

サブミクロンTCPの小窩裂溝填塞材としての 応用に関する基礎的研究

長岡正博

A Basic Study on the Application of Submicron TCP as a Pit and Fissure Sealant

Masahiro NAGAOKA

The current fissure sealant is not efficient with respect to its attainability and seal ability for deep pits and fissures. Therefore, the author synthesized submicron α -tertiary calcium phosphate (TCP) using the aqueous mechanochemical method.

The author analyzed the application of the synthesized α -TCP as a packing material for the pit and fissure utilizing a pit and fissure model. The α -TCP was selected for investigation due to its qualities of affinity for the fissure, seal ability and reaction to hydration.

Submicron α -TCP was synthesized utilizing the following method ; First, β -TCP was synthesized from a mixed slurry using an aqueous mechanochemical method. Then the β -TCP was dried at 80°C, and the β -TCP was calcinated at 1200°C to become α -TCP. Ethanol was added to the α -TCP and then it was milled to make submicron α -TCP. The mesh distribution was measured by the dynamic light scattering method.

The pit and fissure model was prepared by the following technique : A prototype of a pit and fissure was prepared by obtaining a resin impression of a pit and fissure. The impression was used for the preparation of a wax replicative model. The model was then burred after it had been solidified and hardened. The model was completed after it had been sintered.

The process of packing the α -TCP into the model was performed as follows : A sample of α -TCP was applied to the opening of the model pit and fissure. Then the α -TCP was guided into the fissure using vibration from an ultrasound scaler and compressed distilled water was briefly applied to opening of the fissure model. The pressurized distilled water was quickly terminated and water was absorbed. The temperature was kept at 36.5°C for a measured amount of time. The condition of the α -TCP at the fissure model was observed with light microscopy, scanning electron microscopy (SEM), X-ray powder diffraction and micro X-ray diffraction.

The mesh distribution for the α -TCP that was measured by the dynamic light

scattering method confirmed that 99% of the α -TCP was submicron particles under 532nm.

Transposition of α -TCP to Hydroxyapatite (HAp) due to the reaction of hydration was observed in vitro. After 12 hours the composition ratio of HAp exceeded the ratio of α -TCP and 72 hours later 100% of the α -TCP had been replaced by HAp. The combination of ultrasound vibration and distilled water compression was effective to pack the α -TCP densely into the model of the pit and fissure that had an opening of 100 μ m.

In this study α -TCP was transposed to HAp in 72 hours. However, increased crystallization was seen at the periphery of the fissure and lower crystallization was observed at the center of the fissure.

Key words : submicron TCP, pit and fissure sealant, pit and fissure model

緒 言

小窩裂溝填塞法のう蝕予防機序¹⁾は、小窩裂溝を填塞材により封鎖してしまうことによりう蝕原因菌の侵入および酸による侵襲を防ぎ脱灰の機会を絶つことにある²⁻⁷⁾。小窩裂溝がう蝕の好発部位である理由は、その特異な形態によるもので、歯ブラシの毛先さえも進入不可能な狭小な空間を呈しているからである⁸⁻¹¹⁾。小窩裂溝填塞法の適応対象は健全歯であり、乳歯・永久歯ともに石灰化度が低くう蝕に罹患し易い萌出直後に行うのが最も効果的である^{7,12-14)}。

現在、填塞材にはレジン等の歯科用有機材料が用いられているが、小窩裂溝深部への到達性および開口部封鎖性において十分な効果が得られているとは言い難く^{7,11,15-23)}、それらは少なからずとも有機材料の性質に起因するものである。深部到達性の面においては有機材料の粘度がわざわざいし、小窩裂溝の入り口つまり開口部付近のみに留まっている。以上が現在の小窩裂溝填塞法の問題点であると考えられる。

今回、現填塞材である有機材料が有しているこれらの欠点を改善すべく新たな填塞材の可能性を検討した。新たな填塞材として提案する材料がサブミクロン第三リン酸カルシウム(以下TCPと略す)である。TCPは、歯質を構成している無機質の結晶体ハイドロキシアパタイト(以下HApと略す)の前駆物質であり、エナメル質が脱灰されたときに生成されるウィットロカイトと呼ばれるタ

イプも存在する。TCPを填塞材料として応用する場合に考え得る利点としては、小窩裂溝壁すなわち歯質(HAp)との親和性である。これはTCPがHApの前駆物質であることに由来する。さらにTCPは、水分の存在下において水和反応および加水分解反応によって比較的速やかにHApへ転移する現象が確認されている²⁴⁻²⁶⁾。この現象は、TCPを水分との共存下で填塞できたならば、その後小窩裂溝内部でHApに転移する過程で歯質(HAp)との一体化を起こす可能性を示唆している。なお、今回実験に用いるTCPは、小窩裂溝の狭小な構造を想定し可及的に粒度の細かいものを用いた。また、小窩裂溝の内部形態において名称が付けられているものは現在4種類^{8,9)}あるが、その中でも特に微細かつ特異な形態を呈しているのが、コルベン型の裂溝(以下IK型と略す)および充実型の裂溝(以下I型と略す)である。填塞実験に際し、この2型を模した小窩裂溝モデルを作製し使用した。

材料および方法

1. サブミクロン α -TCP合成

α -TCPは湿式メカノケミカル法²⁷⁾を応用し合成したものを使用した。合成法は以下のとおりである²⁸⁾。まず、200mlの蒸留水に第二リン酸カルシウム二水和物と炭酸カルシウムをモル比が2:1となるよう加え原料(固形物重量百分率は10%および30%)を調製した。次にこの原料および500gのジルコニアボール(粒径10mm)をポリエチ

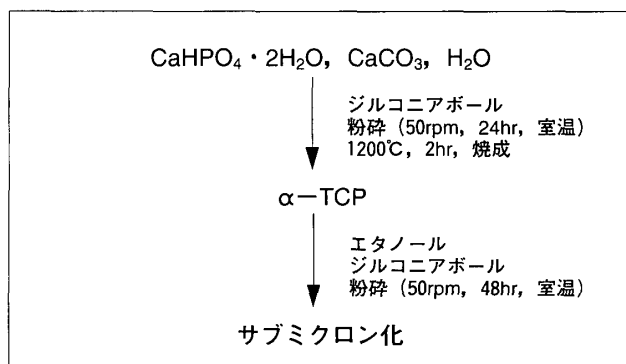


図1 サブミクロン α -TCPの合成法

湿式メカノケミカル法を使い β -TCPを合成し、1200°Cで焼成し α 化。この α -TCPをジルコニアボールによりサブミクロン化する合成手順を示した。

レン製円筒容器(内径85mm, 高さ90mm)に入れ、ポットミル回転台で24時間回転(50rpm)させ粉碎しスラリーとした。スラリーを1200°Cで焼成し、得られた粉末から10gを100mlのエタノールと共に前述同様の方法で48時間粉碎した。これを80°Cで乾燥することにより、 α -TCP粉末を得た。合成法の概略を図1に示す。

合成した α -TCP粉末の解析は、結晶相を粉末X線回折法、粒径および粒度分布を動的光散乱法にて行った。

2. 小窩裂溝モデルの成型法

充填実験に際し、小窩裂溝モデルを作製した。小窩裂溝の内部形態は現在4種類に分類されているが^{8,9)}、今回作製したのは、その中でも特に従来の小窩裂溝充填塞材では十分な効果が得られ難いとされるIK型とI型とした²²⁾。次にその作製法を示す。

1) IK型小窩裂溝モデル：材料にHApとTCPを用い二種類の材質による小窩裂溝モデルを作製した。

(1) ワックスによる複模型の製作：小窩裂溝モデルを作製するにあたって、最初にワックスによる複模型を作製した。まずアルミ板をプレスして凹型を作り、そこに即時重合型レジン注入し圧接硬化させた。そのレジン型をガラス板上に植立後、シリコン印象材にて印象採得しシリコン型を作製した。最後に、シリコン型に溶融したパラフィンワックスを注入し、ワックス複模型を

完成させた。

(2) HApによる小窩裂溝モデルの製作：ワックス複模型をガラス板上に植立し、石膏製円筒枠(内径10mm, 外径30mm, 高さ5mm)にて周囲を囲み、アパタイトスラリー(HAp:70%, 水:30%, 界面活性剤:0.5%)を流し込んだ。次に、余剰な水を石膏枠に吸収させた後、乾燥機中にて係留し(100°C, 30分)、流蟻および乾燥・硬化させた。その硬化体を昇温(1250°C/3時間)→係留(1時間)→降温(800°C/2時間)→係留(4時間)→炉内放冷(約10時間)の条件で焼結し、HApモデルを完成させた。

(3) TCPによる小窩裂溝モデルの製作：ワックス複模型をガラス板上に植立し、ガラスリング(内径10mm)にて周囲を囲み、粉末(α -TCP:90%, HAp:9.8%, 酸化クロム:0.2%)とCMC-Na(1.5%)水溶液を粉液比(g/g)2.5で練和したものを流し込んだ。湿度100%, 37°Cで24時間保持し硬化させた後、リングを外し、昇温(1300°C/2時間)→係留(1時間)→冷却(5時間)の条件で焼結した。仕上げに耐水研磨紙により表面を一層研磨し、TCPモデルを完成させた。

なお、IK型小窩裂溝モデルはHApタイプおよびTCPタイプ共に、深さ2.0mmで狭窄部の幅が100 μ m¹¹⁾のものと200 μ m¹⁰⁾のもの2種類を作製した。

2) I型小窩裂溝モデル：X線回折試料用キャピラリー(直径100 μ mのガラス管)がI型小窩裂溝の解剖学的形態およびサイズに近似していると判断し、これを応用した。

3. α -TCPのHAp転移反応の解析

α -TCP粉末300mgと蒸留水500 μ lを入れたポリエチレン製遠心管を複数本用意し、36.5°Cの孵卵器中で保持した。6時間経過毎に遠心管を数本取り出し、上澄み液を捨て、凝結した粉末を乳鉢に移し、脱水のための無水アルコールを加え粉碎した。粉碎後、アルコールを加え全量を40mlとし、15分間の遠心分離(3000rpm)を行った。この脱水操作は水分を完全に除去するため、3回繰り返し行った。速やかに乾燥後、粉末X線回折法により結晶相の解析を行った。なお、粉末X線回折法の測定条件はCuK α 線、管電圧=40kV、管電

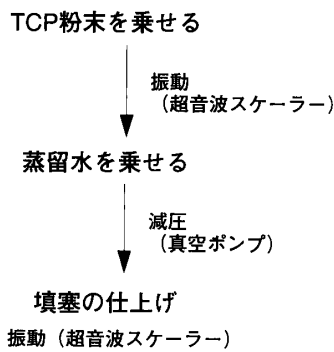


図2 填塞法

実験に用いたサブミクロン α -TCPの小窩裂溝モデルに対する填塞手順を示した。超音波スケーラーを用いて粉末の填入を行い、真空ポンプを用いて蒸留水を注入する填塞方法を用いた。

流=20mA, サンプリグ角度=0.01°, サンプリグスピード=1.0°/minとした。

以上の作業を、 α -TCPのメインピークが消失するまで、すなわち α -TCPが完全にHAp転移するまでの間、6時間経過毎に行った。X線回折チャートの解析は、原料である α -TCPのメインピーク： $2\theta=30.7^\circ$ および生成物としてのHApのメインピーク： $2\theta=31.7^\circ$ の前後 0.20° の積分強度を測定し比較検討した。

4. 填塞法の確立

小窩裂溝モデルへの填塞はIK型・I型共に、術式として α -TCP粉末を入れる操作と水を入れる操作の2段階に分けて行った。つまり、最初に α -TCP粉末を填塞し、その後HAp転移に必要な水分を注入する方法を試みた。填塞法の概略を図2に示す。以下は特にIK型小窩裂溝モデルに対する填塞術の流れを示す。

1) α -TCP粉末の填塞：最初に α -TCP粉末をモデル開口部に乗せ、超音波スケーラーにて凝集している粉末を分散させた。次に同じく超音波スケーラーを用いて今度はモデル自体を振動させ α -TCP粉末を裂溝内に導いた。

2) 蒸留水の注入： α -TCP粉末の填塞完了後、モデル開口部に蒸留水(100 μ l)を乗せ、内部の余分な空気を除去すべく真空ポンプにて減圧した。その後、圧を開放することによりモデル内部に蒸

留水を注入した。

3) 填塞後の仕上げ： α -TCP粉末の填塞および蒸留水の注入が完了後、仕上げに超音波スケーラーにてモデル自体を2~3秒間振動させ減圧時に生じたモデル内部の粉体分布ムラを改善した。

4) 填塞物の熟成：以上の操作終了後、モデルを孵卵器(36.5°C)にて保持し、填塞材(α -TCP・蒸留水)の水和・加水分解反応を促進させた。なお、填塞物の経時的变化を解析するため、24時間毎に数個のモデルを孵卵器中から取り出し解析に用いた。

5. HAp転移の解析

1) 解析用サンプルの作製

(1) IK型小窩裂溝モデル：孵卵器にて保持したIK型小窩裂溝モデルは、直ちにダイヤモンドディスクにて切片(厚さ1.0~1.5mm)とした。切片は流水にて洗浄後、アセトンに浸漬・脱水することにより速やかに水和・加水分解反応を停止させた。その後、真空ポンプによる減圧法で切片中のアセトンを完全に蒸散させた。切片は耐水研磨紙で研磨し解析に用いた。

(2) I型小窩裂溝モデル：孵卵器にて保持したI型小窩裂溝モデルは、直ちにダイヤモンドディスクにて填塞物とガラスを分離した。填塞物はIK型モデル同様アセトンにて水和・加水分解反応を停止させ、解析に用いた。

2) 解析および観察：各モデル共、填塞完了後孵卵器内に保持してから24・48・72時間経過時において解析および観察を行った。すなわち、填塞物の結晶相を微小部X線回折法により解析し、モデルと填塞物の境界部を光学顕微鏡および電子顕微鏡にて観察した。

結 果

1. サブミクロン α -TCP評価

合成した粉末はX線回折法により α -TCPであると確認した(図3)。これを微小な粒径とするため、さらに48時間の粉碎を行った。動的光散乱法を用いて粉末の粒径を計測したところ、99%が532nm未満であり、サブミクロンの α -TCP粒子であることが確認された。粒度分布測定結果を図4に示す。

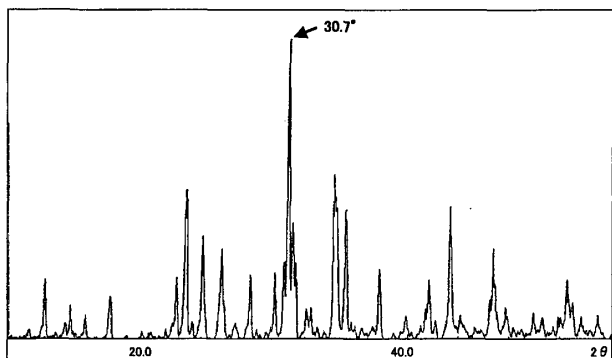


図3 合成した α -TCPのX線回折チャート
粉末X線回折を行ったところ、30.7°に鋭いメインピークを持つ結晶性の高い α -TCPであることを確認した。

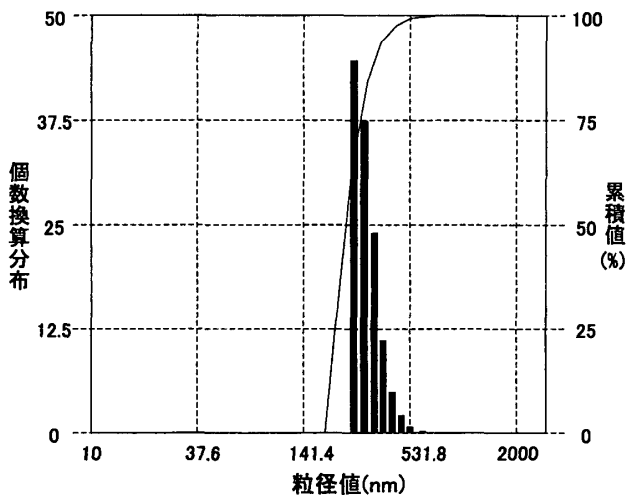


図4 粒度分布
動的光散乱法を用いて測定した結果、99%以上が532nm以下のサブミクロン粒子であることを確認した。

2. 小窩裂溝モデルの成型 (IK型小窩裂溝モデル)

材料にHApおよびTCPを用いてIK型の小窩裂溝形態を模した充填用モデル(深さ=2.0mm, 狭窄部幅=100 μ m, 200 μ m)を成型した。なお、成型したモデルに関して、解剖学的形態^{8,9)}およびサイズ¹⁰⁾の再現には成功したものの、材料に用いたHApおよびTCPが成型上スラリーやペースト状であったため、気密性および天然歯同様の密な結晶状態を再現するまでには至らなかった。IK型小窩裂溝モデルを図5に示す。

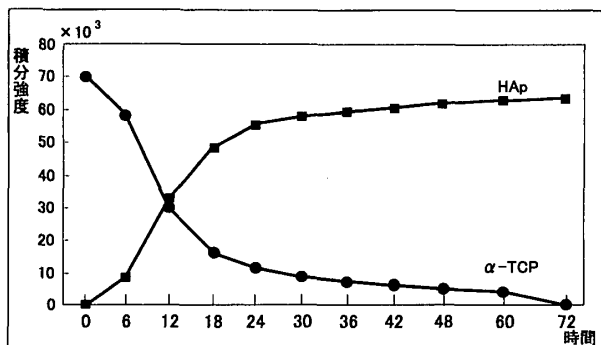


図6 α -TCPのHAp転移、経時変化
サブミクロン α -TCPのHAp転移を各時間の回折チャートの積分強度を用いて解析し、経過時間とその積分強度の推移を表したところ、12時間反応した時点でそれぞれが逆転し、72時間で完全にHApに転移することを確認した。6時間~18時間の間に急速に反応は進行することを確認した。

3. α -TCPのHAp転移

α -TCPのHAp転移所要時間は、 α -TCPおよびHApのX線回折メインピークの積分強度から算出して表した(図6)。反応開始時から12時間目を境にそれぞれの積分強度が逆転し、72時間で α -TCPのメインピークが完全に消失することが確認された。なおHAp転移に関して、6時間から18時間で急速に反応が進行し、その後、徐々に結晶化が進むという特性がみられた。

各時間における α -TCPのHAp転移率を、 α -TCPとHApの混合比率を変えた粉末のX線回折チャートから検量線を作成し算出した。その結果、6時間が経過した時点では約10%、12時間経過時で約50%、18時間経過時で約80%、24時間経過時で95%以上がHApに転移した。

さらに、 α -TCP粉末のHAp転移に伴う凝結現象に関して、50%がHAp転移した状態ではまだ完全な凝結はせず、80%以上がHAp転移した状態において強い結合力を持つ凝結を起こすことが確認された。

4. 小窩裂溝モデルへの充填

小窩裂溝モデル自身を超音波スケーラーにて振動させることにより、サブミクロン α -TCP粉末の充填に成功した。また、裂溝内部への水分供給に関して、真空ポンプを応用することで蒸留水の

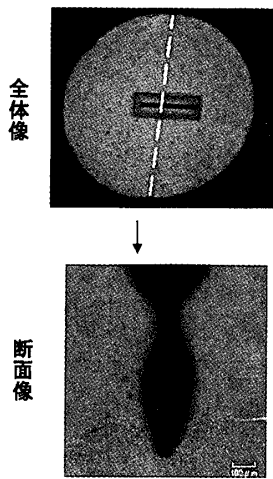


図5 小窩裂溝モデル
成型した小窩裂溝モデル全体像と断面形態を示した。狭窄部幅(100 μm, 200 μm)のIK型小窩裂溝モデルをHApおよびTCPを用いて成型することができた。

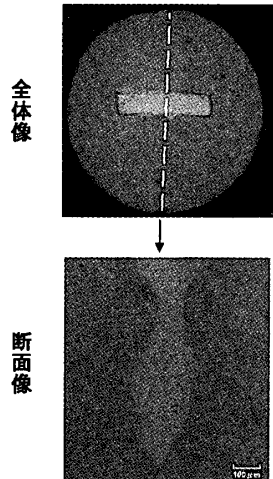


図7 填塞された小窩裂溝モデル
図2の方法を用いて填塞した小窩裂溝モデルの全体像と断面像を示した。狭窄部幅、モデルの材質に左右されず全ての小窩裂溝モデルに緻密に填塞できることを確認した。ただし、それぞれモデルの狭窄部幅や、裂溝内部の容積などにより圧力条件は細かく違うことを確認した。

注入に成功した。なお、真空ポンプによる減圧条件は1.33~5.32kPaであった。填塞後のIK型小窩裂溝モデルを図7に示す。光学顕微鏡像によりモデル内壁と填塞物が十分に密着している状態が確認された。

5. 小窩裂溝内填塞物の結晶相

1) IK型小窩裂溝モデル (HApモデル) : モデル断面において、裂溝内の填塞物を深さ毎に開口部、狭窄部、中央部、最深部の4ヶ所に分類し、それぞれの部位を微小部X線回折法により解析した。微小部X線回折チャートを図8に示す。ほぼ全てがHApに転移したことを確認したが、結晶性の面で比較すると、開口部が最も高く、狭窄部と最深部はほぼ同様の結果で開口部と比較するとやや未熟であった。ピーク強度が低く填塞物内で最も未熟なのは中央部であった。

2) I型小窩裂溝モデル : 填塞後孵卵器中にて72時間保持したI型小窩裂溝モデルの開口部および最深部付近における填塞物の微小部X線回折

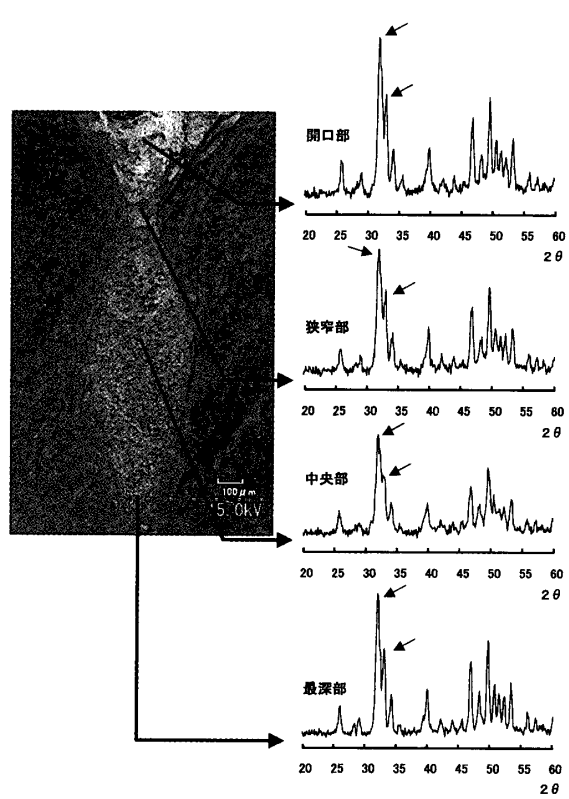


図8 IK型小窩裂溝モデルに填塞した填塞物の微小部X線回折チャート

填塞し72時間反応させたIK型小窩裂溝モデル填塞物を開口部、狭窄部、中央部、最深部の4ヶ所に分け、それぞれの部位における微小部X線回折チャートを検索したところ、全ての部位がHApに転移したことを確認した。また、その結晶性をそれぞれ比較すると、その結晶性に差があり、開口部、狭窄部、最深部、中央部の順に低下することを確認した。

チャートを図9に示す。開口部・最深部共に結晶性が低いものの、IK型小窩裂溝モデルと同様の傾向を示した。

3) IK型小窩裂溝モデル最深部 : 填塞物との境界部の走査型電子顕微鏡像を図10に示す。モデルと填塞物は十分に密着しており、一部に融合と思われる像が確認された。

考 察

α -TCPを填塞材として選択するに際し、予備実験で第一リン酸カルシウム、第二リン酸カルシウム二水合物²⁹⁾、第三リン酸カルシウム(α -TCP)^{24~26)}、第三リン酸カルシウム(β -TCP)およびオ

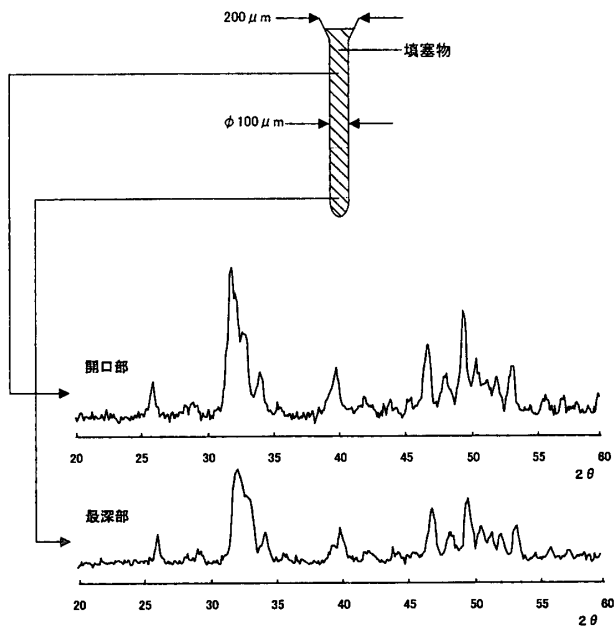


図9 I型小窩裂溝モデルに填塞した填塞物のX線回折チャート

填塞し72時間反応させたI型小窩裂溝モデル填塞物の部位における微小部X線回折チャートを検索したところ、HApに転移したことを確認した。また、その結晶性をそれぞれ比較すると、その結晶性に差があり、最深部の方が低いことを確認した。

クタリン酸カルシウム³⁰⁾の各種リン酸カルシウム塩について、水和・加水分解反応によるHApへの転移所要時間と合成過程でのサブミクロン化の可能性を検討した。その結果、HApへの転移が比較的速く、かつ、サブミクロン化が可能と推測されたのは α -TCPであった。これらの経緯から、本実験ではサブミクロン化した α -TCPの小窩裂溝填塞材としての応用について詳細な検討を行った。

1. サブミクロン α -TCPの合成とHAp転移

TCPの合成法は乾式法、湿式法およびメカノケミカル法が報告されている。本実験では、湿式メカノケミカル法で鳥山らの方法²⁷⁾に準じて行ったが、この合成法はTCPでも特に β -TCPに関するものである。前述したように、 β -TCPは本研究の填塞材としては不適であった。その理由は、 β -TCPの溶解度積がHApのそれに近似することから、HApへの転移速度が極めて遅くなることである。したがって、 β -TCPとして合成したも

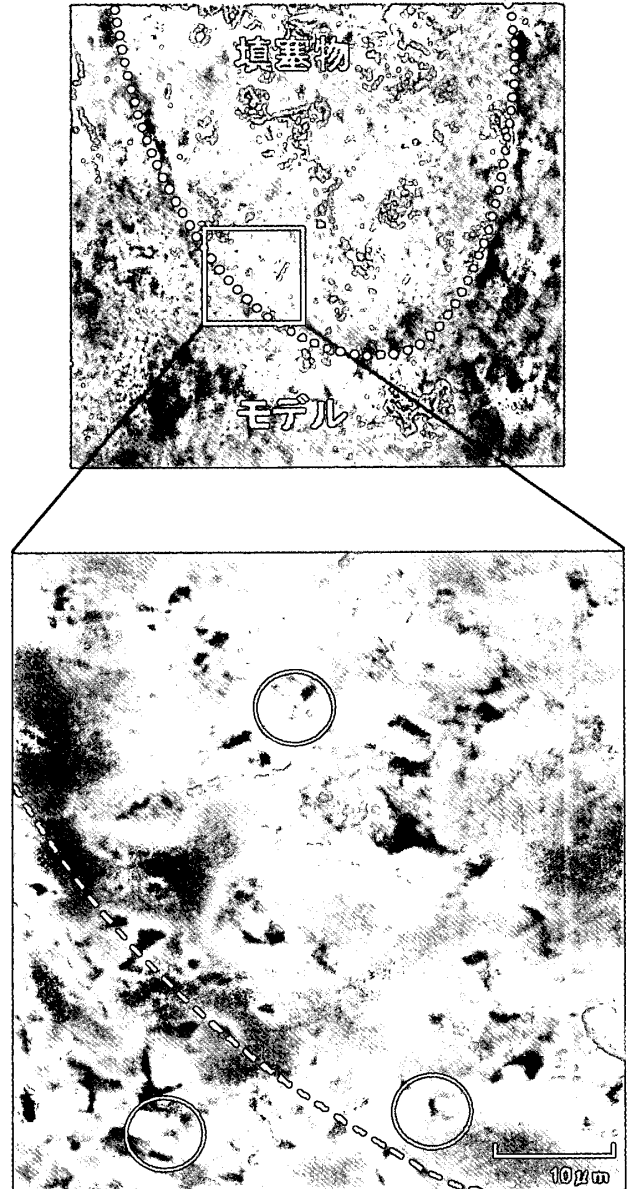


図10 IK型小窩裂溝モデル最深部の電子顕微鏡像

填塞し72時間反応させたIK型小窩裂溝モデル填塞物の最深部における走査型電子顕微鏡像を観察したところ、一部にモデル内壁と填塞物が融合する像を確認した。また、モデル表面・填塞物・融合部周囲など、部位により構造が違うことを確認した。

のを α 化することが必要であった。そこで1200℃の焼成を加えることによって α 化が、粉碎することによってサブミクロン化が可能となった(図3, 4)。

α -TCPの水和反応速度は、原料の濃度や粉碎時間に影響を受けやすい傾向が認められた(表1)。このことは、HAp転移をより効果的に起こさせ

表1 α -TCP合成条件による水和・加水分解速度
原料および粉碎時間を変えることにより変化する
 α -TCPのHAp転移速度の変化傾向を示した。

合成条件		HAp転移 反応速度
原料スラリー濃度	粉碎時間	
濃い	長い	遅い
薄い	短い	速い

る α -TCPの合成条件が存在する可能性を示している。しかし、どの合成条件がHApへの転移に最適であるかは、確認しておらず今後の検討課題の一つである。

α -TCPは水の存在下で、容易に水和反応から加水分解反応を誘起しHApへ転移した²⁵⁾。転移の所要時間は、その媒体の性質によって影響を受ける^{24,26)}ことが、基礎実験によって確認されている。本実験では、媒体に蒸留水を用いて、完全な転移に72時間を要した(図6)。この72時間の反応で、粉末間の凝結体の形成、凝結時に生じる結晶の成長によって裂溝内壁との密着を一層高め、さらに凝結時に一部溶解することで親和性が高まり、填塞材と内壁間に化学結合の生じる可能性が示唆された。これらのことから、封鎖性は窩溝入り口だけに止まらず、小窩裂溝全体に波及していることが強く示唆された。

2. 小窩裂溝モデルの成型と填塞法

天然歯を用いることは歯の個体差や、小窩裂溝内が既に汚染されている可能性などのいくつかの問題点が考えられた。また、小窩裂溝填塞法を考える上で再現性の確認や填塞後の解析は重要であり、内部構造が十分に把握されていることで可能になる。これらの条件を満たすために、小窩裂溝モデルを成型して実験に供試する必要性を感じた。小窩裂溝モデルを作製するにあたり、現在の填塞材では到達性や封鎖性に関して十分な成果を上げていないI型とIK型の形態とした^{11,22)}。

現在の填塞材が、小窩裂溝深部にまで到達しない原因としては、材料の粘性と表面張力、エナメル質との親和性および小窩裂溝内の空気の残留などが主に挙げられる。そこで本填塞材は、限りなく小さなサブミクロン化を施すこと、さらに粒形

を可及的の球状化することによって、深部到達の障害となっていた粘性や表面張力を無視できるようにした。また、もう一つの障害の残留空気は、微粒子状で裂溝内部に順次填塞することから、開口部が密封されることはなく、常に空気の逃げ道が確保されることで解決した(図2, 4)。

α -TCPからHApへの転移に必要な水は、 α -TCPを裂溝内に十分填塞して後から注入する。水の注入は、真空ポンプを用い減圧して、大気圧との圧力差を利用しながら行うが、その圧力は裂溝形態の違いにより微妙に幅がある。I型・IK型小窩裂溝モデルの至適圧力は異なり、I型小窩裂溝モデルでもその内径の大小で違っていた。小窩裂溝内部の容積、開口部形態による空気の抜けやすさ等が、至適圧力に違いを生じさせた原因と考えられた。

臨床応用を考える場合、天然歯の裂溝形態は多岐にわたり、裂溝開口部の形態、内部環境等、様々な状況を考えて一つとして同じ条件は存在しない。したがって、口腔内という制限された空間で行なわれるということを考えると、小窩裂溝の形態に左右されない減圧条件を見出す必要がある。

3. 小窩裂溝モデル内部でのHAp転移現象

α -TCPのHApへの転移は、水の存在下で水和反応と加水分解反応により起こる現象である。この反応速度は、反応温度と水分量、核となる結晶の存在等により、大きく変動することを予備実験で確認している。本実験では、一定の温度条件下、純 α -TCPを用いていることから、変動要因として水分量が、反応速度に大きな影響を与えていると考えられる。小窩裂溝モデルの開口部では、十分な水分が確保され易いため、X線回折チャートから最も効果的にHApへの転移が進行していることが確認された(図8, 9)。狭窄部では、開口部に比べ填塞密度が低いと考えられるピーク強度の低下がみられた。さらに、狭窄部の直下はアンダーカットの形態を有しており、同部位は他部位のような填塞密度は望めないものと考えられる。填塞した小窩裂溝内部は水分で満たされており、粒子間の静電気や摩擦も発生しないと考えられるので、粉末粒子は重力および振動により底部に沈降する傾向が強いと考えられる。そのため、

狭窄部は、HApの結晶性が低くなると考えられる。中央部と最深部は、 α -TCP粒子が密に充填された状態にあるため十分な水分の供給が見込めないことから、開口部に比べHAp転移はやや遅くなると考えられた。裂溝モデル内壁に接する部位の粒子は、中央部に比べHApへの転移が速いという結果が得られた。また、I型小窩裂溝モデルの充填物よりも、IK型小窩裂溝モデルの充填物がより結晶性の高いHApに転移をしていることから、 α -TCP粒子は裂溝内壁のHApに接触することが刺激となり、転移の促進が生じたものと推察された(図8, 9)。このことから、反応は充填物粒縁から中央に向かって進行することが示唆された。また、充填物と裂溝モデル内壁に一部融合している像がみられるものの、完全な融合とは言い難い。これに関して、裂溝モデル自体が高度に結晶化したHApであるため、 α -TCPとの反応性が乏しいと考えられ、今回の充填実験においてはモデル内壁との全体的な融合には至らなかったと考えられる。しかし、天然歯の小窩裂溝内壁は結晶学的に低石灰化状態を呈している^{12,13)}ため、 α -TCPの充填によって内壁歯質自体の成熟や石灰化も期待できる。つまり反応性の高い小窩裂溝内壁に密着して α -TCPのHAp転移反応が進めば、裂溝内壁との結晶学的融合が十分に期待できる。

4. サブミクロン α -TCPの応用性

小窩裂溝予防充填材を考える場合、口腔内に露出する開口部表面には迅速な硬化が必要とされる。TCPで迅速な硬化を考えると、結晶軸が揃った配向性の高いHApは期待できない。エナメル質との均質化を望むのであれば、ゆっくりと時間を掛けた反応が必要とされる。このように相反する性質を持たなければならない。

実験で使用した α -TCPは、大部分がHApに転移するのに約24時間という反応時間を必要とし、小窩裂溝充填材の硬化時間としては長すぎる。しかし、従来の予防充填法では困難であった小窩裂溝深部までの密な充填を成功させている。また、充填後、HAp転移に伴う凝結の過程で結晶の成長により容積を増すことが確認され、それによって小窩裂溝内壁と充填材の密着性の向上が示唆された。このように充填材として使用するのに十分

な利点を持っている。また充填の際に裂溝開口部の仮封的処置を考慮することによって、小窩裂溝充填材としてサブミクロン α -TCPの臨床応用への可能性が高いことが示唆された。

ま と め

サブミクロン第三リン酸カルシウム(α -TCP)を合成し、小窩裂溝充填材としての有用性を小窩裂溝モデルにて評価し、以下の知見が得られた。

1. 湿式メカノケミカル法を応用し α -TCPを合成した。さらに粉碎することでほぼ球状の微細粒子とした。動的光散乱法で粒度分布を測定したところ、99%以上が粒径532nm以下のサブミクロン形態であることが認められた。

2. 材料で2種類、狭窄部の幅で100 μ mと200 μ mの2種類、計4種類のIK型小窩裂溝モデルを成型した。

3. α -TCPの水和・加水分解反応は、24時間で95%以上が、72時間で100%がHApに転移することが認められた。

4. サブミクロン α -TCPの小窩裂溝モデルへの充填は、減圧振動法によって緻密な充填が可能となった。充填されたTCPは72時間後には狭窄部から最深部のほぼ全域でHApに転移していることが認められ、裂溝内壁との結晶学的融合が期待された。

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福島県ハイテクプラザ研究開発部加藤和裕博士ならびに太平化学産業KK研究開発部植田正彦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38回奥羽大学歯学会(平成16年11月13日 郡山)、第53回日本口腔衛生学会(平成16年9月19日 盛岡)において発表した。

文 献

- 1) Hyatt, T. P.: Prophylactic odontotomy: The cutting into the tooth for the prevention of dis-

- ease. *Dent Cosmos* **65**; 234-241 1923.
- 2) Gwinnett, A. J. and Buonocore, M. G.: Adhesives and caries prevention, A preliminary Report. *Brit Dent J* **119**; 77-80 1965.
 - 3) 守安克也, 大森郁朗: 幼弱永久歯のう蝕処置. シーラントの予後における最近の考え方. *歯科ジャーナル* **27**; 835-841 1988.
 - 4) 寺本幸代, 吉武陽子, 林 于昉, 宮沢裕夫: 第一大臼歯のフィッシャーシーラントの予後について. *松本歯学* **23**; 178-183 1997.
 - 5) Ripa, L. W.: The corrent status of pit and fissure sealants A review. *J Canada Dent Assoc* **51**; 367-380 1985.
 - 6) Handelman, S. L., Washburn, F. and Wop- perer, P.: Tow-year report of sealant effect on bacteria in dental caries. *JADA* **93**; 967-970 1976.
 - 7) 黒須一夫: 現代小児歯科学—基礎と臨床—(黒須一夫編) 第5版; 313-317 医歯薬出版 東京 1994.
 - 8) 白戸勝芳: 若年者からの抜去小臼歯における小窩裂溝の初期う蝕について. *口腔衛生会誌* **29**; 378-387 1980.
 - 9) 永野敏郎: 臼歯咬合面の小窩裂溝の形態とう蝕の初発部位との関係. *歯科学報* **60**; 1178-1188 1961.
 - 10) Fejerskov, O., Melsen, B. and Karring, T.: Morphometric analysis of occlusal fissures in human premolars. *Scand J Dent Res* **81**; 505-510 1973.
 - 11) 川上 進: 小窩裂溝封鎖材に関する基礎的研究 (1)小窩裂溝清掃法, およびSealantの侵入性と裂溝部エナメル表層の脱灰性について. *日歯保誌* **20**; 287-300 1977.
 - 12) 宮野 稔, 川越武久, 大沢三武郎: 萌出途上および萌出後間もない第一大臼歯のう蝕罹患について. *口腔衛生会誌* **24**; 235-239 1974.
 - 13) 祖父江鎮雄, 鈴木俊行, 森脇 豊: 幼若永久臼歯の小窩裂溝部アパタイトの結晶性について. *小児歯誌* **12**; 135-139 1974.
 - 14) 須賀昭一: 萌出後のエナメル質の成熟. *歯科ジャーナル* **10**; 7-12 1979.
 - 15) Rock, W. P.: Fissure sealants further results of clinical trials. *Br Dent J* **136**; 317-321 1974.
 - 16) Charbeneau, G. T. and Dennison, J. B.: Clinical success and potential failure after single application of a pit and fissure sealant. : a four year report. *JADA* **98**; 559-564 1979.
 - 17) 佐久間汐子, 葭原明弘, 小林清吾, 宮崎秀夫: フッ化物洗口学童のフィッシャーシーラント処置歯に必要な経過観察期間. *口腔衛生会誌* **49**; 178-185 1999.
 - 18) 木村光孝, 大山直生, 内上堀征人, 森高久恵ほか: 小窩裂溝充填塞材に関する臨床的ならびに走査型電子顕微鏡的研究—とくにフィッシャーシーラントについて—. *小児歯誌* **23**; 279-290 1985.
 - 19) 吉村 学, 池田考績, 大瀧克典, 兼重順一ほか: フィッシャーシーラント用ガラスアイオノマーセメントの小窩裂溝への侵入性. *日歯保誌* **30**; 527-534 1987
 - 20) 柏木伸一郎, 立川義博, 平野洋子, 中田 稔: シーラントに関する実験的研究第1報: 辺縁封鎖性と裂溝侵入性. *小児歯誌* **25**; 90-99 1987.
 - 21) 木村光孝: 小窩裂溝充填塞材の臨床成績ならびに走査電顕的検索. *歯科ジャーナル* **24**; 765-777 1986
 - 22) 寺島浩義, 尾崎哲則, 唐鎌史行, 長野高志ほか: フィッシャーシーラントの窩溝への適応に関する研究. *日大歯学* **63**; 844-850 1989.
 - 23) Taylor, C. L. and Gwinnett, A. J.: A study of the penetration of sealants into pits and fissures. *JADA* **87**; 1181-1188 1973 .
 - 24) 門間英毅, 後藤 優, 甲村 保: リン酸三カルシウムの水和と凝結におよぼす添加物の影響. 石膏と石灰 No.118; 11-16 1984.
 - 25) 石橋英郎: α -TCPに関する研究—HApの添加による影響—. *日大口腔科学* **18**; 571-580 1992.
 - 26) 松田信之, 若菜 稔, 鍛冶文宏: 水酸アパタイトおよび関連リン酸塩類の結晶および結晶集合体の形態制御. *Inorganic Materials* **2**; 393-400 1995.
 - 27) 鳥山素弘, 川村資三: 湿式粉碎法を用いた β -リン酸三カルシウムの合成. *窯業協会誌* **94**; 1004-1008 1986.
 - 28) 加藤和裕, 関根義孝: 歯科材料粉体の開発. 平成15年度福島県ハイテクプラザ 研究報告; 90-91 2004.
 - 29) 高橋俊裕, 柳下寿郎, 青葉孝昭: 口腔内環境下における再石灰化機構に関する研究—第2リン酸カルシウム塩の熱力学的安定さと転化反応—. *日歯保誌* **44**; 668-683 2001.
 - 30) 青葉孝昭, 石田 武, 八木俊雄, 長谷川 清ほか: Octacalcium phosphateのHydroxyapatiteへの転化に関するX線回折法による検討. *歯基礎誌* **17**; 1-7 1975.
- 著者への連絡先: 長岡正博, (〒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: Masahiro NAGAOKA, Department of Preventive Dentistry, Ohu University School of Dentistry.
31-1 Misumido, Tomita, Koriyama, 963-8611, Japan