

歯のホワイトニングと外来性色素による 後戻り現象に関する実験的研究

相馬 親良

A Basic Study on Dental Whitening and Relapse by Extrinsic Stain

Chikara SOMA

While dental whitening care is practiced very often lately, relapse can occur quite commonly. This might be mainly caused by the routine care as well as by extra-pigmentation on the enamel. It is suggested that the pigmentation on the enamel after whitening occurs during the progress of recalcification (alternative actions of decalcification and recalcification of the oral cavity). We examined the pigmentation on the enamel by recalcifying the teeth coated with a bleaching agent using a recalcified solution containing hematin pigments.

As experimental materials for whitening and relapse, tablet-like sintered bodies (enamel disks) were prepared by baking enamel specimens of extracted human teeth and synthetic hydroxyapatite at 1200°C. Carried out in accordance with conventional methods, the sintered bodies were bleached with photocatalyst apatite, photocatalyst titanium oxide and Hi Lite[®]. Hi Lite[®] showed better results of bleaching action and a remarkably higher level of the intensity of the OH radical compared to photocatalytic bleaching agents.

In spite of a lower level of the intensity of the OH radical, photocatalyst apatite showed a larger bleaching action compared to photocatalyst titanium oxide. When decalcified enamel specimens getting the large bleaching effect were immersed in a recalcified solution containing hematin pigments, hematin pigments and the distribution of Fe were observed at a depth of 7~10 μ m from the enamel surface. When there was strong whitening, there was a high positive correlation between the bleaching effect and "relapse".

It is suggested that relapse occurs during the progress of recalcification due to various substances in saliva deposited on the enamel surface coarsened by whitening and decalcification.

Key words : whitening, relapse, extra-pigmentation

緒 言

審美性の向上と口腔の健康志向の高まりから、

歯のホワイトニング法が一般的な処置法として確立されつつある。現在、歯の漂白剤として用いられているものには、過酸化水素あるいは過酸化尿

受付：平成15年8月21日，受理：平成15年10月16日
奥羽大学大学院歯学研究科口腔衛生学専攻
(指導：宮澤忠蔵教授)

Ohu University Graduate School of Dentistry,
Preventive Dentistry Major
(Director : Prof. Chuzo MIYAZAWA)

素を主剤としたものが汎用されている¹⁻⁵⁾。これらの過酸化物は、多少の差こそあれ、いずれも強い化学的な酸化作用を有し、その濃度あるいは作用時間を誤ると標的色素の分解のみならず、標的以外の物質、硬組織および軟組織への影響も十分に考えられる^{6,7)}。

一方、ホワイトニングで歯の白さが獲得された結果として、常に「後戻り」現象のリスクが存在し⁸⁾、この「後戻り」現象をいかに最小限にするかは、今後のホワイトニングにとって重要な課題の一つと考えられる。「後戻り」とは、ホワイトニングの直後か一定の期間内で徐々に外因性色素や内因性色素の沈着が起こるか、あるいは歯質的原因でホワイトニング前の歯の色相に戻る現象である。現状では、ホワイトニングによる「後戻り」を確実に予防することは困難である。それは「後戻り」現象が、複雑なファクターが絡み合うことによって、引き起こされると考えられているからである⁹⁾。その主要因として、ホワイトニング後の口腔衛生状態や、個々の生活習慣および食の嗜好性などが報告されている。「後戻り」現象の要因については、いろいろ報告されているが、そのメカニズムを論じた報告は極めて少ない。

口腔内のエナメル質は、表層の数ミクロンから10数ミクロンで日常的に脱灰と再石灰化の化学平衡が成立しており^{10,11)}、そのサイクルが正常に機能することによって健全なエナメル質が確保される。この脱灰と再石灰化サイクルの過程で、何らかの原因で色素が混入することがあれば、その色素を取り込んで再石灰化層を形成することが十分に考えられる。むしろ、エナメル質に表在する一部の着色を除き、深達性の着色メカニズムは再石灰化の寄与が強く示唆される。

そこで本研究では、ホワイトニング後に生ずる「後戻り」現象のメカニズムを脱灰後の再石灰化と仮説設定を行って、その関連性を外来性の色素沈着を想定した実験的な分析手法を用いて検索した。まず、新たに開発された光触媒アパタイトと二酸化チタンおよび臨床で歯の漂白剤として汎用される過酸化水素剤による漂白効果を比較検討した。さらに、ホワイトニング後ヘマチン色素を添加した再石灰化液浸漬による「後戻り」現象の仮

説検証を行った。

材料および方法

1. 材 料

1) 実 験 歯

ヒト抜去歯から中切歯を選び、エナメル質に平面を作成した。#600の耐水研磨紙で60秒間研磨したのち、仕上げ用バフで60秒間研磨し、生食水にて洗浄を行った。

2) アパタイトディスク(以下、HApディスクと略す)

HAp粉末(HAp-200, 太平化学産業)を焼結体に作製したものをを用いた(図1)。

3) 漂 白 剤

光触媒アパタイト(PCAP-100, 太平化学産業)の10%スラリーおよび20%スラリーを用いた。光触媒アパタイトの元素組成はCa:34.9%, P:18.8%, Ti:3.09%で、Ca/P(モル比):1.43, Ti/Ca+Ti:0.07である。さらに20%チタニヤゾル[®]

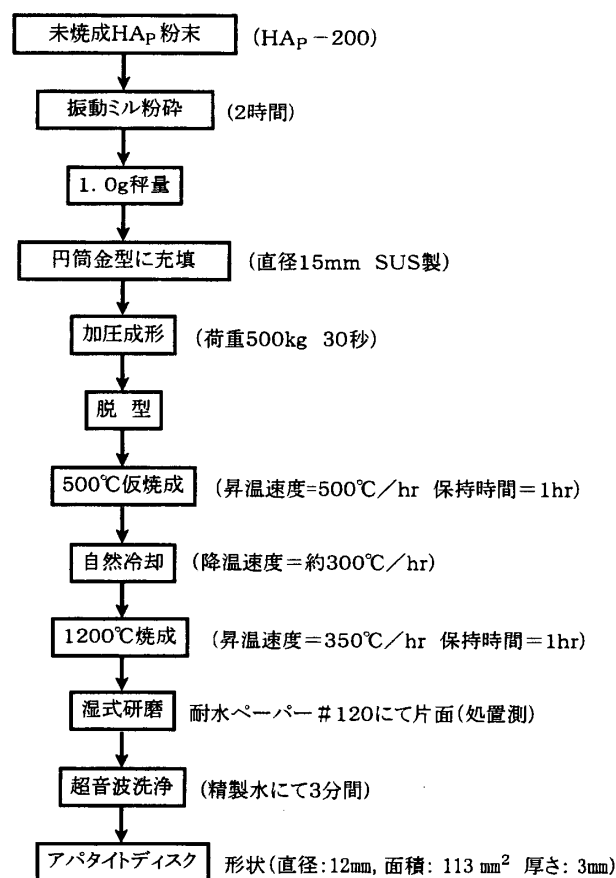


図1 HApディスク作製の手順

表1 各種漂白剤によるヘマチン取り込みHApディスクのL*a*b*の変化

漂白剤	ホワイトニング前			ホワイトニング後			ΔE
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
対 照	33.4 ±3.8	0.8 ±0.8	11.7 ±1.0	37.1 ±4.7	0.0 ±0.7	11.8 ±2.5	4.0 ±1.2
10%光触媒 アパタイト	37.9 ±9.1	-0.4 ±1.5	9.4 ±1.3	46.9 ±5.7	-0.9 ±0.5	8.4 ±2.3	9.3 ±4.4
20%光触媒 アパタイト	37.1 ±7.2	0.1 ±1.7	11.6 ±3.5	49.8 ±6.3	-0.3 ±0.9	9.2 ±5.4	13.3 ±4.2
チタニアゾル	36.7 ±6.1	0.6 ±1.2	14.1 ±7.6	45.8 ±5.9	-0.4 ±0.7	16.2 ±5.8	9.7 ±2.2
ハイライト	34.1 ±4.2	-0.1 ±1.3	9.6 ±1.6	94.9 ±1.1	-1.4 ±0.2	14.4 ±3.4	5.7 ±6.7

表2 20%光触媒アパタイトとハイライトによるヘマチン取り込み歯のL*a*b*の変化

漂白剤	ホワイトニング前			ホワイトニング後			ΔE
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
20%光触媒 アパタイト	45.2 ±9.3	0.0 ±2.5	28.9 ±3.2	56.2 ±9.7	-1.0 ±2.3	29.3 ±4.0	11.4 ±3.5
ハイライト	46.2 ±10.0	-0.2 ±2.9	27.6 ±4.8	70.8 ±4.0	-2.9 ±0.7	15.9 ±3.2	27.7 ±11.7

(TiO₂ TKS-203, テイカ, 以下チタニアゾル), ハイライト[®](松風, 以下ハイライト)の4種類を漂白剤として用いた。

4) 脱 灰 液

HAp 0.15gを2M HClO₄ 1 mlと水 1 mlで溶解し, これに0.1M乳酸緩衝液を加えて500mlとした。乳酸ナトリウムでpH4.5に調整した。

5) 再石灰化液

再石灰化液の基本組成として, CMC 10g, 2M HClO₄ 22mlにHAp 3.01gを溶かし100mlとした溶液の10ml, 0.8MNaHCO₃溶液25ml, 1000ppm F 標準液 2 mlに生食水で1000mlに調製した。

6) ヘマチン・再石灰化液

ヘマチン(C₃₄H₃₃FeN₄O₅, MW633.5)は, 鉄(III)錯体で分子中に一個のFe³⁺が配位結合した化合物で黒色色素である。このヘマチンを0.8M NaHCO₃に溶解し, それを再石灰化液の調製時にヘマチンの鉄濃度で0.1~10ppmになるように調整した。

2. 実験方法

1) 色素着色モデルの作製とホワイトニング

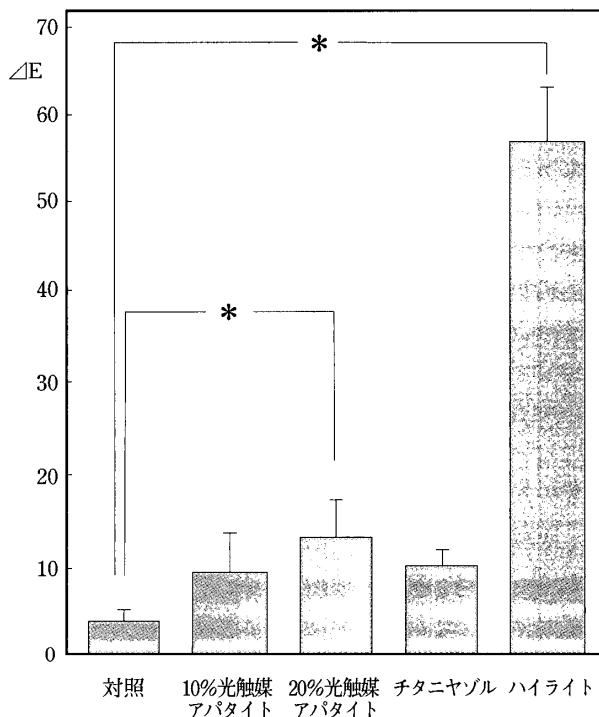


図3 各種漂白剤によるヘマチン取り込みHApディスクの漂白効果
p<0.05/one-way ANOVA (*: p<0.05/Scheffeの検定)

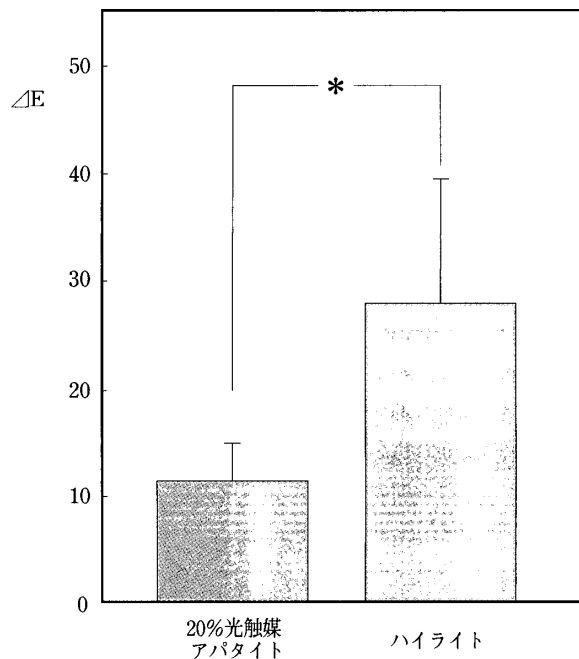


図4 20%光触媒アパタイトとハイライトによるヘマチン取り込み歯の漂白効果
*: p<0.05/t-test

中切歯から作成した実験歯を 5 ppmFeのヘマチン・再石灰化液に浸漬した。浸漬条件は37°Cで10日間とし, 2日間ごとに新鮮溶液と交換した。浸

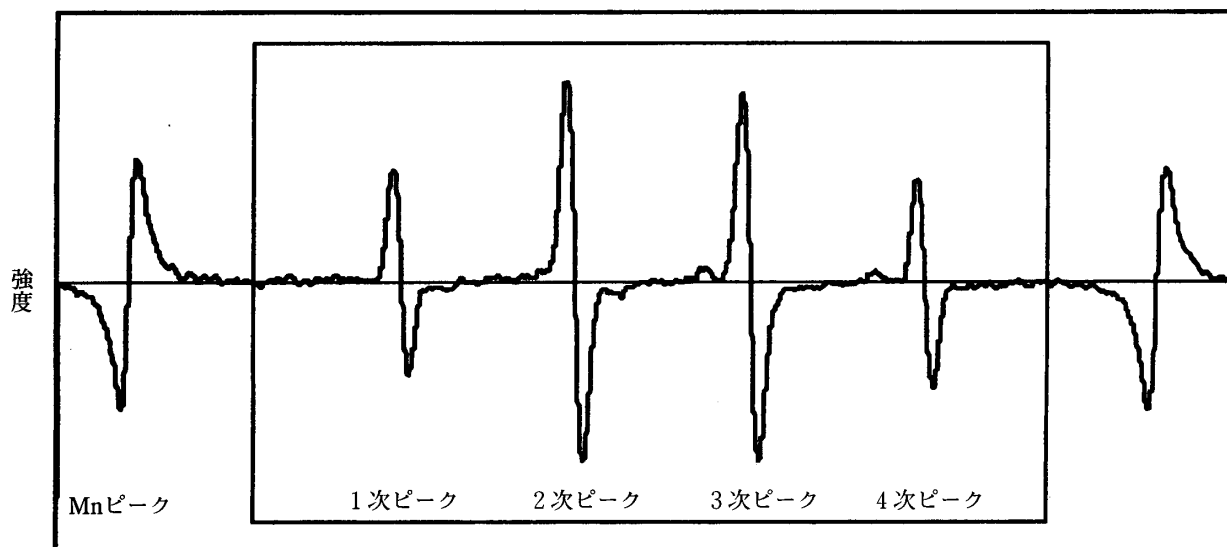


図5 ESRによる10%光触媒アパタイトのOHラジカルスペクトル (UV照射)
X-band ESR spectrometer (JEOL FR30) 337.1mT±5mT 4mW modulation width 0.1mT

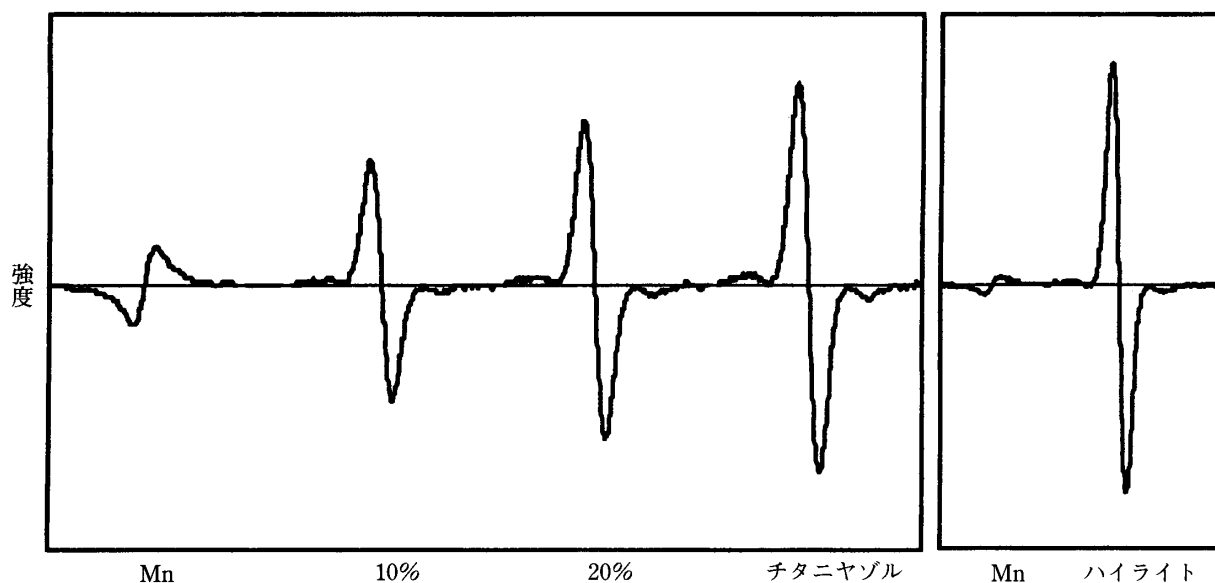


図6 ESRによるOHラジカルの2次ピークの強度比較 (UV: 60秒間照射)
X-band ESR spectrometer (JEOL FR30) 337.1mT±5mT 4mW modulation width 0.1mT

漬終了後、表面の余分なヘマチンをpH7.4の重曹水で除去、さらに生食水にて洗浄した。また、HApディスクでも同様の方法で、ヘマチン色素着色モデルを作成した。

この人工着色モデルを用いてホワイトニングの実験を行った。光触媒として、10%および20%スラリーの光触媒アパタイト、20%チタニヤゾルの各々を10 μ l塗布、UV照射器 (NUVA LITE[®],

CAULK) を用いて3分間照射しホワイトニング処置とした。一方、ハイライトは通法にしたがってホワイトニング処置を行った。

2) 後戻り現象

ハイライトでホワイトニング処置を行った着色モデルを、CIELAB表色計のシェードアイNCC[®] (松風)を用いて測色後、脱灰群と非脱灰群の2群に分け、脱灰群は脱灰液で37℃で20分間処理を

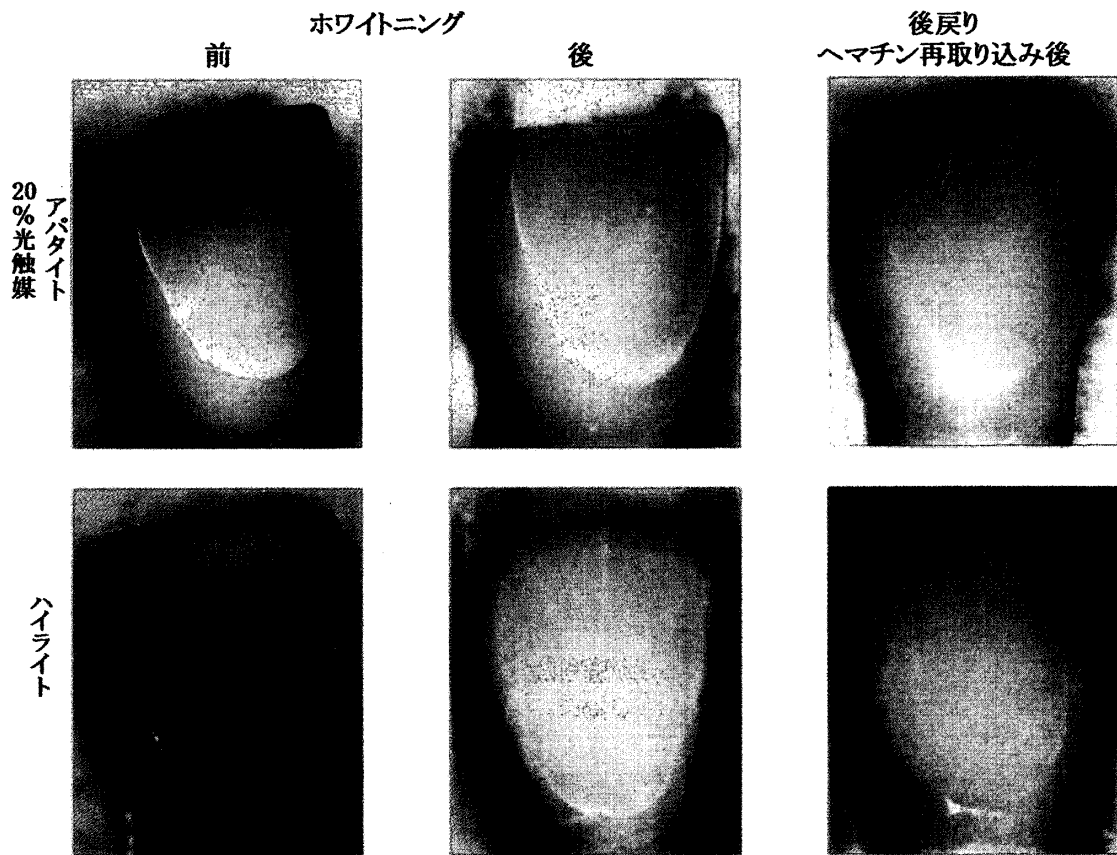


図2 20%光触媒アパタイトとハイライトの漂白効果及びヘマチンの再取り込み

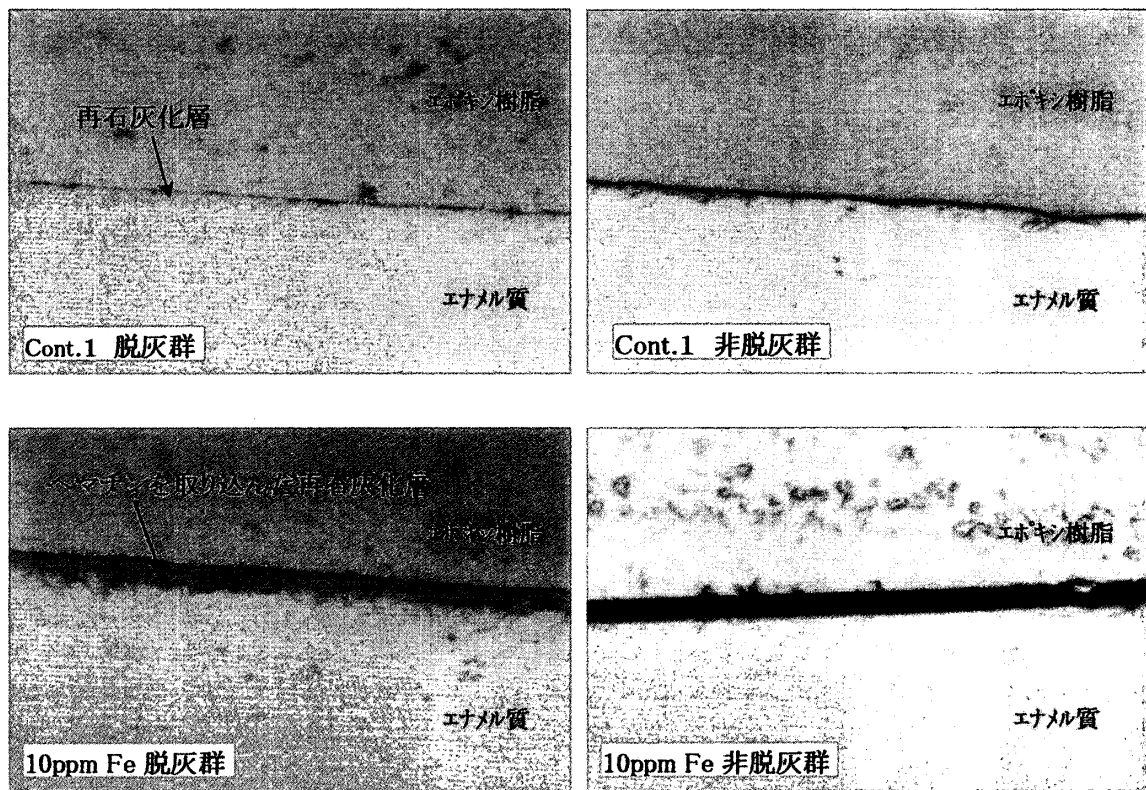
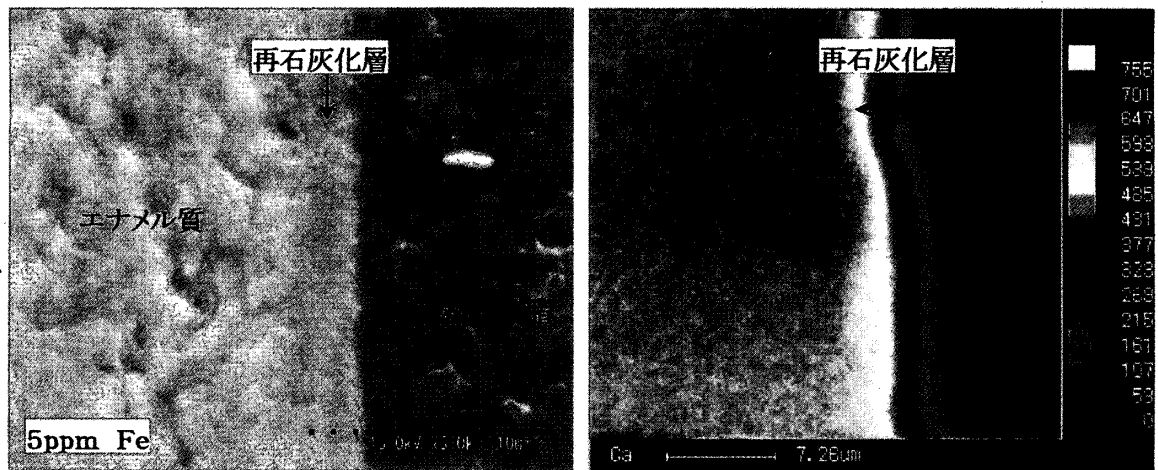
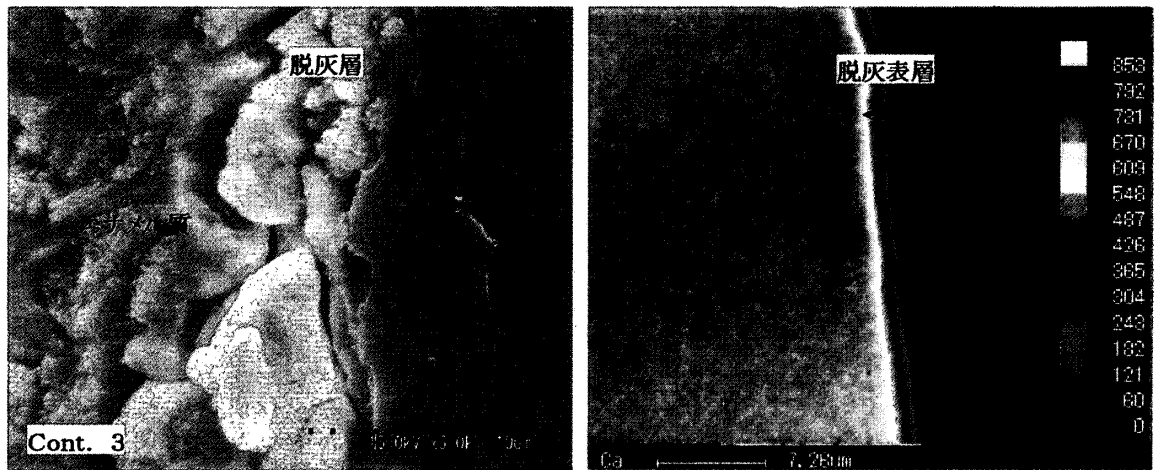


図7 非脱灰・脱灰エナメル質表層のヘマチン取り込み (光学顕微鏡)

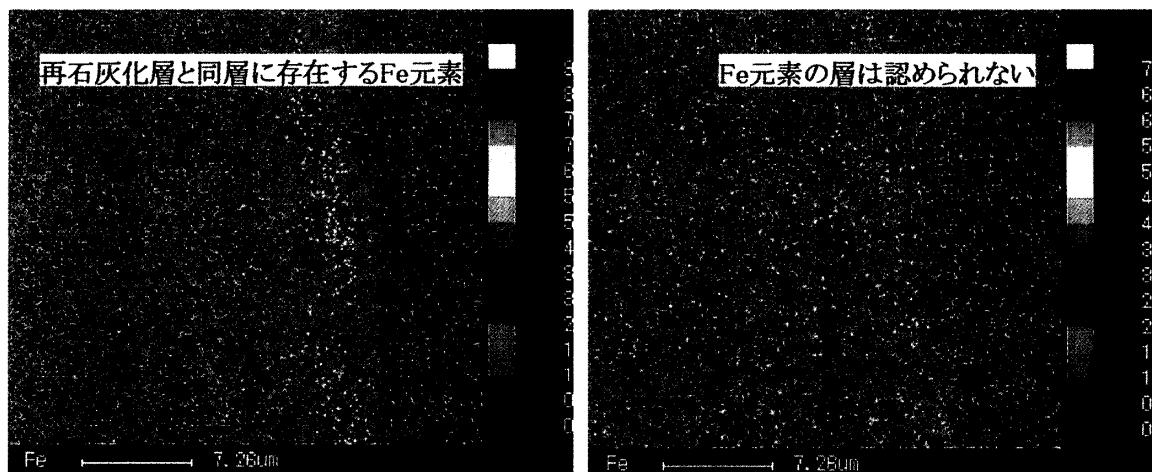


脱灰群(再石灰化あり)



脱灰群(再石灰化なし)

図8 エナメル質再石灰化層のCa元素のEPMA像 (マッピング)



脱灰群(再石灰化あり)

脱灰群(再石灰化なし)

図9 ヘマチン取り込みエナメル質の再石灰化層のFe元素のEPMA像 (マッピング)

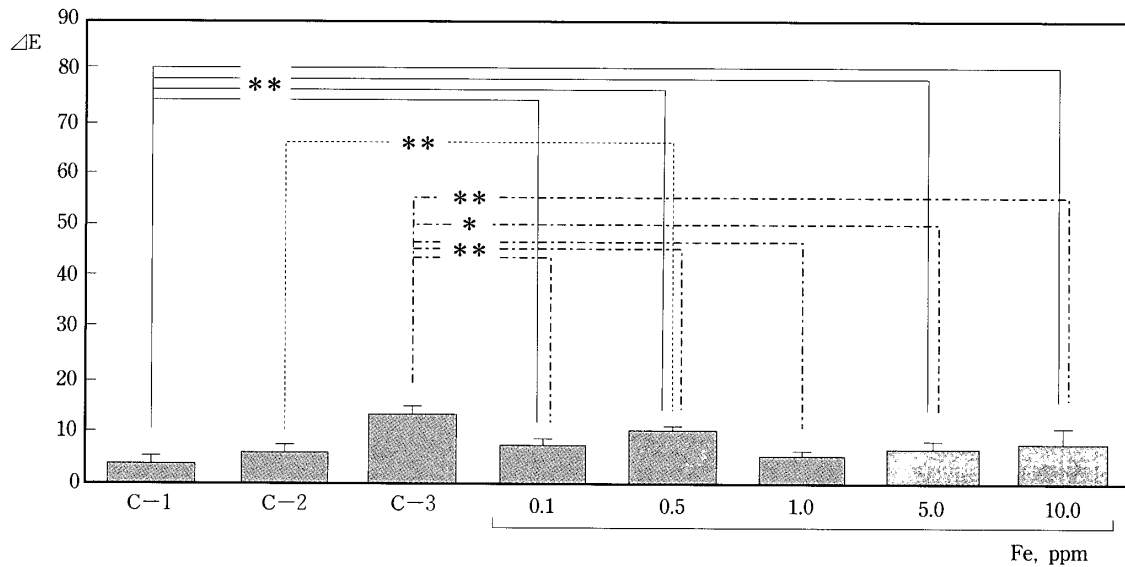


図10 各種ヘマチン (Fe) 濃度溶液への浸漬に伴う非脱灰歯の着色 (色差) 作用
 C-1：再石灰化液のみ, C-2：無機鉄(Ⅲ)再石灰化液, C-3：ヘマチンFe水溶液
 p<0.05/one-way ANOVA (*: p<0.05, **: p<0.01/Scheffeの検定)

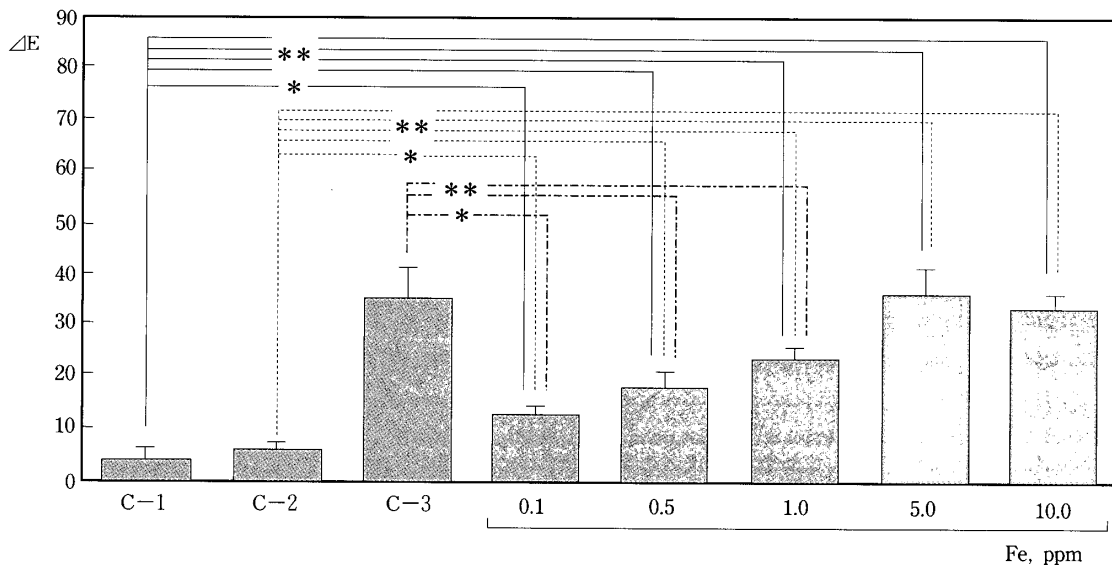


図11 各種ヘマチン (Fe) 濃度溶液への浸漬に伴う脱灰歯の着色 (色差) 作用
 C-1：再石灰化液のみ, C-2：無機鉄(Ⅲ)再石灰化液, C-3：ヘマチンFe水溶液
 p<0.05/one-way ANOVA (*: p<0.05, **: p<0.01/Scheffeの検定)

行った。次にそれぞれを対照群と実験群に分け、対照群は対照1として再石灰化液、対照2として1 ppmの無機鉄(Ⅲ)・再石灰化液、対照3として1 ppmFeヘマチンの生食水浸漬とした。実験群は0.1, 0.5, 1.0, 5.0および10ppmFeのヘマチン・再石灰化液に浸漬した。それぞれにホワイトニング後の着色モデルを入れ37°C10日間浸漬を行った。処理後、pH7.4の重曹水に37°Cで1時間浸漬、さら

に流水下で5分間洗浄した。乾燥後、測色計により測色した。また、歯とHApディスクの人工着色モデルを20%スラリーの光触媒アパタイトでホワイトニングを行い、それを5 ppmFeのヘマチン・再石灰化液で後戻り実験を行い、測色計により測色した。

3. 解 析

1) 形態 観 察

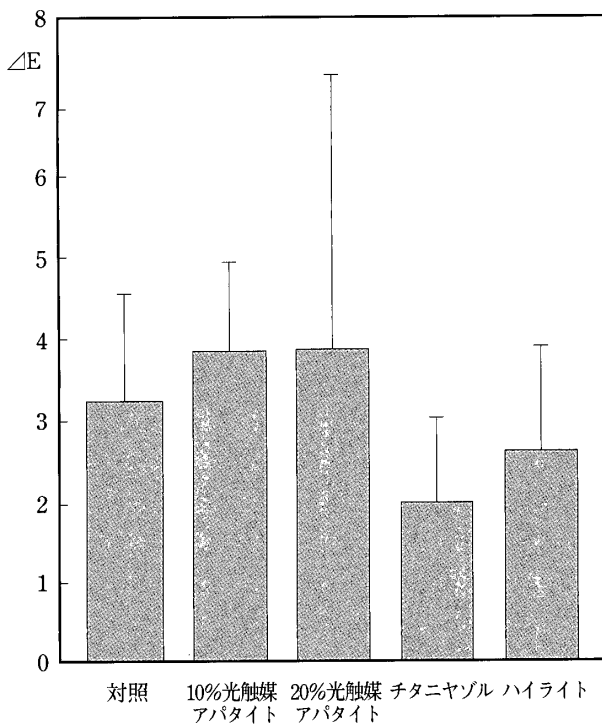


図12 ヘマチン・再石灰化液浸漬に伴うホワイトニングHApディスクの着色(色差)作用(非脱灰群)
 $p > 0.05$ /one-way ANOVA (NS/Scheffeの検定)

ホワイトニングと「後戻り」実験を行ったエナメル質片を樹脂包埋し、ミクロトーム(WET-ZLAR-1600, Leitz)にて $500\mu\text{m}$ の断面切片を作製し、光学顕微鏡(PM-20, OLYMPUS)とSEM(JSM-5410LV, JEOL)による形態観察を行った。

2) CaおよびFe元素分布の解析

解析方法は1)と同様の試料を用いて、エナメル質片の表層および表層下のCaおよびFe元素の分布をEPMA(EPMA-1500, SHIMADZU)によりマッピング法で解析した。

3) ラジカルの同定と計測

スラリーの光触媒アパタイト、チタニヤゾルおよびハイライト(35%過酸化水素)の各 $100\mu\text{l}$ をサンプル瓶に取り、リン酸緩衝液(pH7.4) $100\mu\text{l}$ およびDMPO(5.5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide)を $20\mu\text{l}$ 加え、攪拌下でUV照射器により60秒間照射を行う。照射後生成ラジカルをESR(JES-FR30 Free Radical Monitor, JEOL)によるspin-trapping法で測定した。

4) エナメル質結晶の解析

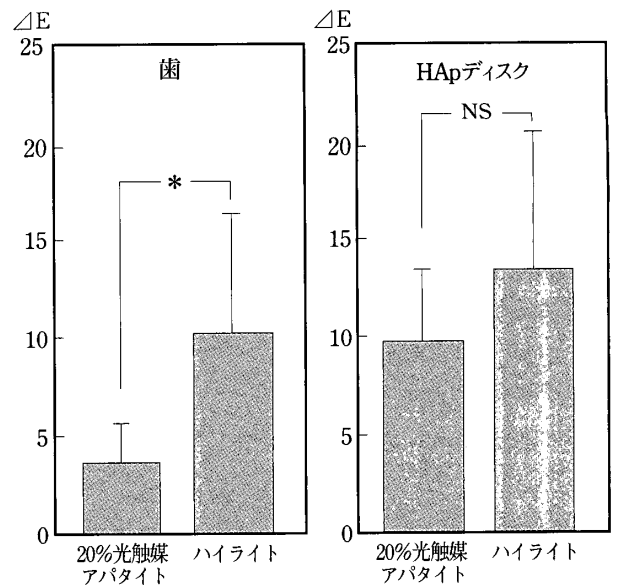


図13 ヘマチン・再石灰化液浸漬に伴うホワイトニング歯/HApディスクの着色(色差)作用(脱灰群)
 *: $p < 0.01$, NS: $p > 0.05$ /t-test

ヒト永久歯からエナメル質を分離し、 $44\mu\text{m}$ (325mesh)のエナメル質の粉末を調製した。このエナメル質粉末をハイライト(35%過酸化水素)により漂白し、X線回折(RINT2000, リガク)により結晶性への影響を解析した。

5) 色差の解析

色差計により L^* , a^* および b^* を測色して ΔE を求めた。 ΔE は $\Delta E = \{(L^* 1 - L^* 2)^2 + (a^* 1 - a^* 2)^2 + (b^* 1 - b^* 2)^2\}^{1/2}$ の式により求めた^{12,13)}。

6) 統計処理

本実験における各群の例数は、 $n=9$ とし、2群間の平均値差の検定はt-test, 3群以上の平均値差の検定はone-way ANOVAによる分散分析, その2群間の比較はScheffe's S-testによる多重比較を用いた。

結 果

1. ホワイトニング

1) 各漂白剤によるヘマチン取り込みアパタイトディスクおよび歯の漂白効果

HApディスクでは、ホワイトニング前に比較した後が、全ての漂白剤で L^* 値が増加し、 a^* もマイナスの方向性を示した(表1, 図2)。しかし、

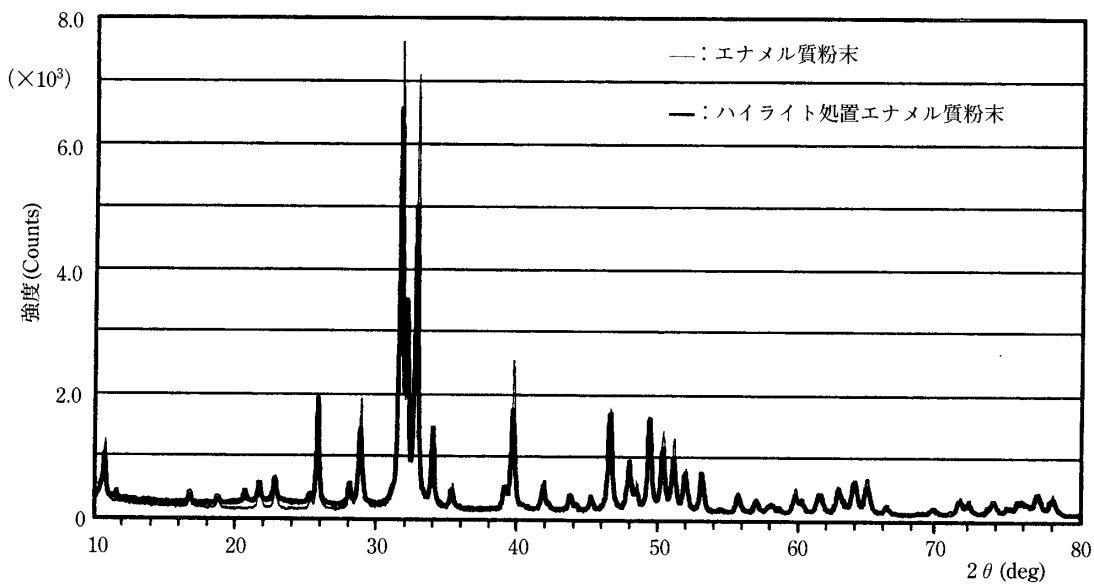


図14 ハイライトによる漂白エナメル粉末のX線回折チャート

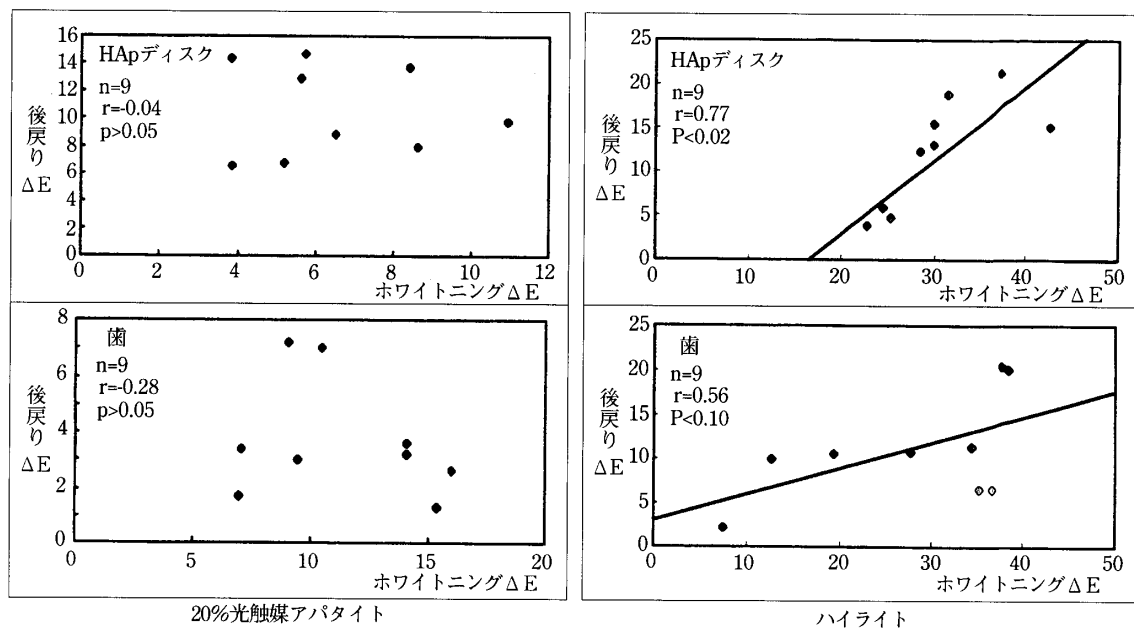


図15 歯およびHApディスクのホワイトニングと後戻りの相関関係

b^* は方向性の一致性がみられなかった。色差を光触媒系で比較すると、20%光触媒アパタイトが最も高く、次いでチタニヤゾルと10%光触媒アパタイトであった。しかし、ハイライトの色差は20%光触媒アパタイトの約4倍の値を示した(図3)。

2) ヘマチン取り込み歯における20%光触媒アパタイトおよびハイライトの漂白効果
 両漂白剤とも、 L^* にプラスの方向性、 a^* にマ

イナスの方向性がみられた(表2, 図4)。色差は、ハイライトが20%光触媒アパタイトに比較して、約2.4倍の値を示した。

3) 各漂白剤のラジカル生成および2次ピークの比較

全漂白剤から、UV照射によってラジカルの生成を確認し、いずれもOHラジカルであることを同定した(図5, 6)。OHラジカルの2次ピーク

の比較から、その強度はハイライトが最も強く、以下チタニヤゾル、20%光触媒アパタイト、10%光触媒アパタイトの順に弱くなる傾向が認められた。

2. 「後戻り」現象

1) ヘマチン取り込み歯における光顕像、SEM像ならびEPMA像による観察

再石灰化液浸漬下でのヘマチン取り込み歯のエナメル質断面を光顕像から観察した(図7)。非脱灰歯では、エナメル質表層に限局してヘマチンが付着するのに対し、脱灰歯では形成された5~7 μm の再石灰化層の全体に着色が観察された。

その再石灰化層をSEM像で確認し、その部位のCa元素濃度をEPMA像で解析したところ、再石灰化を裏付ける濃度分布が観察された(図8)。しかし、再石灰化液の浸漬を行わない脱灰歯からは、再石灰化層の形成とそれに伴うCa元素の分布層がみられなかった。

さらにEPMA像から、再石灰化層にFe元素の分布を認めた(図9)。一方、再石灰化層の形成しないエナメル質表層からはFe存在が認められなかった。

2) ホワイトニング後の非脱灰歯および脱灰歯におけるヘマチン再石灰化液濃度の違いによる着色成績

非脱灰歯では、ヘマチン濃度増加に伴う着色傾向がみられなかった(図10, 11)。しかし、脱灰歯では再石灰化液中のヘマチン濃度に依存して高い再着色が認められた。再着色とヘマチンの作用濃度の間に相関係数 $r=0.77$ が認められた。

3) ホワイトニング後の非脱灰条件下によるHApディスクの着色成績

各漂白剤でホワイトニングしたHApディスクを0.1ppmFeヘマチンで着色を行い、その前後を色差で比較した(図12)。非脱灰の着色程度は、ホワイトニングを行わない対照に近似し、かつ漂白剤間による統計学的な有意差は認められなかった。一方、脱灰群ではハイライトによるホワイトニング後で、歯およびHApディスクに再着色が認められた(図2, 図13)。なかでも、ホワイトニング後の歯では、20%光触媒アパタイトとハイライトによって再着色に有意差が認められた。

4) ハイライトによるホワイトニング後のエナメル質粉末のX線回折

最大ピークでは対照と比較して過酸化水素によりホワイトニングしたエナメル粉末の(211), (300)回折線の強度が低下した(図14)。

5) 20%光触媒アパタイトとハイライトの漂白効果と再着色の相関性

歯およびHApディスクで漂白効果(色差)と、その後の再着色(後戻り)の関連性について相関性を検索した(図15)。ハイライトでは漂白効果が大きいものの、その後の「後戻り」も大きく、両者間に正の相関性がみられた。一方、20%光触媒アパタイトでは、「後戻り」が小さく両者間に相関性が認められなかった。

考 察

1. ホワイトニングについて

ヘマチン取り込み歯およびHApディスクの漂白効果は、その前後の光顕像および色差から認められた(図2~4)。なかでも、20%光触媒アパタイトとハイライト¹⁴⁾に漂白効果の有効性が認められた。歯の漂白メカニズムとは、歯質(エナメル質)中に存在する有機性の着色物を酸化還元反応によって、中間生成物あるいは最終生成物として水と炭酸ガスに分解する一連の過程をいう¹⁵⁾。酸化還元反応は、酸素あるいは水素の授受や電子の授受によって成立する。酸化剤のある電子軌道に不対電子を保有しているものをフリーラジカル(以下ラジカル)といい、ラジカルは親電子性が強く化学的活性が高い。したがって、有機化合物が存在すると、特異的にその化合物の電子を奪ってしまう。その結果、電子を奪われた有機物は分解され、この一連の化学反応が漂白といわれている。ここで、ラジカルは有機物から電子を奪うので、有機物自身は酸化されたことになり、ラジカルを酸化剤という。もちろん、有機物はラジカルに電子を与えていることから、ラジカル自身は還元されたことになり、有機物は還元剤ということになる。

過酸化水素や過酸化尿素は酸化剤として、 $\cdot\text{OH}$ のヒドロキシラジカル(以下OHラジカル)を発生し漂白効果に寄与することが知られてい

る^{16,17)}。また、アナターゼ型の二酸化チタン (TiO_2) は、バンドギャップエネルギー (3.2eV) 以上を持つ近紫外光 (380nm以下) を吸収して価電子帯の電子が伝導帯に移動し、結果的に価電子帯に正孔が生ずる¹⁸⁾。 TiO_2 の正孔は、表面に吸着している水を酸化分解して、OHラジカルを生成することから、漂白に応用することができる¹⁹⁾。水から奪い取った電子は、 TiO_2 の正孔を中和するが、 TiO_2 自身は反応に直接参加していないので触媒として作用したことになる²⁰⁾。

本研究で用いた材料のうち、ハイライトは主剤の35%過酸化水素が酸化剤として漂白機能を有する。また、光触媒アパタイトおよびチタニヤゾルは、それらに含まれる TiO_2 が酸化剤機能を果たしている。チタニヤゾルは、サブミクロンサイズの TiO_2 を中性水溶液でゾル状にしたものである²¹⁾。光触媒アパタイトは新たに開発された光触媒で、 TiO_2 をアパタイト結晶にドーピングし、アパタイトの性質に光触媒の機能を組み込んだ漂白剤である²²⁾。アパタイトの特性である吸着能を利用して、歯質中の色素物質を特異的に吸着し、それをUV照射でドーピングした TiO_2 のOHラジカルに期待するものである。今回は平均粒度が $4.63\mu\text{m}$ の光触媒アパタイトをスラリー状に10%および20%に調製して用いた。

漂白効果をヘマチン取り込み歯およびHApディスクと比較すると、いずれも過酸化水素が主剤であるハイライトで高い効果が認められ、次に20%光触媒アパタイトであった(図3, 4)。ハイライトと20%光触媒アパタイトのOHラジカル強度を、Mnマーカのピークによる相対強度値で比較すると、ハイライトが最も強い発生を示していることで裏付けられる(図5, 6)。とくに、HApディスクで漂白剤の差が顕著に現れた。ハイライトの過酸化水素は、それ自体が強い酸化分解作用を持つ物質であり、またHApディスクへの浸透性を考えると液体であることが効果に大きく寄与していると考えられた。多孔性のHApディスクでは、過酸化水素の溶液が深達効果を高め、一方ミクロンおよびサブミクロンサイズの光触媒アパタイトやチタニヤゾルで深達度に差異が

みられた。光触媒アパタイトとチタニヤゾルでは、光触媒の粒度および単位量当たりのOHラジカル強度のいずれもチタニヤゾルが大にもかかわらず、漂白効果では20%光触媒アパタイトが優位の傾向を示した。これは、光触媒アパタイトの保持剤であるアパタイトとHApディスクの高い親和性により、発生したOHラジカルが漂白に対し効果的に寄与することによって考えられる。ヘマチン取り込み歯の漂白効果は、20%光触媒アパタイトでHApディスクに近似するが、ハイライトで急激に減少した。それは、エナメル質への漂白剤の浸透性が、HApディスクのそれよりも抑制されたことが原因と考えられた。ハイライトは高い漂白効果を示しており、エナメル質を通過し象牙質まで漂白効果があると報告されている²³⁾ ことから、深部に存在する色素物質および内因性色素の着色物に効果があることが考えられた。

2. 「後戻り」現象について

「後戻り」現象の仮説設定として、ホワイトニング後に外因性色素が再石灰化の過程でエナメル質に取り込まれることにより起こるとし、その仮説を検証する実験を実施した。ヘマチンを外来性色素として本実験に供試した。その理由として、ヘマチンは*Porphyromonas gingivalis*によって産生される黒色色素で、本歯の口腔内常在でヘマチンが唾液中に存在し得る^{24,25)}。また、黒色色素であることから、着色の判別が容易である。さらには、ヘマチンは分子中に鉄元素を1個配位し、その金属元素が追跡の標的として用いやすいことなどが挙げられる。

ホワイトニング後の歯およびHApディスクを非脱灰群と脱灰群に分けて、ヘマチン・再石灰化液に浸漬した場合、色素取り込みを示す色差に大きな差が確認された(図7, 10, 11)。非脱灰群では、ヘマチンの取り込みが、エナメル質の表層に限局されることが観察され、その取り込みもヘマチン濃度に依存しないことが認められた(図7, 10)。しかし、脱灰群では形成した再石灰化層の全層に着色が観察され、同層からヘマチン由来と考えられるFe元素の存在が確認された(図7~9)。また、ヘマチンの取り込みは、再石灰化液のヘマチン濃度に強く依存した(図11)。

脱灰によって表層のエナメル質が粗造になり表面積が大きくなることで、その部位にヘマチン分子が容易に吸着する。また、ヘマチン分子は極性により陽電荷を保有することから、負に荷電しているエナメル質と静電的に引き合うことで吸着を可能にする。また、平行して再石灰化も進行することで、色素が取り込まれていくと考えられる。取り込まれた色素は、再び脱灰を受けることで溶出することもある。しかし、唾液中にその色素が存在すれば、脱灰と再石灰化のサイクルの過程で再び取り込みが起こる。エナメル質のアパタイトの吸着特性を考慮に入れば、取り込みの繰り返しによって色素の濃縮が考えられる。

HApディスクを各漂白剤によりホワイトニング後、非脱灰でヘマチン・再石灰化液による取り込みを行った。その結果、各漂白剤は対照と比較しても有意差はみられなかった(図12)。この非脱灰群の結果は、漂白剤の特性とかその漂白効果が後戻りの二次的要因であることを示唆していた。一方、脱灰したホワイトニング歯あるいはHApディスクで、ヘマチンの取り込みをみると「後戻り」現象が認められた(図13)。さらに、歯では漂白剤の20%光触媒アパタイトとハイライトに有意差がみられた。このことから、「後戻り」現象に寄与する一次的要因として、ホワイトニング後に起こる脱灰・再石灰化のサイクルが強く示唆された。

後戻りが大きいハイライトについて、粉末状のエナメル質を通常法でホワイトニングを行い、その前後の結晶性を解析した(図14)。ホワイトニングによって、メインピークのX線回折強度の差異から、エナメル質結晶特有の配向性の低下がみられた。これは、エナメル質のマトリックスである有機質が、過酸化水素によって分解されることから起こると考えられる。この反応が、色素の取り込みをよりエナメル質の深部にまで移動させ、「後戻り」を大きくしていると考えられる。

20%光触媒アパタイトとハイライトのホワイトニング後の歯およびHApディスクを脱灰後「後戻り」させ、その漂白効果と後戻りの関係の相関性をみた(図15)。ハイライトは、漂白効果と「後戻り」に有意な相関がみられ、20%光触媒アパタイトではその相関関係が認められなかった。20%

光触媒アパタイトの無相関は、ハイライトに比べて漂白効果の低さが一つの原因として考えられる。しかし、漂白剤の作用が着色色素のみを分解し、歯質組成への影響がなければ、漂白効果と「後戻り」の関連性が低くなり、「後戻り」現象の発生を予防できることが考えられた。

まとめ

新たな光触媒アパタイト、酸化チタンを懸濁したチタニヤゾルおよびハイライトのそれぞれを漂白剤として、人工的にヘマチンで着色した歯およびHApディスクを用いて漂白効果を解析・評価した。また、ホワイトニング処置によって、よく起こり得る「後戻り」現象のメカニズムを口腔内での脱灰と再石灰化の過程で生ずると仮説設定を行い、その検証を分析の実験法により考察した。これらホワイトニングおよび「後戻り」に関する解析から、以下の所見が得られた。

1. ヘマチン取り込みHApディスクのホワイトニングは、ハイライトが最も高い漂白効果を示した。
2. ヘマチン取り込み歯のホワイトニングにおいて、20%光触媒アパタイトはハイライトに対し、約41.2%の漂白効果を示した。
3. 各漂白剤からOHラジカルの発生を認めた。その強度はハイライトが最も強く、次いでチタニヤゾル、20%光触媒アパタイト、10%光触媒アパタイトの順であった。
4. ホワイトニング後、非脱灰歯と脱灰歯のヘマチン・再石灰化液浸漬によって、ヘマチンの取り込みに明瞭な違いが認められた。非脱灰歯では、ヘマチンの着色がエナメル質表層に局在し、かつその取り込み量(ΔE)はヘマチンの作用濃度にほとんど影響されなかった。一方、脱灰歯では、エナメル質表層の約5~7 μm に再石灰化層を形成し、その全層からヘマチン由来の鉄元素が検出され、同層への色素取り込みが認められた。さらに、色素取り込み量(ΔE)はヘマチンの作用濃度に強く影響された。その色素取り込み量(ΔE)とヘマチンの作用濃度の間に相関係数 $r=0.77$ ($p<0.001$)が認められた。
5. 漂白効果(ΔE)と「後戻り」現象(ΔE)の

関連性を20%光触媒アパタイトとハイライトの漂白剤と比較した。20%光触媒アパタイトでは、脱灰HApディスクおよび脱灰菌ともに無相関を示した。一方、ハイライトでは、脱灰HApディスクが相関係数 $r=0.77$ ($p<0.02$)で正の相関が認められた。また、脱灰菌では相関係数 $r=0.56$ ($p<0.10$)が得られた。ハイライトでは漂白効果が高いほど、その後の口腔衛生状態によっては「後戻り」現象が強く起きやすいことが示唆された。

謝 辞

稿を終えるにあたり、本研究に対し終始ご懇篤なるご指導とご校閲を賜った口腔衛生学講座主任宮澤忠蔵教授に謹んで感謝の意を表します。また、本研究の遂行にあたり貴重なご助言とご援助を頂いた本学化学研究室秋山哲夫講師ならびに太平化学産業KK研究開発部植田正彦氏、ラジカル測定で学術的なご助言を頂いた山形大学工学部尾形健明教授、漂白材料の解析で技術指導を頂いた福島県ハイテクプラザ主任研究員伊藤嘉亮氏、藤井正沸氏に心から謝意を表します。併せて、ご協力下さいました口腔衛生学講座の各位に感謝いたします。

なお本論文の要旨は、第33回奥羽大学歯学会(平成14年6月15日 郡山)、第51回日本口腔衛生学会総会(平成14年9月14日 大阪)において発表した。

文 献

- 寺田林太郎, 小原賢一, 熊谷 浩, 久保田 稔: 松風ハイライトの漂白に及ぼす光強度の影響. 日歯保存誌 **44**; 746-749 2001.
- 岩崎嘉代, 高 承志, 張 春鳳, 片山伊九右衛門ほか: 漂白による歯の白さについて. 歯科の色彩 **7**; 10-13 2001.
- 川野 舞, 會田英紀, 金子 潤, 山岸一枝ほか: FAP Whitening法を応用した生活歯漂白後のエナメル質耐酸性. 歯科審美 **14**; 41-46 2002.
- Norman, C. B.: A scanning electron microscopy study of the effect of bleaching agents on enamel: A preliminary report. J Prosthet Dent **67**; 852-855 1992.
- 東光照夫, 矢尾板恵美, 齋藤佳子, 金 良子ほか: Nite White Excel™を用いた有髄変色歯漂白法の臨床成績. 日歯保存誌 **41**; 985-1008 1998.
- 東 高士, 隅田孝雄, 大槻昌幸, 田上順次: 2種のホワイトニング材による歯質の硬さ変化に関する研究. 歯科審美 **14**; 31-34 2001.
- Charles, Q. L., Charles, M. C., Fred, Z. and Nelson, H.: Effect of bleaching on microhardness, morphology, and color of enamel. GENERAL DENTISTRY ; 158-160 MARCH-APRIL 1995.
- 高木 亨: 4章 エナメル質と漂白のメカニズム 漂白. デンタルダイヤモンド臨時増刊号(久光 久ほか編); 68-73 デンタルダイヤモンド社 東京 2000.
- 泉 利雄, 藤原和子, 生田貴也, 松浦洋志ほか: 鉄製剤による歯牙着色の着色および除去に関する基礎的研究. 日歯保存誌 **43**; 608-612 2000.
- 飯島洋一, 高木興氏: 再石灰化エナメル質へのフッ素取り込み量におよぼす再石灰化液の組成成分の効果. 口腔衛生会誌 **43**; 70-77 1993.
- 飯島洋一, 川崎浩二, 高木興氏: 再石灰化エナメル質の化学的安定性. 口腔衛生会誌 **39**; 205-210 1989.
- 千々岩英彰: 第2章 色の表し方. 色彩学概説; 51-82 東京大学出版会 東京 2001.
- 遠藤昌敏, 横田文彦, 水口仁志: 色彩化学計測法. 分析 **325**; 9-16 2002.
- 山口龍司, 新海航一, 海老原 隆, 田中紀裕ほか: 松風ハイライトによる生活歯漂白法の色彩学的分析. 日歯保存誌 **45**; 39-44 2002.
- Howard, F.: 2 漂白の化学. 歯科漂白のすべて(坂本洋介監訳); 25-34 クインテッセンス社 東京 1998.
- 田中みどり, 太田智子, 塩沢 督, 辻本恭久ほか: 過酸化水素に紫外線照射することにより発生するヒドロラジカル. 日歯保存誌 **44**; 537-541 2001.
- 川本幸司, 辻本恭久, 飯田浩雅, 木村 大ほか: 過酸化水素水に光あるいはレーザー照射した際に発生するヒドロキシラジカルの発生量. 歯科の色彩 **8**; 31-35 2002.
- 藤嶋 昭, 橋本和仁, 渡部俊也: 第5章 酸化チタン光触媒反応のしくみ. 光触媒のしくみ; 108-137 日本実業出版社 東京 2002.
- 野浪 亨, 石橋浩造, 石橋卓郎, 近藤 治ほか: 二酸化チタン光触媒によるホワイトニング 第1報 漂白処理による抜去歯の色調変化とエナメル質表面に対する影響. 日歯保存誌 **44**; 37-43 2001.
- 野浪 亨: 第6章 二酸化チタン光触媒による歯の漂白. 光触媒とアパタイト; 124-157 日刊工業新聞社 東京 2002.
- 青江輝雄: 酸化チタニヤゾル「TKSシリーズ」, 光触媒コーティング「TKCシリーズ」. 工業材料 **47**; 28-31 1999.
- Wakamura, M., Hashimoto, K. and Watanabe, T.: Surface structure and photocatalysis of calcium hydroxyapatite modified with titanium-ions: Phosphorus Research Bulletin **10**; 323-328 1999.
- 東光照夫, 星野睦代, 久光 久: 漂白剤による象牙質の明度変化. 日歯保存誌 **45**(春季特別

- 号) ; 135 2002.
- 24) 藤村節夫 : *Porhromonas gingivalis* を主とした歯周病原菌の鉄獲得機構. 日本細菌学雑誌 **56** ; 584-594 2001.
- 25) Shah, H. N. and Collins, M. D. : Proposal for reclassification of *Bacteroides as accharolyticus*, *Bacteroides gingivalis*, and *Bacteroides endodontalis* in a new genus, *Prophyromonas*. Int J Syst Bac-

teriol **38** ; 128-131 1998.

著者への連絡先 : 相馬親良, (〒963-8611) 郡山市富田町字三角堂31-1 奥羽大学歯学部口腔衛生学講座

Reprint requests : Chikara SOMA, Department of Preventive Dentistry, Ohi University School of Dentistry

31-1 Misumido, Tomita, Koriyama, 963-8611, Japan