Ca, Pを含む生体組織のエキシマレーザー照射効果

原口能純、堀 清太郎、中山斌義、久保宇市

近畿大学理工学部

Effect of excimer laser irradiation on tissue contained with Ca,P atoms
Yoshizumi Haraguchi, Seitaro Hori, Takeyoshi Nakayama, and Uichi Kubo
Fac. of Sci. and Technol., Kinki Univ.

ABSTRACT

The interaction of UV laser light with hard tissue has been investigated. Cow thighbone and teeth enamel were irradiated by excimer lasers; ArF (193 nm) and KrF (248 nm). Electron Probe Micro Analysis (EPMA) was used to know the ratio of Ca atoms and P atoms (Ca/P) on the irradiated surface.

In the case of cow thighbone, Ca/P ratio increased by ArF laser irradiation of low intensity comparing with that of the control. On the other hand, for KrF laser irradiation, the ratio slightly increased only at high intensity.

In the case of teeth enamel, the ratio is enhanced by KrF laser irradiation and no change was observed by ArF laser irradiation.

These results can be explained by the relation between bond strength of Ca-O and P-O and photon energy and the type of photon absorption.

Key Words: Excimer laser irradiation, Tissue, Bone, Ca/P ratio, EPMA

1. はじめに

エキシマレーザーは紫外発振のパルスレーザーであり、赤外、可視域のレーザーに比べて光子エネルギーが高い。従って骨や歯などの生体硬組織に照射した場合、熱作用の他、光化学作用により組織の分子結合を切断し、非炭化切開

を可能にすると思われる。今まで我々は、各種エキシマレーザーの骨切開能力を調べるため、ArF (193nm)、KrF (248nm)、XeCl (308nm)の3種類のエキシマレーザーを用いて骨穿孔実験を行った。その結果、波長の短いレーザーほど穿孔閾値が低く、骨表面の炭化が少なく、ま

た鋭い穿孔が可能なが判った。本論文では、エキシマレーザーの波長による光化学作用の違いをミクロな立場から観るため、エキシマレーザーを照射した生体硬組織表面をEPMA（電子プローブマイクロアナライザー）で観察し、原子組成の変化を調べた結果を報告する。

2. 原理と方法

表1は生体硬組織に含まれるCa、Pの各結合エネルギーと3種のエキシマレーザーの光子エネルギーを示したものである。CaとOの結合エネルギーは、ArF、及びKrFレーザーに比べて1重結合の場合は低く、2重結合の場合は高い。また、PとOの結合エネルギーは、1重結合、2重結合のどちらもArFレーザーとKrFレーザーの光子エネルギーの中間にある。従ってこの2つのレーザーをCaやPを含む生体組織に照射したとき、光化学作用による分子結合の切断に違いが生じると思われる。

試料には、骨及び歯牙組織を用いた。骨組織は有機成分と無機成分で構成されており、有機成分は主にコラーゲン、無機成分は主にハイドロキシアパタイト $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ である³⁾。また歯表面はハイドロキシアパタイト多結晶であるエナメル質で被われており⁴⁾、有機成分はほとんど含まれていない。従って、これらの試料はどちらもCa、P原子を含んでいる。

これらの試料表面にArF、及びKrFレーザーを繰り返し周波数2ppsで2000pulse照射後、

未照射部分と照射部分のCaとPの組成比をEPMAで測定した。

3. 実験結果

3. 1 骨組織のエキシマレーザー照射効果

図1(a)、(b)にEPMAで測定した骨組織のCaとPの組成比を示す。(a)はArFレーザー、(b)はKrFレーザー及び比較のためCO₂レーザーを照射した骨組織表面のCaとPの組成比を調べた結果である。(a)におけるArFレーザーの照射強度はそれぞれ0.1、0.43J/cm²であり、(b)におけるKrFレーザーの照射強度はそれぞれ0.5、2.0J/cm²である。またCO₂レーザーの照射強度は1J/cm²である。

ArFレーザーでは照射強度0.1J/cm²の場合、組成比の変化はほとんど見られないが、照射強度0.5J/cm²の場合ではCa/Pの値が増加していることから、P原子の割合が減少していることが判る。またKrFレーザーの場合、ArFレーザーで変化が見られた照射強度とほぼ同じ(0.5J/cm²)にもかかわらず組成比にほとんど変化が見られない。しかし照射強度2.0J/cm²の場合には、Ca/Pの値がわずかながら増加しており、P原子の減少が見られる。CO₂レーザーの場合は組成比に全く変化が見られなかった。なお(a)、(b)における未照射試料でCa/Pの値が異なるのは実験に用いた骨試料が同一個所から切り出したものでない為である。

表1 エキシマレーザーの光子エネルギーと結合エネルギー^{1), 2)}

	Ca=O	ArF	P-O	P=O	KrF	Ca-O
E(eV)	11	6.4	6.2	5.2	5	4.8

(a) ArFレーザーの場合

(b) KrF、及びCO₂レーザーの場合

図1 各種レーザー照射による骨組織表面の原子組成変化

3. 2 歯牙組織のエキシマレーザー照射効果

図2は、ArF及びKrFレーザーを歯表面に照射した後、測定したCaとPの組成比である。照射強度はいずれも0.5J/cm²である。

ArFレーザーの場合、骨組織では照射強度0.43J/cm²で組成比に大きな変化が見られたが、歯牙組織では照射強度が0.5J/cm²であっても組成比に変化は見られなかった。またKrFレーザーでは、骨組織で変化のなかった照射密度(0.5J/cm²)であるにもかかわらずCa/Pの値が増加し、P原子の割合が減少している。

図2 エキシマレーザーによる歯牙組織表面の原子組成変化

4. 検討

骨組織の場合、ArFレーザー(0.43J/cm²)でP原子の割合が減少(Ca/Pの増加)したのは、ArFレーザーの光子エネルギー(6.4eV)によりPとOの結合が切断され、Pの放出が起こるためと考えられる。またこのことから同時に、CaとOの結合はCa=O(11eV)の結合が主だと考えられる。低強度照射(0.1J/cm²)では変化がなかったが、これはレーザー光がほとんど骨組織の有機成分に吸収されてしまい、無機成分に変化が生じるほどの照射強度に達していなかったためと思われる。KrFレーザーでは

高強度照射($2\text{J}/\text{cm}^2$)の場合のみ変化が見られたが、これはPとOの結合を切断するにはKrFレーザーの2光子吸収のエネルギー(10eV)が必要なためと思われる。また CO_2 レーザーでは光子エネルギーが低く(0.12eV)、熱的な効果しか起こらないと考えられる。

歯牙組織の場合、KrFレーザーではP原子の割合が減少し、ArFレーザーでは全く変化が見られなかったが、これは以下に述べるように2光子吸収によるものと思われる。歯表面のエナメル質は無機質のみで骨組織は多くの有機成分を含んでいる。有機成分の紫外域での吸収は無機成分に比べて非常に大きいため、歯表面に含まれるハイドロキシアパタイトでは骨組織に比べて2光子吸収が起こりやすくなる。従って、ArFレーザーでは2光子吸収(12.8eV)によりPとO、さらにCaとOの結合が切断されるためCaとPの原子組成比に変化はないが、KrFレーザーでは2光子吸収(10eV)でPとOの結合のみが切断されるため組成比に変化が生じたものと考えられる。

以上の結果をまとめて表2に示す。

5. まとめ

生体硬組織にエキシマレーザーを照射すると、光化学作用により無機成分に含まれるCa及び

P原子の結合が切断される。ArFレーザーでは1光子の吸収によりP原子の結合が、2光子吸収によりCa原子の結合が切断される。しかし、KrFレーザーは光子エネルギーがCaやPの結合エネルギーより小さいため、2光子吸収でもP原子の結合は切断できるがCa原子の結合は切断できない。また歯の場合、有機成分によるレーザーパワーの吸収がほとんどないため、無機成分に対する2光子吸収の確率が高く、骨の場合よりCaやPの結合が切断されやすくなることが判った。

参考文献

- 1) R.C.Weast and M.J.Astle ed.:
CRC Handbook of Chemistry and Physics
60th edition (CRC Pres, Inc., 1980), p.F221,
p.F224, p.F231, p.F235
- 2) R.T.Sanderson: 坪井正道, 武貞啓子訳
: 化学結合と結合エネルギー (講談社
サイエンティフィク, 1979), p.155
- 3) 須田立雄, 小澤英浩, 高橋栄明: 骨の化学
(医歯薬出版株式会社, 1987), p.110,
p.122
- 4) 文献3), p.76, p.122

表2 エキシマレーザーの生体硬組織に対する効果

	照射強度 (J/cm^2)	骨組織		歯エナメル質	
		Ca/Pの変化	変化の原因	Ca/Pの変化	変化の原因
KrF	2 0.5	少 無し	2光子吸収 —	— 少	— 2光子吸収
ArF	0.43 0.1	多 無し	1+2光子 —	無し ($0.5\text{J}/\text{cm}^2$) —	2光子吸収 —
CO_2	1	無し	—	無し	—