原 著 論 文

金銀パラジウム合金の変色に関する研究

第2報 合金組成と耐変色性の関係

高山 慈子 三浦 英司 細井 紀雄 石川 正夫* 渋谷 耕司*

A Study on Discoloration of Ag-Pd-Au Alloy

Part 2. Relationship between the Composition of Ag-Pd-Au Alloys and Prevention of Discoloration

Takayama Yasuko, Miura Eiji, Hosoi Toshio, Ishikawa Masao* and Shibuya Koji*

歯科補綴学的意義

現在市販されている金銀パラジウム合金の組成の差が、変色に与える影響について、*in vitro* および *in vivo* 両面から検討を加えた。その結果、市販の金銀パラジウム合金の耐変色性は合金組成の影響を受けるが、*in vitro* および *in vivo* ともに色差10以上の変色を認め、口腔内の腐食性が高い患者では、いずれの組成の合金においても耐変色性が十分でないことが示唆された。

抄 録

目的：現在市販されている金銀パラジウム合金の組成と耐変色性との関係を明らかにすることを目的に、*in vitro* および *in vivo* 両面から検討を加えた。

方法：*Fusobacterium nucleatum* または *Streptococcus mutans* を加えた THB (Todd Hewitt Broth) 培地に4種類の金銀パラジウム合金試料を入れ、37°Cで嫌気培養を4週間行った。培養後、輝度および色調の測定を行った。また使用義歯に6種類の金属試料(金銀パラジウム合金、Ti、14K金合金)を2カ月間埋入し、撤去後に色差を算出した。

結果：金銀パラジウム合金は、メチルメルカプタンならびに硫化水素産生量の多い *F. nucleatum* 培養環境下で、大きな変色を示す傾向にあった。Cuを20.0 mass%含む12%金銀パラジウム合金の変色は大きく、Tiや14K金合金の色差は小さかった。組成の異なる4種類の金銀パラジウム合金(Cu: 10.0~20.0 mass%, Au: 12.0, 20.0 mass%)は、*in vitro* および *in vivo* ともに色差10以上の変色を認めた。

結論：市販の金銀パラジウム合金の耐変色性は合金組成の影響を受けるが、口腔内の腐食性が高い患者では、いずれの組成の合金においても耐変色性が十分でなく、著しい変色を示すことが確認された。

和文キーワード

金銀パラジウム合金, 変色, 色差, *Fusobacterium nucleatum*, *Streptococcus mutans*

鶴見大学歯学部歯科補綴学第一講座(主任: 細井紀雄教授)

*財団法人ライオン歯科衛生研究所

The First Department of Prosthetic Dentistry, Tsurumi University School of Dental Medicine (Chief: Prof. Hosoi Toshio)

*The Lion Foundation for Dental Health

受付: 2003年2月3日/受理: 2003年6月3日

Received on February 3, 2003/Accepted on June 3, 2003

I. 緒 言

金銀パラジウム合金を用いた補綴装置は、口腔内で変色や腐食を生じることが知られており、変色の主な原因は硫化銀の生成であると指摘されている^{1,2)}。われわれは先の研究で、口腔内揮発性硫化物（または揮発性硫黄化合物, Volatile sulfur compounds, 以下 VSC と略す）が、金銀パラジウム合金の変色と大きな関連があり、特にメチルメルカプタン (CH_3SH) 産生量の多い患者は変色を生じる可能性が高いことを示した³⁾。さらにメチルメルカプタン (CH_3SH) ならびに硫化水素 (H_2S) 産生量が、金銀パラジウム合金の変色と大きく関連していることを、*in vitro* で検証した⁴⁾。 CH_3SH および H_2S を多量に産生する微生物として、*Fusobacterium*, *Bacteroides*, *Veillonella* および *Spirochaeta* などがあげられている⁵⁾。*Fusobacterium*, *Bacteroides* と *Veillonella* はグラム陰性菌であり、*Spirochaeta* を含めていずれも偏性嫌気性菌で、歯周疾患との関係が深い。VSC を多量に産生する *Fusobacterium nucleatum* (以下 *F. nucleatum* とする) は、歯周疾患や口臭の原因菌として注目されており^{6,7)}、金銀パラジウム合金の変色や腐食は、歯周疾患や口腔清掃状態などの総合的な口腔内環境と深いかわりがあると推察される。歯周疾患の防止やそれに伴う VSC 産生量の減少⁸⁾、日常生活習慣などの改善による口腔内環境の変化により、変色が減少する可能性もあると思われるが、耐変色性を考えるには金属材料側からの検討も必要と思われる。

現在市販されている金銀パラジウム合金は、メーカーによってそれぞれ合金組成が異なっている。本研究は、市販の金銀パラジウム合金の組成と耐変色性との関係を明らかにすることを目的とし、*in vitro* および *in vivo* 両面から検討を加えたものである。

II. 研究方法

1. *In vitro* による研究

1) 試料の製作

試料は 26 ゲージのシートワックス (厚さ約 0.46 mm) を 5.0×5.0 mm に成型し、これをパターンとして、真空加圧鋳造機 (CASPAK MK III, デントロ

ニクス) にて鋳造した。使用合金の組成を表 1 に示す。合金はすべて未使用のものを用い、鋳造条件を同一にするため、1 回の鋳造ですべての試料を製作した。鋳造体の表面は、埋没材を除去後、耐水ペーパー (400, 1000 番)、ロビンソンプラシ (Buffalo Dental MFG) にタイコー (タイコニウム) を用い、グリーンルージ (東洋化学研究所) で艶出して、鏡面研磨に仕上げた。嫌気培養を長期にわたり行うことは困難であるため、短期間での変色の判定が可能なように、試料には臨床的範囲内の表面粗さをもたせた。試料はアルミナサンドブラスト (粒径 $50 \mu\text{m}$ ・ 4.5 kgf/cm^2 ・15 秒間噴射)、ガラスビーズ (粒径 $50 \mu\text{m}$ ・ 4.5 kgf/cm^2 ・5 秒間噴射) にて表面処理を行い、蒸留水中で 3 分間ずつ 2 回超音波洗浄した (MODEL VS-100 III, 井内盛栄堂)。試料は各培養条件について 5 個ずつ製作した。

2) 培養条件

(1) コントロール

口腔微生物を加えないものをコントロールとした。THB (Todd Hewitt Broth) 培地 (DIFCO) 4 ml を入れたカルチャーチューブ (13×100 mm) に、含硫アミノ酸 0.05% L-Cysteine (以下、L-Cys とする) と試料を加え、シリコン密閉し、 37°C 、7 日間嫌気培養を行った。7 日間の培養後、試料を 25°C 消毒用エタノール液に 5 分間浸漬し、滅菌蒸留水にて 2 回洗浄した後、再び新たな THB 培地に入れ、先と同様に嫌気培養を行った。この操作を 4 週間繰り返し、コントロール試料とした。

(2) *Fusobacterium nucleatum*

THB 培地中で 24 時間培養した *Fusobacterium nucleatum* (使用菌株 FDC 1436) $40 \mu\text{l}$ と試料および L-Cys を、THB 培地 4 ml を入れたカルチャーチューブに加え、シリコン密閉し、コントロールと同一方法にて 4 週間嫌気培養を行った。

(3) *Streptococcus mutans*

THB 培地中で 24 時間培養した *Streptococcus mutans* (使用菌株 ATCC 10449, 以下 *S. mutans* とする) $40 \mu\text{l}$ と試料および L-Cys を、THB 培地 4 ml を入れたカルチャーチューブに加え、シリコン密閉し、コントロールと同一方法にて 4 週間嫌気培養を行った。

(1)~(3) の培養について、いずれも各週の培養 4 日

表 1 Composition of the casting Ag-Pd-Au alloy (*in vitro* and *in vivo*)
使用した金銀パラジウム合金の組成 (*in vitro* および *in vivo*)

Casting Alloy	Manufacturer	Code	Composition (Mass%)				
			Au	Pd	Ag	Cu	Other
CASTWELL M.C. (12% Gold)	GC	12 CG	12.0	20.0	46.0	20.0	2.0
KINPARA S 12	ISHIFUKU	KI	12.0	20.0	51.0	14.5	2.5
NEW PALLA GOLD	NIHONBASHI TOKURIKI	NN	12.0	20.0	55.0	10.0	3.0
CASTWELL M.C. (20% Gold)	GC	20 CG	20.0	20.0	41.0	16.0	3.0

表 2 Composition of the casting alloy (*in vivo*)
使用金属の組成 (*in vivo*)

Casting Alloy	Product (Manufacturer)	Code	Composition (Mass%)
14 K Gold Alloy	K. 14 M.C. Gold Alloy (GC)	14 K	Au 58.3, Pd 3.0, Ag 13.7 Cu 24.0, Other 1.0
Ti	T-ALLOY H (GC)	Ti	Ti 99.3, H 0.01, O 0.30 N 0.07, Fe 0.30

目に、カルチャーチューブ内の気相中のメチルメルカプタン (CH_3SH)、硫化水素 (H_2S) の測定を行った。 CH_3SH ならびに H_2S 産生量の測定には、炎光光度検出器 (Flame Photometric Detector) を装着したガスクロマトグラフ (GC-9 A, 島津製作所) を用いた。また、各週の 7 日目に培地の pH を、室温にて pH METER (D-12, HORIBA) を用いて測定した。

3) 測定および分析方法

各試料は培養前に表面粗さの測定を行い、培養前後に輝度の測定および色調の評価を行った。

表面粗さの測定は、万能表面形状測定機 (MODEL SE-3 H, 小坂研究所) を用い、カットオフ値 0.8 mm, 基準長さ 2.5 mm とし、各試料につき 5 カ所中心線平均粗さ (R_a) の測定を行った。

輝度の測定は輝度計 (LS-110, ミノルタ) を用いた。輝度計にはリング型蛍光灯を取りつけ、できる限り測定領域外の光源の影響を防ぎ、同一条件にて測定が可能のように配慮した。また測定領域が光軸と垂直になるよう輝度計を設置し、試料の中央付近を 5 回測定し、その平均値を輝度とした。なお定期的にリング型蛍光灯の輝度の測定を行った。最小測定径 (直径)

は、クローズアップレンズを用いて 1.1 mm とした。

測色には⁹⁾、歯科用色彩計 (ShadeEye, 松風) を用い (測色径 ϕ 3.0 mm), これをパーソナルコンピュータに接続し、色彩分析ソフトウェア (彩 Check, コアサイエンス) により $L^*a^*b^*$ 表色系にて数値化した。測色は試料の中心部に ShadeEye の光学チップを接触させ、3 回測定し、それぞれの L^* , a^* , b^* の値を平均した。その後、培養前後の各試料間の色差 ΔE^*ab を求めた¹⁰⁾。

4) 統計分析

統計処理は一元配置分散分析および二元配置分散分析, Bonferroni の多重比較を用いた。

2. *In vivo* による研究

1) 試料の製作および義歯への埋入

4 種類の金銀パラジウム合金の試料を, *in vitro* の実験と同様に製作し、臨床に準じて鏡面研磨に仕上げた。また、金銀パラジウム合金との比較のため、14 K 金合金 (以下 14 K と表す) および JIS 第 3 種純チタン (以下 Ti と表す) を用いて同様に試料を製作した。表 2 に各試料の成分・組成を示す。14 K は通法により埋没、鑄造を行い、チタンは本学で採用してい

るチタン鑄造システム（ジーシー）を用いて鑄造した。試料は各金属について5個ずつ製作した。

被検者として、当科への来院患者のなかから協力の得られた7名の下顎レジン床義歯（両側または片側遊離端義歯）装着患者を選択した。製作した6種類の試料は床面積に応じて試料数を決定し、義歯舌側面の小白歯から大白歯相当部に、常温重合レジンを用いてランダムに配置、埋入した。被検者は横浜市在住の58～70歳の男女で、慢性疾患を有せず投薬を受けていない。試料を埋入した義歯は装着後2～3年を経過しており、日常的に問題なく使用されている。試料埋入後、患者には義歯用ブラシを用い、毎日義歯を試料部分を含めて清掃を行うよう指導した。夜間は義歯を撤去し、義歯洗浄剤中（ポリデント、ブロックドラックジャパン）に保管させた。2カ月後試料を義歯から撤去し、超音波洗浄器（MODEL VS-100 III, 井内盛栄堂）にて蒸留水を用い3分間ずつ2回洗浄を行い、測定試料とした。

被検者の義歯床の面積がさまざまであったため、最終的には14 Kを除く各金属は5個の試料を埋入できたが、14 Kは3個の試料となった。

2) 表面粗さおよび測色

試料埋入前に、*in vitro*の実験で用いた試料と同様に表面粗さの測定を行った。また*in vitro*の実験と同様に、埋入前および撤去後の試料の色差 ΔE^*ab を求めた¹⁰⁾。

3) 統計分析

統計処理はMann-WhitneyのU検定ならびにKruskal-Wallis検定を用いた。

III. 結 果

1. *In vitro*による研究

1) VSC産生量および培地のpH

カルチャーチューブ気相中のVSC産生量および培地のpHの各週における測定値の平均を表3に示す。コントロール、*S. mutans*ともに、 CH_3SH はほとんど検出できなかったが、 H_2S 産生量は2～47 ng/mlを示した。これに対し*F. nucleatum*では、 CH_3SH で1,251～1,339 ng/ml、 H_2S で1,528～1,988 ng/mlの産生量を示した。培地のpHはコントロール、*F. nucleatum*ではpH 7.2～7.9にあったが、*S.*

表3 Results of the production of CH_3SH , H_2S by condition of incubation and pH of THB broth (Measurement/VSC: on the fourth day in each week, pH: on the seventh day in each week)
 CH_3SH , H_2S 産生量およびpHの測定結果
(測定日/VSC: 各週の培養4日目, pH: 各週の培養7日目)

Alloy	Condition of incubation	CH_3SH (ng/ml)	H_2S (ng/ml)	pH
12 CG	Control	0(0)	2(1)	7.5(0.1)
KI		1(1)	21(25)	7.9(0.2)
NN		0(0)	28(39)	7.3(0.1)
20 CG		0(0)	8(6)	7.8(0.2)
12 CG	<i>F. nucleatum</i>	1,317(356)	1,988(226)	7.5(0.1)
KI		1,339(284)	1,647(181)	7.2(0.3)
NN		1,251(392)	1,535(391)	7.5(0.2)
20 CG		1,283(389)	1,528(427)	7.5(0.1)
12 CG	<i>S. mutans</i>	0(0)	22(1)	5.7(0.1)
KI		2(1)	43(21)	5.5(0.1)
NN		0(0)	47(36)	5.7(0.1)
20 CG		0(0)	39(24)	5.7(0.1)

() : SD

*mutans*では常にpH 5.5～5.7を示した。

2) 表面粗さ

サンドブラスト処理後の表面粗さ(Ra)は、12 CGで $1.20 \pm 0.08 \mu m$, KIで $1.33 \pm 0.42 \mu m$, NNで $1.45 \pm 0.12 \mu m$, 20 CGで $1.30 \pm 0.05 \mu m$ であった。

3) 輝度

サンドブラスト処理後の各試料の輝度は、12 CGで $1,111 \pm 63 \text{ cd/m}^2$, KIで $984 \pm 98 \text{ cd/m}^2$, NNで $1,098 \pm 28 \text{ cd/m}^2$, 20 CGで $1,054 \pm 44 \text{ cd/m}^2$ であった。

図1に各試料の培養後の輝度を、表4に輝度減少率(実験前後における輝度の差を、実験前の輝度の値で除して100倍した値)を示す。培養条件では、各合金の輝度はコントロールで高く、*F. nucleatum*で低い傾向を示したが、*F. nucleatum*と*S. mutans*による差はほとんど認められなかった。KIを除くすべての合金でコントロールと*F. nucleatum* (12 CG, 20 CG・ $p < 0.01$, NN・ $p < 0.05$)、コントロールと*S. mutans*との間に有意差が認められた (12 CG・ $p < 0.01$, NN, 20 CG・ $p < 0.05$)。各合金のなかでは12 CGの輝度が低く、*F. nucleatum*, *S. mutans* 培養環

図 1 Luminance of the specimens
各試料の輝度

境下において、ほかの合金との間に有意差が認められた ($p < 0.01$)。輝度減少率は、コントロールで 20 CG の 2.1% から 12 CG の 41.4%, *F. nucleatum* 培養下で KI の 20.4% から 12 CG の 69.2% を示し、合金の種類によって大きく異なるが、いずれの条件においても 12 CG が大きな減少率を示した。

培養条件および 4 種類の合金試料の輝度について二元配置分散分析を行ったところ、培養条件間および 4 種類の合金間で有意差が認められた ($p < 0.01$) が、交互作用は認められなかった。Bonferroni の多重比較の結果、培養条件ではコントロールと *F. nucleatum* ($p < 0.01$)、コントロールと *S. mutans* ($p < 0.05$) 間に、合金間では 12 CG と他の合金との間に有意差が認められた ($p < 0.01$)。

4) 色差

図 2 に各試料の色差を示す。各試料の色差は、*F. nucleatum* 培養下で大きい値となる傾向がみられた。12 CG ではコントロールと *F. nucleatum*、*F. nucleatum* と *S. mutans* との間に、NN ではコントロールと *F. nucleatum* との間に有意差が認められた ($p < 0.01$)。KI, 20 CG では培養条件によって色差に有意差は認められなかった。12 CG はほかの合金と比較して大きな色差を示し、*F. nucleatum* 培養下ではほかのすべての合金との間に、*S. mutans* 培養下では 20 CG との間に有意差を認めた ($p < 0.01$)。

培養条件および 4 種類の合金試料の色差について二元配置分散分析を行ったところ、培養条件間および 4 種類の合金間では有意差が認められた ($p < 0.01$) が、交互作用は認められなかった。Bonferroni の多

表 4 The rate of decrease in luminance value
(Luminance of before experiment—luminance of after experiment) ÷ luminance of after experiment × 100 (%)
輝度減少率

Condition of incubation	12 CG	KI	NN	20 CG
Control	41.4	12.3	23.2	2.1
<i>F. nucleatum</i>	69.2	20.4	37.7	28.9
<i>S. mutans</i>	68.7	19.9	37.0	19.8

(%)

重比較の結果、培養条件ではコントロールと *F. nucleatum* ($p < 0.01$)、*F. nucleatum* と *S. mutans* ($p < 0.05$) 間に、合金間では 12 CG とほかの合金との間に有意差が認められた ($p < 0.01$)。

2. *In vivo* による研究

1) 表面粗さ

各試料の鏡面研磨面の表面粗さ (R_a) は、12 CG で $0.17 \pm 0.04 \mu\text{m}$, KI で $0.17 \pm 0.08 \mu\text{m}$, NN で $0.18 \pm 0.04 \mu\text{m}$, 20 CG で $0.16 \pm 0.06 \mu\text{m}$, Ti で $0.28 \pm 0.06 \mu\text{m}$, 14 K で $0.16 \pm 0.02 \mu\text{m}$ であった。

2) 色差

2 カ月後の埋入試料を図 3 に、色差の結果を表 5 に示す。埋入試料の色差は 12 CG で 21.38~34.22, KI で 8.28~27.46 を示し、被検者による個体差が大きかった。各金属の平均色差は 12 CG が 26.66 と最大を、14 K が 5.49 と最小を示し、Kruskal-Wallis 検定の結果、各金属間に有意差が認められた ($p < 0.01$)。12% 金銀パラジウム合金試料のなかでは、12

図 2 Color difference (ΔE^*ab) of the specimens
各試料の色差

図 3 Example of the specimens (12 mass % Ag-Pd-Au alloy, 20 mass % Ag-Pd-Au alloy, Titanium, 14 K Gold Alloy • Subject B)

a : Specimens in the denture after two months

b : Specimens removed from the denture

金属試料の一例 (被検者 B)

a : 試料埋入義歯 (2 カ月後)

b : 撤去試料

表 5 Results of color difference (ΔE^*ab) in the specimens after two months
2 カ月後の試料の色差 (ΔE^*ab)

Subject	Gender	Age	12 CG	KI	NN	20 CG	14 K	Ti
A	F	70	21.38	8.28	15.03	8.36	—	6.63
B	M	65	34.22	27.46	27.28	17.13	6.07	—
C	F	62	24.25	17.76	18.15	13.01	—	6.74
D	F	63	—	13.99	14.46	9.57	3.97	—
E	F	58	—	16.20	17.72	17.51	6.42	9.60
F	F	59	24.03	—	—	—	—	13.91
G	M	63	29.41	—	—	—	—	10.43
Mean		62.9	26.66	16.74	18.53	13.12	5.49	9.46
SD		4.0	5.13	6.99	5.15	4.20	1.33	3.01

— : No specimen and no data

CG が最大を、KI が最小を示したが、3 種の合金間に有意差は認められなかった。Au を 20 mass% 含む 20 CG は、金銀パラジウム合金のなかでは最小を示し、12 CG との間に有意差が認められた ($p < 0.01$)。また Ti は 12 CG, NN との間に ($p < 0.01$)、14 K はほかのすべての金属との間に有意差が認められた ($p < 0.05$)

IV. 考 察

金銀パラジウム合金を用いた補綴装置は、口腔内で変色や腐食を生じることが知られており、われわれはこの原因のひとつとして、口腔内揮発性硫化物 VSC (CH_3SH , H_2S) や *Fusobacterium nucleatum* などの VSC 産生菌を取り上げ、その関係を検証してきた^{3,4)}。また金属側からは、熱処理の影響^{11,12)}について検討を行ったが、金銀パラジウム合金による鑄造鉤の変色を防ぐには、溶体化処理では十分な効果が得られなかった¹³⁾。そこで今回、市販の金銀パラジウム合金の組成がそれぞれ異なることから、変色の少ない合金組成を求めて、耐変色性に及ぼす合金組成の影響について検討した。

1. 研究方法

金銀パラジウム合金は優れた時効硬化合金であり、その硬さは AuCu 規則格子の形成、PdCu 規則格子の形成と Ag-Cu 系の二相分離析出により得られている。この硬化に最も大きな役割を果たしているのは、市販金銀パラジウム合金に 15%、原子比で 25% ほど添加されている Cu であるが、その一方、耐食性を低下させる原因にもなっている¹⁴⁾。市野瀬¹⁴⁾は、金銀パラジウム合金の as-cast 試料を耳下腺唾液中に浸漬し、24 時間後には $1.38 \pm 0.44 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{ml}$ の Cu が溶出すること、さらにこの値が金銀パラジウム合金から溶出する金属全体の 90% に相当すると報告した。また、貴船ら¹⁵⁾も 9 種類の Ag-Pd-Cu 三元合金を溶製・鑄造し、軟化・硬化処理した合金の機械的・耐変色性を調べた結果、引張り強さ、ビッカース硬さは Pd 量、Cu 量が増すにつれて増加するが、Cu 量が増すにつれて耐変色性は悪くなることを報告している。このように、Cu は金銀パラジウム合金の機械的性質の向上に重要な元素でありながら、変色や腐食と大き

なかかわりをもつと考えられる。一方、森山ら¹⁶⁾は、35 Pd-20 Cu-45 Ag 合金およびこれに Au を加えた合金を溶製し、Au 添加量を増すと耐変色性は著しく改善され、耐変色性の点からこの系の合金には Au を 20% 以上添加することが必要であると述べた。これら先人の報告から、本研究では市販の 12% 金銀パラジウム合金のなかから Cu 添加量の異なる 3 種類を、さらに Au を 20 mass% 含有する 20% 金銀パラジウム合金を加え、比較検討を行った。さらに *in vivo* では、先の研究^{4,17)}でも用いた Ti と、現在の医療保険制度で使用が認められている 14 K を比較対象として追加した。

In vivo では、7 名の被検者の下顎部分床義歯舌側面、小臼歯部から大臼歯部に 6 種類の試料を埋入した。しかし義歯床面積は限られており、舌感などを考慮に入れると、全試料を埋入できた被検者はなく、最大で 5 種類であった。このため 14 K については、3 試料となった。口腔内における金属の変色は個体差が大きい。本研究の 7 名の被検者においても、すべての埋入試料で大きな変色を示したものと、比較的小さな変色を示したものとがいた。埋入した 5 試料のうち、被検者 B では、12 CG, KI, NN が 7 名中最も大きな色差を、被検者 A では 12 CG, KI, 20 CG, Ti が最小を示した。この被検者 A, B の色差の差は、12 CG で 12.84, KI で 19.18, NN で 12.25, 20 CG で 8.77 であった。一方、各試料の平均色差は、12 CG で 26.66 (標準偏差 5.13), 14 K で 5.49 (標準偏差 1.33) を示し、金属の種類によって一定の傾向を示した。被検者による個体差はあるものの、各金属による変色の比較は十分可能であると判断した。

2. *F. nucleatum* および *S. mutans*

各試料の輝度はコントロールで高く、*F. nucleatum* で低い傾向を示したが、*F. nucleatum* と *S. mutans* による差はほとんど認められなかった。また色差は *F. nucleatum* 培養下で大きい傾向にあったが、KI, 20 CG では培養条件によって有意差は認められなかった。これは、コントロールならびに *S. mutans* でも H_2S が産生されたことに起因すると思われた。THB 培地に添加した含硫アミノ酸 L-Cys は、無菌状態でも不安定で、科学的に徐々に分解していく性質を有する。このため L-Cys を含んだ無菌培地 (コン

トロール)でも、 H_2S が平均2~28 ng/ml 産生された。一方 *S. mutans* における H_2S は平均22~47 ng/ml 産生され、コントロールで産生された H_2S 産生量を差し引いてもさらに大きいことから、*S. mutans* 培養下では生物化学的な反応が起こっていると考えられる。L-Cys が十分供給されている環境^{18,19)}では、*F. nucleatum* のように多くはないものの、コントロールや *S. mutans* においても H_2S が産生され、試料表面に硫化物を生成すると推測された。また遠藤ら²⁾は、プラークが形成されやすい不潔域では、プラーク中の微生物が酸を産生して周囲の環境の pH を低下させることにより、金属修復物の腐食を加速すると述べている。*S. mutans* では、培地の pH は常に pH 5.5~5.7 を示していた。そこで、*F. nucleatum* 培養下の試料の変色は、主に VSC の産生により、またコントロールや *S. mutans* 培養下の変色は、アミノ酸吸着や硫化物の生成などにより、加えて *S. mutans* では、pH の低下の影響によって生じたものと思われた。

F. nucleatum 培養下では、 CH_3SH は1,251~1,339 ng/ml の産生量を示した。渋谷ら²⁰⁾が行った岩手県在住80歳者664名の CH_3SH 産生量は平均 34.72 ± 79.67 ng/ml、われわれの先の調査でも平均 36.53 ± 57.09 ng/ml を示し³⁾、カルチャーチューブ内の CH_3SH 産生量は口腔内よりはるかに多かった。しかし、*in vivo* での埋入試料が、*F. nucleatum* 培養下の試料と同程度の色差を呈したことは、口腔内での変色は VSC ばかりでなく、ほかの因子の影響も受けていることを示すものと思われた。遠藤ら²⁾は、口腔内で金属修復物の腐食を促進する要因として、微生物の代謝による酸および硫化水素の発生、異種金属の接合、咬合・咀嚼による機械的作用、隙間の存在をあげており、口腔内での金属の変色や腐食は、さまざまな要因が総合的に作用した結果と考えられた。

3. 金銀パラジウム合金の組成と変色

本研究では、12 CG がほかの試料と比較して明確な変色を示し、Cu を20.0 mass%含む合金は耐変色性に劣ることが示された。しかし Cu を14.5 mass%含む KI が、NN よりも小さな変色を示す傾向にあったことは、耐変色性が Cu の添加量ばかりでなく、合金組織によって決定されていると推測された。森山ら¹⁶⁾は、20 Au-28 Pd-16 Cu-36 Ag 合金が実用合金とし

てあげられると述べている。20 CG はこの組成に近く、12% 金銀パラジウム合金に比べて変色が少ない傾向にあった。しかし、Cu および Au の添加量が異なる4種類の金銀パラジウム合金は、培養環境、口腔内のいずれにおいても、色差10以上の変色を認めた。この結果は、市販の金銀パラジウム合金の耐変色性は合金組成の影響を受けるものの、口腔内の腐食性が高い患者では、いずれの組成の合金においても耐変色性が十分でなく、著しい変色を示すことを示唆するものと思われた。

これに対し、Ti や14 K の変色は小さく、特に14 K の色差は12 CG の約1/5、20 CG の1/2以下であった。12 CG の色差が34.22であった被検者においても14 K は6.07を示したことから、金銀パラジウム合金に著しい変色を示す患者に、Ti や金合金の使用が有効であることが確認された。

金銀パラジウム合金はすべての症例で変色を示すわけではなく、その度合いには個体差がある。個々の口腔内環境を大きく変えることは難しく、また臨床的には変色防止のための金属材料側からの対策にも限りがある。現在の医療保険制度では金銀パラジウム合金のほかに、クラスプでは14 K、Co-Cr 合金などの使用が認められている。Co-Cr 合金が変色をほとんど生じないことは、先の研究^{3,4,17)}や臨床的にも証明されている。現状では、口腔内で金銀パラジウム合金が変色する患者では、Co-Cr 合金や Ti、金合金などのほかの金属の使用が望ましいと思われた。今後、部分床義歯の補綴治療が必要な患者については、唾液の検査や VSC 産生能などの検査を行い、金銀パラジウム合金の変色に対する予測が行われることが望まれる。

V. 結 論

現在市販されている金銀パラジウム合金の合金組成と耐変色性との関係を明らかにすることを目的に、*in vitro* および *in vivo* 両面から検討を加えたところ、以下の結論を得た。

1. 4種類の金銀パラジウム合金ともに、VSC 産生量の多い *F. nucleatum* 培養下で大きな変色を示す傾向にあった。

2. Cu を20.0 mass%含む12% 金銀パラジウム合金の変色が大きく、20% 金銀パラジウム合金の変色

は小さい傾向にあった。また Ti や 14 K の変色は、金銀パラジウム合金に比べ小さかった。

3. 4 種類の金銀パラジウム合金は、*in vitro* および *in vivo* ともに色差 10 以上の変色を認めた。

市販の金銀パラジウム合金の耐変色性は合金組成の影響を受けるが、口腔内の腐食性が高い患者では、いずれの組成の合金においても耐変色性が十分でなく、著しい変色を示すことが確認された。

本論文の一部は、第 106 回日本補綴歯科学会学術大会 (2001 年 10 月 27 日、盛岡) において発表した。また本研究の一部は、平成 13 年度文部科学省科学研究費補助金 (課題番号: 13672061) で行われた。

文 献

- 1) 松田浩一, 宇野 豊, 坂井秀行ほか. 歯科用金銀パラジウム合金の人工唾液中ならびに口腔内での腐食挙動について. 日歯保存誌 29: 260-264, 1986.
- 2) 遠藤一彦, 大野弘機, 松田浩一ほか. 口腔内で腐食した金属修復物の事例解析. 歯科技工 23: 1166-1175, 1995.
- 3) 高山慈子, 三浦英司, 細井紀雄ほか. 金銀パラジウム合金の変色に関する臨床的研究—口腔微生物叢, 口腔内揮発性硫化物—. 補綴誌 44: 208-220, 2000.
- 4) 高山慈子, 三浦英司, 細井紀雄ほか. 金銀パラジウム合金の変色に関する研究 第 1 報 口腔微生物の影響. 補綴誌 46: 223-232, 2002.
- 5) 石川正夫, 渋谷耕司. 口腔微生物による揮発性硫黄化合物の産生. 歯基礎誌 27: 180, 1985.
- 6) 石川正夫. 口臭の発生と口腔内細菌. 化学と工業 42: 138-139, 1989.
- 7) 宮崎秀夫. 口臭の原因疾患と臭気物質. デンタルダイア 2: 34-36, 1999.
- 8) 海津健樹. ガスクロマトグラフィーによる口腔内揮発性硫化物の分析. 日歯周誌 18: 1-12, 1976.
- 9) 吉成正雄, 丹野 研. 歯科用合金の変色の測定方法. DE 61: 34-40, 1982.
- 10) ミノルタ. 色を読む話—色彩管理は「感覚」から「知覚」へ— 16-20, 東京: ミノルタ株式会社計測機器国内販売部, 1992.
- 11) 福井壽男, 篠田 了, 向井正視ほか. 歯科用金合金および金—パラジウム—銀合金の引張特性と疲労特性に及ぼす熱処理の影響. 歯材器 11: 141-148, 1992.
- 12) 高橋志郎, 新家光雄, 福井壽男ほか. 金銀パラジウム合金の破壊特性に及ぼす熱処理条件の影響. 歯材器 15: 577-584, 1996.
- 13) 三浦英司, 高山慈子, 細井紀雄. 金銀パラジウム合金の変色に関する臨床的研究 第 2 報 熱処理の影響. 歯材器 19: 80, 2000.
- 14) 市野瀬志津子. 歯科用金銀パラジウム合金の各種溶液中での腐食. 歯材器 11: 149-168, 1992.
- 15) 貴船 武, 中村健吾, 後藤真一. 鑄造用 Ag-Pd-Cu 合金の諸性質. 歯材器 6: 768-787, 1987.
- 16) 森山京介, 中村健吾, 後藤真一. 35 Pd-20 Cu-45 Ag 合金の諸性質に及ぼす金添加の影響. 歯材器 10: 606-623, 1991.
- 17) 高山慈子, 川井善之, 滝新典生ほか. 歯科鑄造用金属の変色および付着物に関する臨床的研究. 補綴誌 43: 719-731, 1999.
- 18) Tonzetich J, Kestenbaun RC. Odor production by human salivary fractions and plaque. Arch Oral Biol 14: 815-827, 1969.
- 19) Tonzetich J. Production and origin of oral malodor—a review of mechanism and methods of analysis. J Periodontol 48: 13-20, 1977.
- 20) 渋谷耕司, 石川正夫, 常田文彦ほか. 岩手県在住 80 歳者の舌苔のメチルメルカプタン産生能. 口腔衛生会誌 48: 394-395, 1998.

著者連絡先: 高山 慈子

〒230-8501 神奈川県横浜市鶴見区鶴見
2-1-3

TEL: 045-581-1001

FAX: 045-573-9599

E-mail: takayama-y@tsurumi-u.ac.jp

A Study on Discoloration of Ag-Pd-Au Alloy

Part 2. Relationship between the Composition of Ag-Pd-Au Alloys and Prevention of Discoloration

Takayama Yasuko, Miura Eiji, Hosoi Toshio, Ishikawa Masao* and Shibuya Koji*

The First Department of Prosthetic Dentistry, Tsurumi University School of Dental Medicine
(Chief : Prof. Hosoi Toshio)

*The Lion Foundation for Dental Health

J Jpn Prosthodont Soc 47 : 652-661, 2003

ABSTRACT

Purpose : The relationship between the composition of Ag-Pd-Au alloys and prevention of discoloration were evaluated both *in vitro* and *in vivo*.

Materials and Methods : Metal specimens of four types of Ag-Pd-Au alloy were incubated in THB (Todd Hewitt Broth) broth for four weeks at 37°C. Oral microorganisms such as *Fusobacterium nucleatum* or *Streptococcus mutans* were incubated in the THB broth. After incubation, the luminance of metal specimens was measured and color differences (ΔE^*ab) due to discoloration were evaluated according to the CIELab color system. In addition, six types of metal specimens (Ag-Pd-Au alloy, titanium and 14 K gold alloy) were embedded in dentures, and removed from the dentures after two months. The ΔE^*ab of the metal specimens was then evaluated.

Results : For the Ag-Pd-Au alloy incubated with *Fusobacterium nucleatum*, the value of luminance decreased and the ΔE^*ab value increased due to corrosion which proceeded through metal sulfide formation in the presence of CH_3SH and H_2S produced by *Fusobacterium nucleatum*. Discoloration of 12 mass % Ag-Pd-Au alloy containing 20.0 mass % of Cu was marked, whereas ΔE^*ab in Ti and 14 K were slight. ΔE^*ab in the four types of Ag-Pd-Au alloys with different compositions was more than 10 both *in vitro* and *in vivo*.

Conclusions : The prevention of discoloration was influenced by the composition of Ag-Pd-Au alloys (Cu : 10.0-20.0 mass %, Au : 12.0 or 20.0 mass %). However, it was difficult to prevent the discoloration of commercially available Ag-Pd-Au alloys with the current compositions for patients having high corrosive influence on the mouth.

Key words

Ag-Pd-Au alloy, discoloration, color difference, *Fusobacterium nucleatum*, *Streptococcus mutans*