光触媒テクノロジーを応用した親水コーティングによる 義歯床のプラークコントロールに関する研究

第3報 コーティング剤が色素沈着に及ぼす影響について

楨 原 絵 理 ・ 鱒 見 進 一 ・ 河 野 稔 広
帆 鷺 秀 一 郎

九州歯科大学口腔機能科学専攻口腔機能再建学講座顎口腔欠損再構築学分野

平成 20 年 12 月 2 日受付

平成 21 年 3 月 4 日受理

Denture Plaque Control on Titanium Dioxide Coated Acrylic Resin Plates

Part 3: Effect of Titanium Dioxide Solution against Deposition of Stain

Eri Makihara, Shin-ichi Masumi, Toshihiro Kawano
and Shuichiro Howashi

Division of Occlusion & Maxillofacial Reconstruction,
Department of Oral Functional Reconstruction,
Science of Oral Functions,
Kyushu Dental College, Kitakyushu, Japan

E-mail: maki-eri@kyu-dent.ac.jp

Abstract

Denture plaque control is very important for elderly patients wearing removable dentures to keep their oral cavity healthy. We thought that a titanium dioxide solution has effect of removing of denture plaque. The purpose of this study was to evaluate the effect of titanium dioxide solution against deposition of stains (cigarette, tea, curry) on polymethylmethacrylate resin plate. The results suggested that titanium dioxide solution was useful for not only preventing from the deposition of stains but also removing stains.

Key words: Titanium dioxide solution/Denture plaque control/ Polymethylmethacrylate/
Stains

抄 録

本研究の目的は、光触媒酸化チタン薄膜コーティング剤を義歯床レジン表面にコーティングすることにより、容易にプラークコントロールが行えるか否かについて検討することにある。今回は、本剤を義歯床用レジン表面にコーティングすることで、タバコのヤニ、紅茶およびカレーの色素に対する除去効果の有無について検討を行った。色素

沈着前のレジンプレートではコーティングの有無による色調変化は認められなかったが、3種の色素沈着後のプレートはいずれもコーティングなしの方がコーティングありと比較して色調変化が大きくなることがわかった。また、色素の違いにより、レジンプレートの色調も異なることがわかった。さらに、超音波洗浄後のプレートは、いずれも色素が除去されることがわかった。以上のことより、義歯床表面に光触媒酸化チタン薄膜をコーティングすることにより、色素沈着の予防および除去に有用であると思われる。さらに、超音波洗浄を行うことで効果的に色素除去が可能とあることがわかった。

キーワード：光触媒酸化チタン/デンチャープラークコントロール/義歯床用レジン/色素

緒 言

最近話題になっている光触媒酸化チタン薄膜コーティング水溶液は、環境および生物に対して無害のコーティング剤であり、防臭、消臭、抗菌、殺菌、防カビ・防藻、防汚、腐敗防止などの効果があると報告されている^{1,2)}。歯科領域では、これまでに色素の除去効果について報告されている程度で³⁾、除菌効果について検討した報告は見当たらない。材料自体を床用レジンに混入した検討も行われているが⁴⁾、床用レジン自体の機械的強度に影響があるため、さらなる検討が必要であると思われる。

本研究の目的は、本材料を義歯床レジン表面にコーティングすることにより、容易にプラークコントロールが行えるか否かについて検討することにある。そこで、まず第1報として、義歯床用レジン表面に対する光触媒酸化チタン薄膜コーティング水溶液のコーティング方法について検討し、レーズ研磨したレジンプレート上に界面活性剤を添加したコーティング水溶液を筆にてコーティングする方法が最良であることを報告した⁵⁾。つぎに第2報として、清掃法の違いがコーティング剤に及ぼす影響について検討し、光触媒酸化チタン薄膜コーティング剤を塗布した義歯床用レジンに対する清掃法としては、流水のみ、超音波洗浄器および義歯洗浄剤での清掃は問題がないが、義歯用ブラシでの清掃を行うとコーティング薄膜はほとんど剥離してしまうことを報告した⁶⁾。

今回はその第3報として、光触媒酸化チタン薄膜コーティング水溶液をコーティングすることで、タバコのヤニ、紅茶およびカレーの色素に対する除去効果について検討を行ったので報告する。

材料および方法

1. 試験片の作製

加熱重合型アクリリックレジン (クイックアクリン、

ジーシー) を用いて 40×10×2 mm のレジンプレートを作製した。レジンプレートの粉液比および硬化方法はメーカーの指示に従って行い⁶⁾、重合後、プレート表面は、日常臨床における義歯床を想定し、ペーパーコーン (粗・中・細) およびシリコンポイントによる研磨後、レーズ研磨を行った。

2. コーティング方法

レーズ研磨後のレジンプレートは水溶液の表面張力により、均一なコーティングは不可能であるため、レジンプレートをレーズ研磨後、片面のみにコーティング剤に少量の界面活性剤 (シュールミスト; GC 社, 0.1 ml/ml) を添加したコーティング剤 (TPX 混合溶液; 鯉コーポレーション) を筆でコーティングした⁵⁾。さらに、コーティング後多目的光重合器 (α -LIGHT II, モリタ) を用いて、レジンプレート表面に 20 秒間光照射 (光波長 600 nm, 320 W) した。なお、反対側はコーティングを行わず、コントロールとした。

3. 色素沈着試料の作製

3種の色素沈着試料について各10枚ずつ、合計30枚の試験片を作製した。

A. タバコ

逆さにしたピーカー中でタバコ (Peace, JT) を10本燻らせた後、レジンプレートをに入れてピーカー周囲を密閉した状態で8時間放置した。

B. 紅茶

ティーバッグ (Royal Doulton Tea, Royal Doulton) 1包 (2 g) を 200 ml の熱湯を入れたピーカーに3分間浸漬し紅茶溶液を作製後、レジンプレートを8時間浸漬した。

C. カレー

カレー固形ルー (ジャワカレー, 中辛, ハウス食品) を熱湯で溶解して作製したカレー溶液 (ルーの濃度: 0.17 g/ml) を入れたピーカー中に8時間浸漬した⁸⁾。

なお、紅茶およびカレーについてはピーカーを 60℃

ウォーターバスに入れて保温した状態で行った。

8時間浸漬した後の各色素沈着試料を5分間流水のみで洗浄を行った。さらに、超音波洗浄器（ウルトラソニッククリーナー SUC-35, 松風）に5分間プレートを浸漬した。

4. 評価方法

5分間水洗した各色素沈着試料について、シェードアイ NCC（松風）を用いた器械測色による評価を行った。次に、超音波洗浄器による洗浄後の各試料も同様に評価した。測色結果は XYZ および $L^*a^*b^*$ 表示で数値化して統計処理を行うとともに、特に $L^*a^*b^*$ 表示については、各試料から得られた測色結果を Adobe Photoshop CS ver. 8.0（Adobe 社）のカラーピッカーを用いて実測値を入力し、色を合成して肉眼的に検討した。

結 果

1. 色素沈着前におけるコーティングの有無による比較

色素沈着前のレジンプレートのコーティングの有無による色調について比較検討したところ、コーティングありのレジンプレートの色調は、 $X=39.8\pm1.40$, $Y=32.9\pm1.30$, $Z=24.2\pm0.95$, $L^*=64.0\pm1.05$, $a^*=29.0\pm0.35$, $b^*=16.9\pm0.31$ であった。また、コーティングなしのレジンプレートの色調は、 $X=39.7\pm0.67$, $Y=32.4\pm0.62$, $Z=22.6\pm0.55$, $L^*=63.7\pm0.51$, $a^*=30.2\pm0.80$, $b^*=19.0\pm0.15$ となり、Z 値に有意差が認められたが、コーティングの有無による差はほとんど認められなかった。また、肉眼的評価においても、両者における差はほとんど認められなかった（図 1）。

2. 水洗後における各色素沈着試料のコーティングの有無による色調の比較

水洗後における各色素沈着試料のコーティングの有無による色調の測色結果（xy 色度図）を図 2 に示す。

A. タバコ

水洗後におけるタバコの色素沈着試料のコーティングの有無による色調について比較検討したところ、コーティングありのレジンプレートの色調は、 $X=37.0\pm1.67$, $Y=30.9\pm1.61$, $Z=22.3\pm1.22$, $L^*=62.4\pm1.36$, $a^*=27.1\pm0.53$, $b^*=17.3\pm1.12$ となった。コーティングなしのレジンプレートの色調は、 $X=35.9\pm1.54$, $Y=29.3\pm1.37$, $Z=19.5\pm0.72$, $L^*=61.0\pm1.20$, $a^*=29.5\pm0.42$, $b^*=20.1\pm0.96$ となり、Y 値および Z 値に有意差が認められた。また、肉眼的評価において、コーティングなしのレジンプレートはコーティングありのレジンプレートと比較して、タバコの色素沈着により黄みがかった

色調となることがわかった（図 3-a）。

B. 紅茶

水洗後における紅茶の色素沈着試料のコーティングの有無による色調について比較検討したところ、コーティングありのレジンプレートの色調は、 $X=36.5\pm1.76$, $Y=30.8\pm1.61$, $Z=21.6\pm1.34$, $L^*=62.3\pm1.35$, $a^*=25.8\pm1.25$, $b^*=18.5\pm1.28$ となった。コーティングなしのレジンプレートの色調は、 $X=35.3\pm1.65$, $Y=29.0\pm1.45$, $Z=19.2\pm1.13$, $L^*=60.8\pm1.26$, $a^*=28.6\pm0.79$, $b^*=20.2\pm0.67$ となり、Y 値および Z 値に有意差が認められた。また、肉眼的評価において、コーティングなしのレジンプレートはコーティングありのレジンプレートと比較して、紅茶の色素沈着により赤みがかった色調となることがわかった（図 3-b）。

C. カレー

水洗後におけるカレーの色素沈着試料のコーティングの有無による色調について比較検討したところ、コーティングありのレジンプレートの色調は、 $X=38.1\pm2.18$, $Y=31.7\pm1.99$, $Z=19.3\pm1.34$, $L^*=63.1\pm1.69$, $a^*=27.9\pm1.16$, $b^*=24.0\pm1.22$ となった。コーティングなしのレジンプレートの色調は、 $X=38.8\pm1.84$, $Y=32.6\pm1.96$, $Z=17.5\pm1.27$, $L^*=63.8\pm1.59$, $a^*=27.1\pm1.60$, $b^*=27.9\pm2.62$ となり、Z 値に有意差が認められた。また、肉眼的評価において、コーティングなしのレジンプレートはコーティングありのレジンプレートと比較して、カレーの色素沈着により黄みがかった色調となることがわかった（図 3-c）。

3. 超音波洗浄後における各色素沈着試料のコーティングの有無による色調の比較

超音波洗浄後における各色素沈着試料のコーティングの有無による色調の測色結果（xy 色度図）を図 4 に示す。

A. タバコ

超音波洗浄後におけるタバコの色素沈着試料のコーティングの有無による色調について比較検討したところ、コーティングありのレジンプレートの色調は、 $X=35.9$

図 1 色素沈着前のレジンプレートのコーティングの有無による色調の比較。

図2 3種試料における水洗後の測色結果 (xy色度図).

図4 3種試料における超音波洗浄後の測色結果 (xy色度図).

図3 水洗後における各色素沈着試料のコーティングの有無による色調の比較.

a. タバコ b. 紅茶 c. カレー

図5 超音波洗浄後における各色素沈着試料のコーティングの有無による色調の比較.

a. タバコ b. 紅茶 c. カレー

± 2.03 $Y=29.4 \pm 1.93$, $Z=20.8 \pm 2.59$, $L^*=61.1 \pm 1.69$, $a^*=29.1 \pm 1.09$, $b^*=18.7 \pm 1.64$ となった. コーティングなしのレジプレートの色調は, $X=35.3 \pm 1.55$, $Y=28.6 \pm 1.38$, $Z=18.9 \pm 0.73$, $L^*=60.4 \pm 1.23$, $a^*=30.1 \pm 0.45$, $b^*=20.1 \pm 0.85$ となり, Z値に有意差が認められた. また, 肉眼的評価において, 超音波洗浄を行うことで, コーティングありのレジプレートはコーティングなしのレジプレートと比較して, 色素沈着前のプレートの色調により近くなることがわかった (図5-a).

B. 紅茶

超音波洗浄後における紅茶の色素沈着試料のコーティ

ングの有無による色調について比較検討したところ, コーティングありのレジプレートの色調は, $X=35.5 \pm 2.39$ $Y=29.8 \pm 2.20$, $Z=20.7 \pm 1.40$, $L^*=61.5 \pm 1.84$, $a^*=26.1 \pm 1.22$, $b^*=18.6 \pm 1.44$ となった. コーティングなしのレジプレートの色調は, $X=34.7 \pm 2.47$, $Y=28.4 \pm 2.31$, $Z=18.7 \pm 1.41$, $L^*=60.2 \pm 1.96$, $a^*=28.7 \pm 0.78$, $b^*=20.3 \pm 0.76$ となり有意差は認められなかったが, 肉眼的評価において, 超音波洗浄を行うことで, コーティングありのレジプレートはコーティングなしのレジプレートと比較して色素沈着前のプレートの色調により近くなることがわかった (図5-b).

C. カレー

超音波洗浄後におけるカレーの色素沈着試料のコーティングの有無による色調を比較検討したところ、コーティングありのレジンプレートの色調は、 $X=37.2 \pm 2.65$ $Y=30.8 \pm 2.40$, $Z=18.6 \pm 1.31$, $L^*=62.3 \pm 2.02$, $a^*=28.2 \pm 0.79$, $b^*=24.1 \pm 1.61$ となった。コーティングなしのレジンプレートの色調は、 $X=38.1 \pm 2.04$, $Y=31.9 \pm 2.06$, $Z=18.6 \pm 1.03$, $L^*=63.2 \pm 1.67$, $a^*=27.0 \pm 1.80$, $b^*=26.2 \pm 3.27$ となり、 Z 値に有意差が認められた。また、肉眼的評価において、超音波洗浄を行うことで、コーティングありのレジンプレートはコーティングなしのレジンプレートと比較して、色素沈着前のプレートの色調により近くなることがわかった (図 5-c)。

考 察

1. 色素沈着試料について

義歯床の主な材料であるアクリル系樹脂は多孔性で吸水性があり、汚れやすきにおいがつきやすい⁹⁾。そのため、清掃を怠ると口臭発生の原因となり、細菌が付着しやすくなってしまふ。また、患者に対するアンケートでは義歯の汚れについて気になる者が圧倒的に多く、その原因として食べかすだけでなく、歯石やタバコのヤニと考えている患者が多いことが明らかとなっており¹⁰⁾、また、日常臨床において患者の嗜好食品により義歯床の色調の変化やにおいの付着が生じている経験をする。そこで、色素沈着試料モデルとしては、原因物質でもあり、歯の審美性に影響を与えともいわれているタバコ¹¹⁾、有色飲食物として容易に手に入る紅茶、さらに付着物として粘着性が高く、油分を含んだカレー¹²⁾ を選択した。

2. 超音波洗浄法について

我々は、義歯床の清掃法の違いがコーティング剤に及ぼす影響について検討し、光触媒酸化チタン薄膜コーティング剤を塗布した義歯床用レジンに対する清掃法としては、流水のみ、超音波洗浄器および義歯洗浄剤での清掃は問題ないことを報告した⁹⁾。また、さまざまな義歯洗浄法について検討した報告の中で、超音波洗浄法による歯科診療用器具の種々の付着物に対する洗浄効果は高いことが知られている^{13,14)}。そのため、色素沈着試料を作製後、超音波洗浄による色素除去効果を検討することとした。

3. 色調評価について

目視観察による評価は、比色環境 (照明条件、背景)

や観察者の色彩に対する知識・認識度・年齢などにより見え方が変化し、決定される色調に影響を及ぼす。一方、器械測色は、視感比色法と異なり、比色環境に影響されず数値による色調表現が可能のため、色調に関する伝達誤差が生じないという利点がある¹⁵⁾。そのため、今回はシェードアイ NCC による器械測色を行い、測色結果を XYZ および $L^*a^*b^*$ 表示で数値化した。

XYZ 表色系とは、国際照明委員会 (CIE) が 1931 年に定めた色の統一的な表示基準で、XYZ の 3 種の色光を原刺激とする混色系の表色法であり、定量的な色の表現や、色の再現という点で非常に優れており、色覚などの研究の場で、色を表現する際に最も多く使用されている表色法である¹⁶⁾。

$L^*a^*b^*$ 表色系とは、日本の工業分野での色彩管理における色差の測定に最も広く利用され¹⁷⁾、どの点の色についても人の感覚に併せるように調整したシステムで比較的共通した色差値が得られるという利点がある。一般に、 L^* 値は明度を示し、値が大きくなるほど明るいことを示している。一方で、色相と彩度は a^* 値および b^* 値で示し、 a^* 値は大きくなるほど赤色を増し、小さくなるほど緑色を増す。また、 b^* 値は大きくなるほど黄色を増し、小さくなるほど青色を増すといわれている¹¹⁾。

4. コーティングの有無による各色素沈着試料の色調変化について

まず、色素沈着前のレジンプレートのコーティングの有無による色調変化にはほとんど差は認められなかった。

次に、水洗後における各色素沈着試料のコーティングの有無による色調の変化について検討したところ、コーティングなしのレジンプレートはコーティングありのレジンプレートと比較して、タバコの色素沈着により黄みがかかった色調となることがわかった。また、コーティングなしのレジンプレートはコーティングありのレジンプレートと比較して、紅茶の色素沈着により赤みがかかった色調となることがわかった。さらに、コーティングなしのレジンプレートはコーティングありのレジンプレートと比較して、カレーの色素沈着により黄みがかかった色調となることがわかった。このことから、色素沈着試料の違いにより、義歯床表面の色調変化に違いが生じることがわかった。このことから、義歯床表面に光触媒酸化チタン薄膜をコーティングすることにより、色素沈着の予防および超音波洗浄法を併用することで除去に有用であることがわかった。

5. 洗浄方法の違いによる色調変化について

各色素沈着試料における水洗後および超音波洗浄後のレジプレートの色調変化について検討したところ、紅茶およびカレーにおいてはいずれも有意差は認められなかったが、タバコにおいてY値 ($p < 0.05$)、L*値 ($p < 0.05$) および a*値 ($p < 0.001$) に有意差が認められ、超音波洗浄後のレジプレートは、色素沈着前の色調により近づくことがわかった。このことから、超音波洗浄を行うことでタバコの色素は除去されることがわかった。

結 論

義歯床用レジン表面に光触媒酸化チタン薄膜コーティング水溶液によるコーティングにより、3種の色素沈着試料を作製し、コーティングの有無による色素の除去効果について検討し、以下の結論を得た。

1. 色素沈着前のレジプレートの測色では、コーティングの有無による差はほとんど認められなかった。
2. 色素沈着後水洗したプレートでは、3種の試料とも、コーティングなしの方がコーティングありと比較して色調変化が大きくなった。
3. タバコ、紅茶、カレーなどの試料の違いにより、色調変化に違いがみられた。
4. 光触媒酸化チタン薄膜コーティング剤をコーティングすることにより、レジプレートへの色素沈着が減少することがわかった。
5. 超音波洗浄を行うことで、タバコの色素は除去されることがわかった。

以上のことより、義歯床表面に光触媒酸化チタン薄膜をコーティングすることにより、色素沈着の予防および除去に有用であると思われる。

参考文献

- 1) Hidaka, H., Nohar, K., Zhao, J., Pelizzetti, E and Serpone, N.: Photodegradation of surfactants XIV. Formation of NG_4^+ and NO_3^- ions for the photocatalyzed mineralization of nitrogen-containing cationic, nonionic and amphoteric surfactants. J. Photochem. Photobiol. A: Chem 91: 145-152. 1995.
- 2) 安保正一, 胡 芸, 北野政明, 竹内雅人, 松岡雅也: 酸化チタン光触媒 基礎原理から最新の可視光化の動向まで. 化学 58: 18-23, 2003.
- 3) 長谷博子, 松下調子, 明田喜仁, 大八木薫博, 熊谷崇行, 野良 亨: 二酸化チタン光触媒による義歯洗浄に関する研究—第一報 色素を用いたモデル実験—. 歯科材料・器械 23: 16-20, 2004.
- 4) Cheng, Y., Sakai, T., Moroi, R., Nakagawa, M., Sakai, H., Ogata, T. and Terada, Y.: Self-cleaning ability of a photocatalyst-containing denture base material. Dent. Mater. J. 27: 179-186, 2008.
- 5) 植原絵理, 鱒見進一, 有田正博, 竹内敏洋, 河野稔広, 帆鷺秀一郎, 椿 幸雄: 光触媒酸化チタンコーティングによる義歯床のプラークコントロールに関する研究 第1報 義歯床表面への親水チタンコーティング法の検討. 九州歯誌 61: 82-86, 2007.
- 6) 植原絵理, 鱒見進一, 有田正博, 帆鷺秀一郎, 河野稔広, 鬼塚謙治, 古橋会治, 久保雅晴, 和久田一成: 光触媒酸化チタンコーティングによる義歯床のプラークコントロールに関する研究 第2報 清掃法の違いがコーティング剤に及ぼす影響. 九州歯誌 61: 137-140, 2007.
- 7) 佐藤博信, 竹内敏洋, 鱒見進一, 篠原 功, 豊田静夫, 井上勝一郎, 柿川 宏, 服部信一, 上原秀樹, 鬼塚 雅: 義歯裏装材および機能印象材に対する義歯清掃材の影響 (第1報). 補綴誌 26: 840-848, 1982.
- 8) 塩田陽二, 斎藤仁弘, 平野 進, 佐藤喜則, 西山 實: 義歯洗浄剤に関する研究—洗浄時間と洗浄効果—. 日歯医療管理会誌 35: 256-267, 2000.
- 9) 長谷川二郎, 平澤 忠. 歯科理工学(2). 第2版: 医歯薬出版: 1987. P.248-276.
- 10) 城戸寛史, 三宅茂樹, 鱒見進一, 小田耕平, 城戸 修, 豊田静夫: 総義歯のプラークコントロールの効果に関する臨床的調査. 九州歯誌 42: 287-292, 1988.
- 11) 長谷博子, 松下調子, 明田喜仁, 大八木薫博, 熊谷崇行, 野良 亨: 二酸化チタン光触媒による義歯洗浄に関する研究—第1報 色素を用いたモデル実験—. 歯科材料・器械 22: 16-20, 2004.
- 12) 斎藤仁弘, 升谷滋行, 塩田陽二, 廣瀬英晴, 平野 進, 西山 實: 可視光応答型酸化チタン光触媒を用いた義歯付着物の除去に関する研究. 歯科材料・器械 24: 216-220, 2005.
- 13) Raab, F. J., Taulor, C. A., Bucher, J. A. and Mann, B. L.: Scanning electron microscopic examination of ultrasonic and effective methods of surface contaminant removal from complete dentures. J. Prosthet. Dent. 65: 255-258, 1991.
- 14) 塩田陽二, 斎藤仁弘, 宮崎紀代美, 平野 進, 升谷滋行, 西山 實: 義歯洗浄剤に関する研究—超音波洗浄法による洗浄効果について—. 日歯医療管理会誌 37: 294-301, 2002.
- 15) 片山伊九右衛門, 高 承志, 劉 海山: 歯の色合わせにおける視感比色法とCIE修正色差式 (ΔE^*_{94} , ΔE^*_{00}) との関係について. 歯科の色彩 14: 19-26, 2008.
- 16) 村上浩文, 森本広志: 特集1 色覚のメカニズム 色を表現する方法. 脳 21 6: 19-22, 2003.
- 17) 森元孝之, 堀 俊太郎, 根本賢治, 光家由紀子, 山下 修, 辻上 弘, 菅谷 彰, 出口眞二: 歯科用色彩計を用いたメラニン色素沈着除去療法の経時的評価. 日歯周誌 50: 112-120, 2008.