm 0.51	10.99 \pm 2.64	
	3		3.99 \pm 2.19	9.62 \pm 1.85	
	4		4.40 \pm 3.44	10.76 \pm 2.37	
	5		5.89 \pm 1.21	18.94 \pm 2.38	
1週間後 化学重合 レジン (色差 ΔE)	銀ゼオライト AW10N 配合		蒸留水	0.1N 酢酸緩衝液 (pH 5.5)	0.1N 酢酸緩衝液 (pH 4.0)
	1 wt%		0.74	3.06	5.12
	2		5.55	4.29	9.03
	3		11.56	10.84	10.61
	4		12.33	14.56	10.20
	5		18.17	19.12	15.08

少ないゼオミック AW10N を使用すれば物性ならびに色調安定性に及ぼす影響も軽微で充分臨床応用できるものと考えられる。

2. レジン系材料 (Bis-GMA/TEGDM 系材料) への銀ゼオライトの配合添加効果

表3及び図5はレジン重合体の変色性を示す。化学重合レジンに比較して光重合レジンの変色傾向が著しく、しかも、AW10N 多いものほど変化傾向が強い傾向がみられた。変色傾向の少ない化学重合レジンの場合、これら試料を水中(蒸留水、酢酸緩衝液 pH 5.5, 4.0)に浸漬したのち7日間後の色差 ΔE をみると、ゼオミック添加量の増加につれて変色傾向も著明になった。このことは変色性に関する限りゼオミック添加量は 1 wt% 程度の低濃度であることが望ましいと

考えられる。

レジン重合体の吸水性について、それらの結果を図6及び7に示す。ゼオミック AW10N を 1~5 wt% 添加した化学重合レジン及び光重合レジン硬化体を水中浸漬 (37°C 蒸留水, 7日間) 後の吸水量を測定した結果から、光重合レジンではゼオミック AW10N の添加量が増すにつれて吸水量も増大する傾向を示し、酸性溶液に浸漬した場合には更に吸水量の増加することが明らかになった。化学重合レジンでは、ゼオミックの添加量にかかわらず参照材料(ゼオミック無添加)と同程度の値 (1.0 mg/cm²) であつた。このことは化学重合レジンに添加する方が光重合レジンに比べて良好な物性となることを示唆する。

銀ゼオライト配合レジン重合体からの銀イオンの溶出性は図8に示す。ゼオミック AW10N 添加化学重合及び光重合レジン重合体を各種浸漬液(蒸留水, 1N

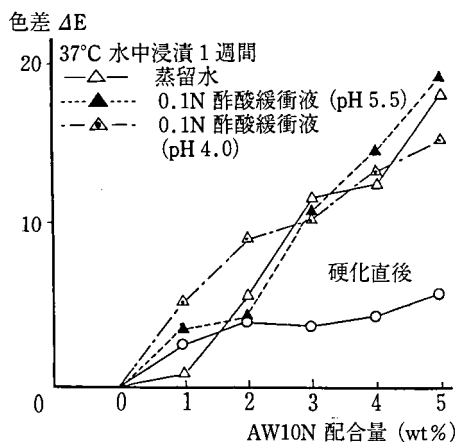


図5 銀ゼオライト (AW10N) 配合化学重合レジンの色調変化

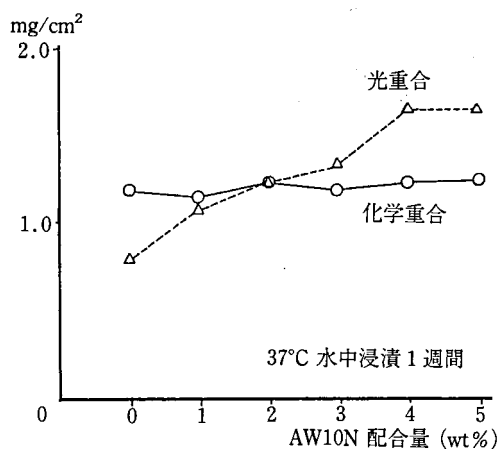


図6 銀ゼオライト (AW10N) 配合レジンの吸水性

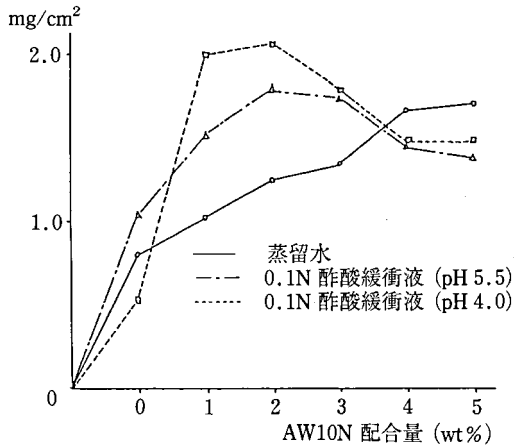


図7 銀ゼオライト (AW10N) 配合光重合レジンの吸水性

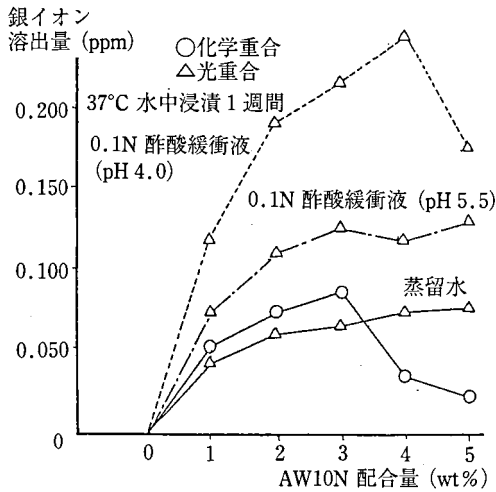


図8 銀ゼオライト (AW10N) 配合レジンの銀イオンの溶出性

酢酸、緩衝液 pH 5.5, 4.0; 各 10 ml, 37°C とする) に 7 日間保存したのちの溶出銀イオンである。溶出銀イオンは化学重合及び光重合レジンはゼオミック AW10N 添加量の増加につれて増大する傾向を示し、光重合レジンは酸性緩衝液に浸漬した場合には更に溶出銀イオンが増大傾向となった。レジン系材料にゼオミック AW10N を添加した場合、その添加量と浸漬液の種類に依存して、1 週間では 0.05 ppm の銀イオンの溶出があった。

銀ゼオライト配合樹脂重合体の重合率は表 5 及び図 9 に示す。ゼオミック AW10N 添加化学光重合及び光重合レジンの重合挙動を FT-IR 法によって樹脂モノマーの末端メタクリロイル未反応残基を測定した重合率である。これはゼオミック添加化学樹脂では対照材料 (銀ゼオライトを含まない) よりもいずれの添加量において高い重合率を示した。光重合レジンは、1 wt% 添加では最大重合率 72% を示したのち、添加量が増大すると漸次重合率は低下する。そのとき、5 wt% 添加材料では逆に対照の無添加材料に比べて低い重合率は低くなった。すなわち、ゼオミック

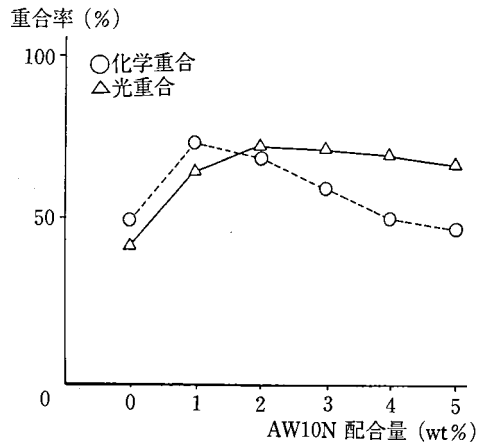


図9 銀ゼオライト (AW10) 配合レジンの重合性

表4 銀ゼオライト配合光重合レジンの吸水量 (1週間浸漬)

銀ゼオライト配合量 (wt%)	蒸留水浸漬	0.1N 酢酸緩衝液 (pH 5.5)	0.1N 酢酸緩衝液 (pH 4.0)
	mg/cm ²	mg/cm ²	mg/cm ²
0	0.793	1.039	0.508
1	1.075	1.507	1.998
2	1.232	1.775	2.045
3	1.329	1.712	1.750
4	1.651	1.416	1.419
5	1.643	1.374	1.474

表5 FT-IR 法による銀ゼオライト配合レジンの重合挙動

	銀ゼオライト配合量(wt%)	未反応メタクリロイル残基(%)	重合率(%)
化学重合	0	41.2	59.8
	1	34.8	65.2
	2	27.8	72.2
	3	28.8	71.2
	4	30.0	70.0
	5	32.0	68.0
光重合	0	51.1	49.9
	1	26.6	73.4
	2	30.8	69.2
	3	40.0	60.0
	4	49.5	51.5
	5	54.7	45.3

AW10N をレジンに添加した場合、その添加量が1~2 wt%であればレジンの重合挙動を阻害することなく有効に添加できる。

銀ゼオライト添加充填レジ重合体の物理的機械的性質を図10に示す。ゼオミック AW10N 添加化学重合及び光重合レジ重合体の表面硬さを見ると、光重合レジンではその添加量の多寡にかかわらず対照材料と同じ大きさだった。化学重合レジンの場合、1~3 wt%添加のものが対照材料に比べて硬さが大きくなった。すなわち、化学重合レジンではレジンの最表層が空気中の酸素によって重合が阻害されるため未反応モノマーが残存しやすく、その結果、光重合レジンよりも低い硬さとなった。この場合、表面硬さからみればかぎりゼオミック AW10N を添加しても、レジ重合

体の硬さに関するかぎり材質劣化させるような働きがないことが明らかになった。図11は各濃度のゼオミック AW10N 配合化学重合及び光重合レジ重合硬化体の圧縮強さである。これはゼオミック AW10N を1~5 wt%添加した場合、材質劣化を生じないことを示唆する。

菌冠修復用レジに銀ゼオライトを添加することによつて、銀配合量の少ないゼオライト AW10N の場合でも、レジの著明な変色傾向と吸水性の増加が推測される。この場合、その添加量が1 wt%程度であれば、良好な重合性ととも銀イオンの溶出性も認められるのに対して、それら重合体の圧縮強さの大きさがかわらないので、銀ゼオライト添加は有効なレジ材質改善法であると思われる。

3. レジン系接着材料への銀ゼオライトの配合添加効果について

表6及び図12は銀ゼオライト含有量が接着強さに及ぼす影響を示す。この添加によつて接着強さが低下したので、レジ系接着材への粒状添加物の添加は接着界面での弱環部分を生じさせるものと考えられる。このことから、銀ゼオライトを1 wt%以下添加すれば機械的強さを劣化させることなく複合材料自体の強さとして強さを維持できるものと推測される。さらに、これらのレジ系接着材の重合率からその影響を検討する(図13)。ゼオミック AW10N を5 wt%添加したレジ系接着材での赤外吸収スペクトル法 (FT-IR) による未反応モノマー量での重合率から、ゼオミック無添加のボンディング材の重合率が48.8%であるのに対して、ゼオミック AW10N 5 wt%添加ボンディング材のものでは、重合率が39.7%であったことがわかる。すなわち、この重合率の低下によつて接着強さが

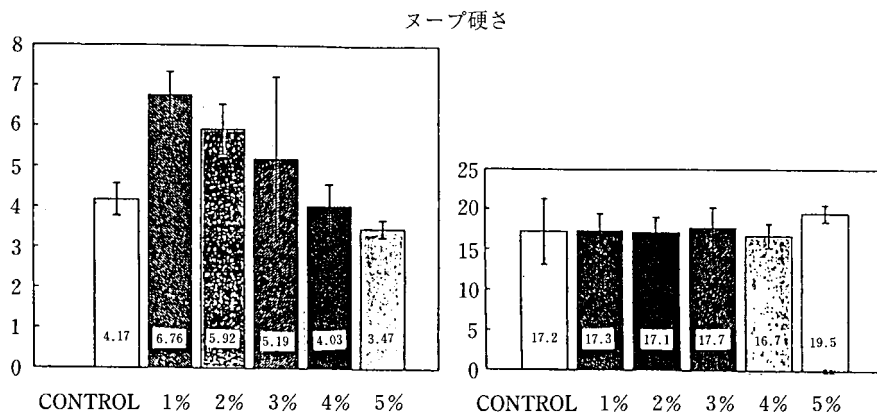


図10 銀ゼオライト (AW10N) 配合レジンの重合体の硬さ (数字は平均値である)
左 (化学重合) 右 (光重合)

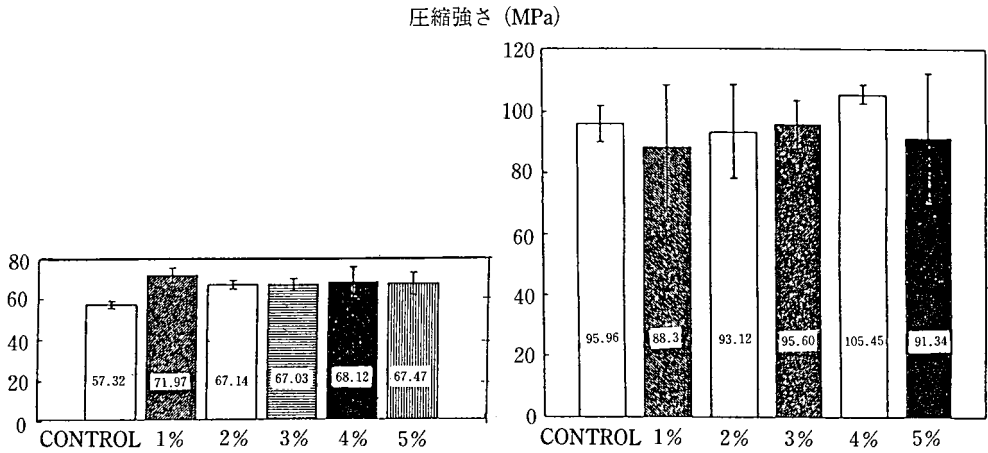


図11 銀ゼオライト (AW10N) 配合レジンの圧縮強さ (数字は平均値である)
左 (化学重合) 右 (光重合)

表6 銀ゼオライト配合デンティンボンディング材の象牙質面での接着強さ

コンディショナー	ボンディング材	コンディショナー+AWION	ボンディング材+AWION	接着強さ (MPa)
○	○	—	—	10.50±2.90
—	○	—	—	2.34±0.57
—	○	○	—	2.48±0.92
○	—	—	○	6.20±2.67

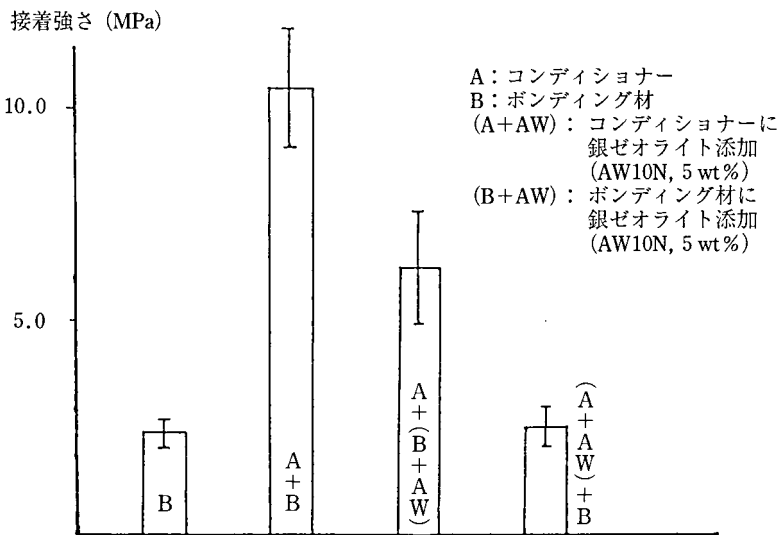


図12 歯科用レジ系接着材の接着強さ

低下したと思われる。デンティンボンディング材にゼオミックを添加する場合、添加量によって接着強

さが低下するので、レジ系接着材ではさらに検討する予定である。

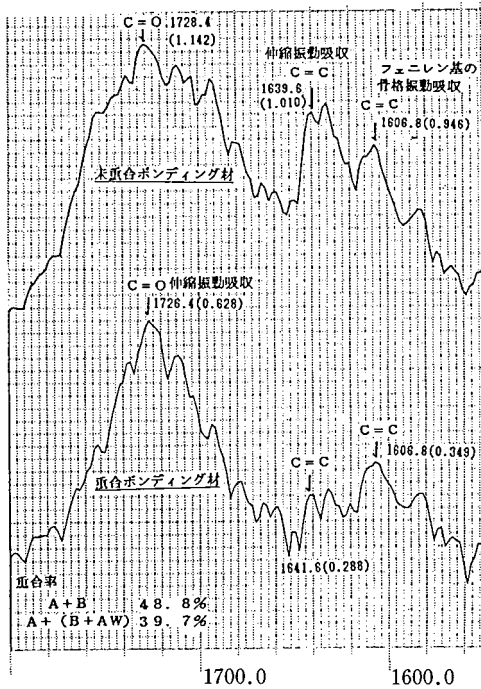


図13 歯科用レジ系接着材の象牙質面での赤外吸収スペクトル (横軸は波長を示す)

4. 小窩裂溝充填塞材 (フィッシャーシーラント) の銀ゼオライト添加と耐酸性効果について

図14は人工の白斑形成実験でのエナメル質表層下の脱灰程度を分類したものを示す。AからCへ移行するにつれて、表層下脱灰の程度が軽微になる。この分類は山木らの研究により行つた^{12,13)}。図15はフッ化物水溶液の局所塗布した場合と同様耐酸性効果を示す。無処理対照材料と比較すると、フッ化物局所塗布によつて、いずれの場合も耐酸性効果を発揮していると推測される¹⁴⁻²⁰⁾。図16は本実験グループ a から d の白斑形成実験での表層下脱灰の偏光顕微鏡写真を示す。ガラスアイオノマーセメントでは、ゼオミック SW80N

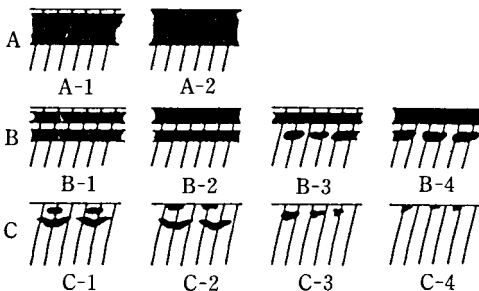


図14 各種齲蝕抑制剤作用後のエナメル質初期齲蝕病巣部表層下脱灰像の組織学的分類

無添加のものでも著効がみられるので、これは素材からのフッ素イオンが溶出することを示唆する。レジ系小窩裂溝充填塞材ではガラスアイオノマーセメントよりも低い耐酸性効果を示すので、ゼオミック SW80N を添加することによつてこの対照材料よりも有効な耐酸性効果を発揮した。

したがつて、小窩裂溝充填塞材の場合、本質的にフッ素イオンを溶出するガラスアイオノマーセメント系材料に比べて、ある程度の耐酸性効果を発揮する。レジ系小窩裂溝充填塞材では、エナメル質に対する耐酸性向上因子がないのでフッ化物あるいは銀ゼオライトのような抗菌剤の複合添加とともに抗う蝕作用を兼備させることが重要である。

結 言

本研究では、歯科用歯冠修復材料、すなわちガラスアイオノマーセメント、充填用レジ、レジ系接着材ならびに小窩裂溝充填塞材に銀イオンを抗菌剤とする銀ゼオライトの銀配合量及び性状の異なる AJ10N, AW10N, SW80N を各種濃度で添加した。そこで、これらの材料の物性を保持したまま有効な抗菌性を発揮するための銀イオンの溶出機序について検討した。その結果、銀配合量の多い AJ10N はこれらの材質を銀イオンによつて変色させるので、有効でないことが明らかになった。他方、銀配合量の少ない AW10N, SW80N を用いるとその配合量 (1~2 wt%) によつては銀イオンの溶出が生じるので、用いた材料の材質劣化が少ないことが明らかになった。このことは銀ゼオライト添加歯冠修復材料が抗う蝕性材料として有用な素材であり、さらに接着レジに应用した場合、結果的にそれらのレジに含まれることになる金属イオン成分がレジ/象牙質界面の所要性質 (quality) に与える影響も有効であると思われる。したがつて、本研究は銀ゼオライトの歯科領域への応用の可能性を一層明らかにしたものであると考えられる。

謝 辞

本研究は銀ゼオライトを歯科領域に应用するための材料提供を受けたシナネン (東京) 及び(株)シナネンゼオミック (名古屋) に感謝します。さらに、歯冠修復材料の諸性質の測定は本学の“複合材料解析システム” (Biomaterial Combined Analysis System) により行つたので、謝意を表します。この原稿準備及び表やデータ整理などの初期の段階では、本学歯科理工学講座事務官袖下民江さん (現在、歯科保存学第二講座) によるところが多く、心より感謝致します。

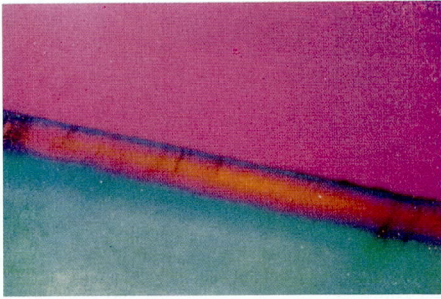


図-a 無処置被験部エナメル質の表層下脱灰層の偏光顕微鏡所見

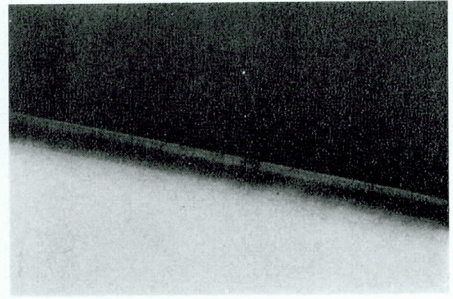


図-b 無処置被験部エナメル質の micro-radiograph

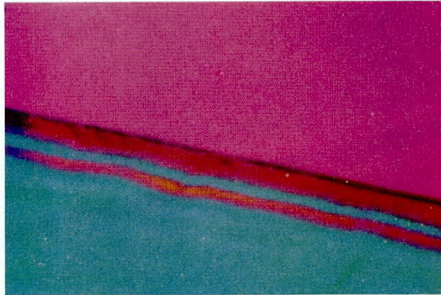


図-a 2% NaF 塗布法の偏光顕微鏡所見

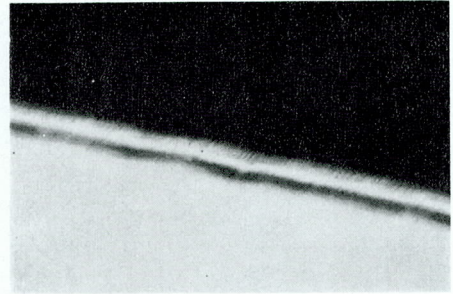


図-b 2% NaF 塗布法の microradiograph

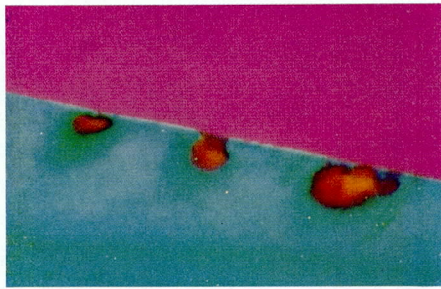


図-a 2% SnF₂ 塗布法の偏光顕微鏡所見

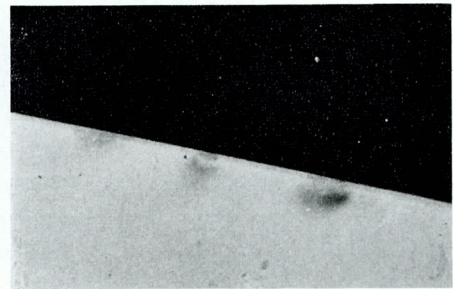


図-b 2% SnF₂ 塗布法の microradiograph

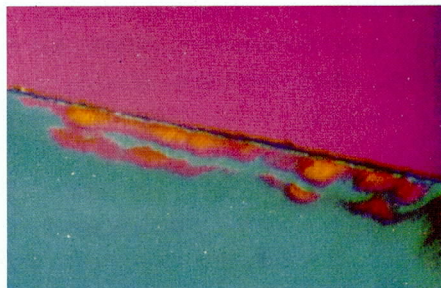


図-a 8% SnF₂ 塗布法の偏光顕微鏡所見

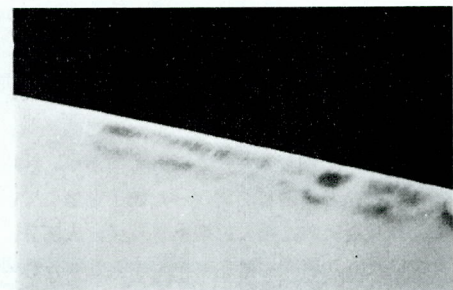


図-b 8% SnF₂ の microradiograph

図15 人工的な白斑形成法によるフッ素系蝕抑制剤のエナメル質表面における耐酸性効果について



図-a グラスアイオノマー塗布群の表層下脱灰層の偏光顕微鏡所見

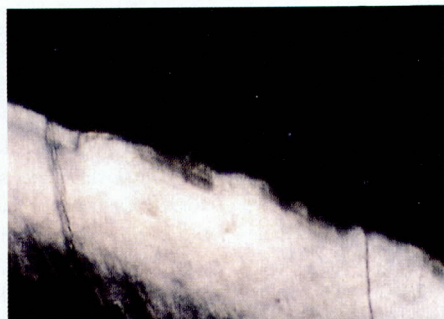


図-b

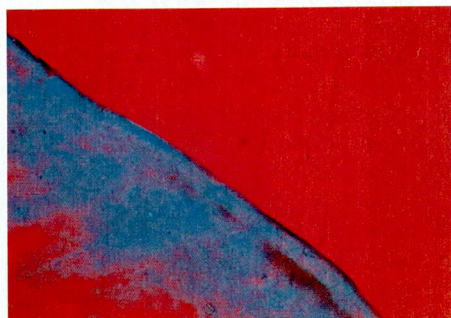


図-a グラスアイオノマーに5 wt% SW80N添加群の偏光顕微鏡所見

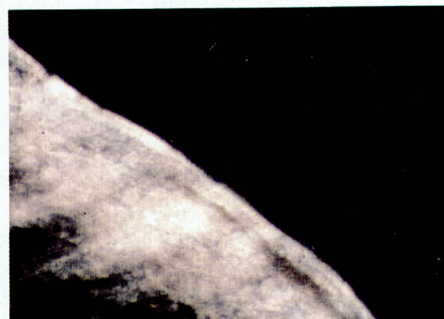


図-b

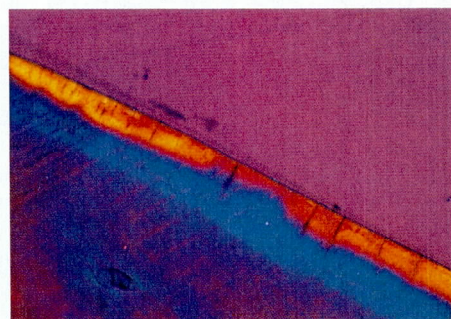


図-a 小窩裂溝填塞材塗布群の偏光顕微鏡所見

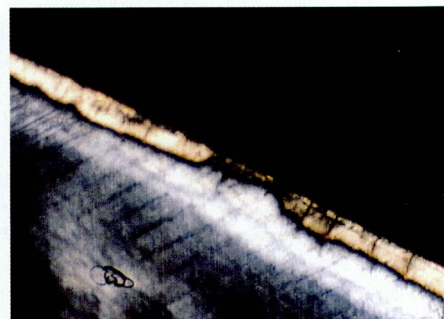


図-b

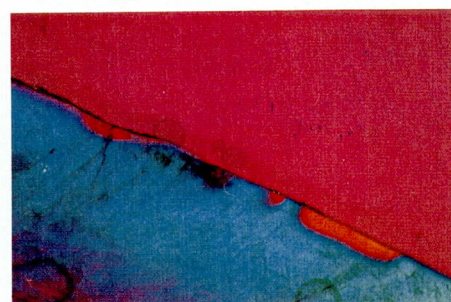


図-a 小窩裂溝填塞材に5 wt% SW80N添加群の偏光顕微鏡所見

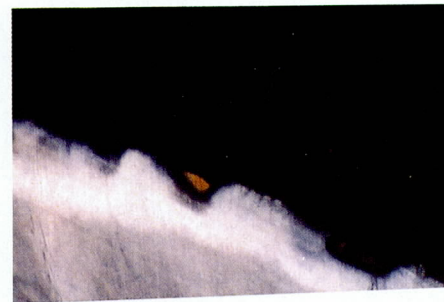


図-b

a: 鋭敏色板 $R_s=530\text{ nm}$ 使用 (対角位)

b: 対角位観察像

図16 人工的な白斑形成法による実験的ゼオミック添加蝕抑制剤のエナメル質表面における耐酸性効果について

文 献

- 1) 斉藤進六：セラミックス材料技術集成。株式会社産業技術センター，pp 285-302, 1979.
- 2) Tseng, T.T., Jester, W.A., Baratta, A.J., McMaster, I.B. and Miller, D.W.: The development and testing of a prototype on-line radioiodine monitor for nuclear power station. *Health Phys.* **50**, 65-72, 1986.
- 3) Ramdas, S.: Computer simulation in zeolite chemistry. *J. Comput. Aided. Mol. Des.* **2**, 137-144, 1988.
- 4) Finch, P. and Siriwardena, A.H.: Stereoselective O-glycosylation of trans-4-hydroxy-L-proline derivatives promoted by silver zeolite. *Glycoconj. J.* **6**, 477-488, 1989.
- 5) Lee, B.S., Jester, W.A. and Olynyk, J.M.: Radioiodine speciation in the hot cell effluent gases of a radiopharmaceutical production facility. *Health Phys.* **61**, 255-258, 1991.
- 6) Van-Tassel, P.R., Phillips, J.C., Davis, H.T. and McCormick, A.V.: Zeolite adsorption site location and shape shown by simulated isodensity surfaces. *J. Mol. Graph.* **11**, 180-184, 1993.
- 7) Huger, M., Engelhardt, G., Koller, H. and Weitkamp, J.: Characterization of sodium cations in dehydrated faujastites and zeolite EMT by ^{23}Na DOR, 2D nutation, and MAS NMR. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2**, 111-120, 1993.
- 8) Dognier, F., Delmotte, L. and Guth, J.L.: Observation of spinning sidebands in the ^{27}Al magic-angle spinning nuclear magnetic resonance spectra of FAU and EMT structure-type zeolite. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **3**, 331-338, 1994.
- 9) Richards, A.J., Barnes, P., Collins, D.R., Christodoulos, F. and Clark, S.M.: Modeling cation/anion-water interactions in functional aluminosilicate structure. *J. Mol. Graph.* **13**, 28-35, 1995.
- 10) Schutze, N., Oursler, M.J., Nolan, J., Riggs, B.L. and Spelsberg, T.C.: Zeolite A inhibits osteoclast-mediated bone resorption in vitro. *J. Cell. Biochem.* **58**, 39-46, 1995.
- 11) Wakasa, K., Yamaki, M. and Matsui, A.: Calculation models for average stress and plastic deformation zone size of bonding area in dentine bonding systems. *Dent. Mater. J.* **14**, 152-165, 1995.
- 12) 中沢省三, 山木昌雄, 新田伸枝, 沢野征一郎：ウ蝕抑制剤のエナメル質表面における反応性に関する研究 I. 広歯誌 **1**, 30-41, 1969.
- 13) 山木昌雄, 新田伸枝, 沢野征一郎, 中沢省三：ウ蝕抑制剤のエナメル質表面における反応性に関する研究 II. 広歯誌 **1**, 78-85, 1969.
- 14) Irmanshya, Wakasa, K. and Yamaki, M.: In vitro fluoride uptake by bovine enamel in using cyanoacrylate adhesives containing fluoride compounds. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **1**, 110-113, 1990.
- 15) Irmanshya, Wakasa, K. and Yamaki, M.: A caries prophylactic study on artificial lesions in bovine tooth enamel coated with cyanoacrylate adhesives containing fluoride compounds. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **1**, 118-122, 1990.
- 16) 石谷孝佑：食品の鮮度保持と保存技術 II. 工業技術会, pp 213-222, 1989.
- 17) 日本食品分析センター：試験番号 NA64070426.
- 18) 日本食品分析センター：試験番号 NA60090197.
- 19) 山本達雄, 内田真志, 栗原靖夫：金属を含有させたゼオライトの殺菌について. 防菌防黴誌 **19**, 425-431, 1991.
- 20) 内田真志：銀ゼオライトによる食品の品質保持技術. 防菌防黴誌 **22**, 163-169, 1994.