

床用レジンの諸性質に及ぼす義歯洗浄剤の影響

(第4報) 洗浄液の pH と義歯床用材料の色差について

若狭 邦男, 廣瀬 知二, 平 雅之
野村 雄二, 辻 武司, 池田 敦治
吉田 靖弘*, 山木 昌雄

Effect of Denture Cleanser on Properties in Denture Base Resin

(Part 4) pH Value of Denture Cleanser and Colour Change Vector of Denture Base Materials

Kunio Wakasa, Tomoji Hirose, Masayuki Taira, Yuuji Nomura,
Takeshi Tsuji, Atsuharu Ikeda, Yasuhiro Yoshida
and Masao Yamaki

(平成5年8月30日受付)

緒 言

義歯洗浄剤が床用レジンの諸性質に及ぼす影響を明らかにするため、その床用レジンの機械的性質¹⁾, *in vitro* での洗浄効果²⁾ およびポリエーテルサルホン床用レジンの機械的性質³⁾ を、義歯洗浄剤を蒸留水にとかした液 (以下、義歯洗浄液とする) に浸漬することによって検討してきた。義歯洗浄は機械的清掃と化学的洗浄によって行われ、とくに義歯洗浄液では殺菌・制臭作用をもたらす⁴⁾。その構成成分はアルカリ性過酸化水素、次亜塩素酸、酸、消毒薬と酵素を含有し、それらの酸化力、加水分解や反応によって義歯が洗浄される。つまり、それぞれの洗浄液の pH 値が異なる条件下で、床用レジンの材質劣化が明らかにされ¹⁻³⁾、義歯床用軟性裏装材の弾性率や硬さの低下も指摘された⁵⁾。とくに、アクリル系床用レジン材質の劣化は長期間浸漬による洗浄剤の化学的作用による試料表面性状変化と関連する¹⁾。一方、ポリエーテルサルホン床用レジンの場合³⁾、義歯洗浄液浸漬下でも、アクリル系床用レジンよりも高い衝撃吸収性を呈した。

本研究では、表面性状変化を表わす色差 (以下、 ΔE とする) と義歯洗浄液の pH 値の関係を明らかに

するために、洗浄液に浸漬した義歯材料 (金属および床用レジン) の ΔE 値を検討する。

材料ならびに方法

I. 材 料

用いた義歯洗浄剤はステラデント (RECKITT & COLMAN Ltd, Australia, (コードは AUS とする) および RECKITT & COLMAN Ltd, England, コードは ENG とする), ライオデント (ライオン歯科衛生研究所, 東京, LIO), ピカ (ロート製薬(株), 大阪, PIK) とポリデント (小林製薬(株), POL) である。それら洗浄剤のロット番号は前報¹⁻³⁾ と同じである。対照洗浄液は蒸留水を用いて、その液に義歯材料を浸漬した試料を対照材料 (CON) とした。

用いた義歯材料は金属材料として 63.4 Ni-15.2 Cr 合金 (5% Mo, 5.5% Mn) (デントニッケル, 松風, 京都, コードは A1 とする) および 69 Au-4 Pt-2 Pd 合金 (キャストینگゴールドタイプ IV, 亀水化学工業, 大阪, A2) であり、床用レジンとして acrylic plate (透明, サンプラテック社, 大阪, コードは R1 とする), Natural resin (加熱重合型床用レジン, (株) ニッシン, 京都, R2) と polyethelsulphone 床用レジン (VICTRE, 住友化学工業(株), 東京, R3) である。

広島大学歯学部歯科理工学講座 (主任: 山木昌雄教授)

* 広島大学歯学部歯科補綴学第1講座 (主任: 赤川安正教授)

II. 測定方法

1. 試験体形状

義歯材料の試験体は板状試験片 15×15×2 mm (板厚=2 mm) である。それぞれの洗浄液浸漬試験体の数は各試験項目ごとに3個とし、それぞれ5回試験をくりかえした。

2. pH 値測定

pH 値は、義歯洗浄剤を含む洗浄液 (蒸留水 100 mL にメーカー指示の錠剤を投下した) についてデジタルイオンアナライザー (801型, オリオン社) によって測定された。それは錠剤投下直後 10 sec から 60 min まで測定された。さらに、義歯材料浸漬条件は、一定の pH 値 (投下から 5 min 後) になってからその材料を浸漬することとする。浸漬温度は 37 および 50°C であり、それぞれの材料は 1 日 (1 d とする) と 1 週間 (1 w) 浸漬することとした。

3. ΔE 値測定

その測色は色彩色差計 (CR-121, ミノルタ, 東京) によって CIE-L* a* b* 表色系にもとづいて行った⁶⁾。浸漬試料はそれぞれの未浸漬試料 (L^*_0, a^*_0, b^*_0) を測定しておく上に置いて、両者の ΔE 値 (色差変化) を次式に従って、(L^*, a^*, b^*) の測色から計算する (図 1)。

$$\Delta E = [(L^* - L^*_0)^2 + (a^* - a^*_0)^2 + (b^* - b^*_0)^2]^{1/2}$$

測定値は平均値 (偏差値) である。

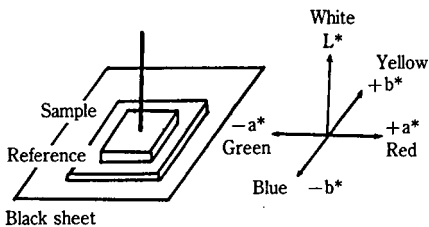


図 1 CIE-L* a* b* 表色系
(色彩色差計を用いて測色した)

結 果

I. pH 値 (義歯洗浄液)

表 1 はそれぞれの洗浄液の pH 値, 測定時間 (10 sec から 60 min) ごとに求めた値を示した。洗浄液下での値を比べると, AUS, ENG 洗浄液の pH は 11.78, 11.77, LIO 洗浄液では 9.55, PIK および POL 洗浄液下では 5.80, 6.62 である。

II. 浸漬後の pH および ΔE 値 (義歯材料)

表 2, 3 はそれぞれ金属材料 A1, A2 の 37°C の 1 d, 1 w 浸漬下での ΔE とその浸漬日数時の pH 値を示したものである。表 4 では, 50°C での pH 値 (1 d, 1 w) とその時の ΔE 値を示した。その結果, 金属材料 A1, A2 の ΔE は pH の異なる洗浄液のうち AUS 洗浄液下で最も大きかった (A1, ΔE=13.41 (1 d), 1 w (5.60); A2, ΔE=24.32 (1 d), 6.75 (1 w))。この値は 1 w 浸漬後 AUS, ENG 洗浄液間で大きな差がなかった (A1, ΔE=6.73 (1 d); A2, ΔE=7.19 (1 w))。その他の洗浄液下での ΔE は, CON 試料に比べて大きくなる傾向にあった (A1, ΔE=1.44 (1 d), 0.82 (1 w); A2, ΔE=1.34 (1 d), 1.63 (1 w))。

50°C 浸漬下での ΔE は金属材料 A1, A2 と 37°C 浸漬試験体と大同一レベルの値であった (A1, ΔE (1 w)=5.69, 6.83; A2, ΔE (1 w)=3.77, 5.00)。このときの pH も 37°C 浸漬下での値と同じ大きさだった (A1, A2 での pH=12.36~12.45)。

義歯床用レジン (板厚 2 mm) での pH と ΔE の値は表 5 (R1, 37°C, 1 w 浸漬), 表 6 (50°C, 1 w 浸漬), 表 7 (R2, 37°C, 1 w 浸漬), 表 8 (R3, 37°C, 1 w 浸漬) に示した。それらの結果 (ΔE の値が約 2 以下である) から見て, 床用レジン (R1, R2, R3) 間に差違がないことがわかった (それぞれの洗浄液ごとに, ΔE を比較した, $p > 0.05$)。

表 1 それぞれの義歯洗浄液の pH 変化 (37°C)

Code	pH								
	10 sec	30 sec	1 min	2 min	3 min	4 min	5 min	30 min	60 min
AUS	6.80	11.54	11.66	11.70	11.71	11.71	11.71	11.73	11.78
ENG	10.97	11.46	11.64	11.73	11.75	11.74	11.74	11.74	11.77
LIO	9.44	9.47	9.50	9.51	9.52	9.53	9.54	9.53	9.55
PIK	4.81	4.82	5.00	5.42	5.53	5.63	5.68	5.78	5.80
POL	6.00	6.29	6.46	6.60	6.59	6.61	6.62	6.62	6.62

考 察

義菌洗浄剤を蒸留水にとかした時、その洗浄液の特性は pH 値にある。すなわち、pH が約 12, 約 10 お

表 2 金属材料 (A1, A2) 浸漬時の ΔE 値 (37°C, 1 day, 1 week それぞれの洗浄液に浸漬した)

Code	ΔE			
	A1		A2	
	1 day	1 week	1 day	1 week
AUS	13.41 (0.47)	5.60 (1.58)	24.32 (1.96)	6.75 (1.87)
ENG	3.56 (0.68)	6.73 (1.45)	13.15 (1.73)	7.19 (1.57)
LIO	2.69 (0.72)	3.98 (0.03)	11.04 (0.20)	5.32 (2.43)
PIK	2.09 (0.05)	3.96 (1.57)	5.01 (0.62)	2.11 (0.10)
POL	0.72 (0.15)	3.94 (1.30)	1.42 (0.10)	7.32 (0.67)
CON	1.44 (1.02)	0.82 (0.06)	1.34 (0.32)	1.63 (0.26)

表 3 金属材料 (A1, A2) 浸漬時の pH 値 (37°C, 1 day, 1 week それぞれの洗浄液に浸漬した)

Code	pH			
	A1		A2	
	1 day	1 week	1 day	1 week
AUS	12.25	12.38	12.22	12.34
ENG	12.42	12.39	12.41	12.42
LIO	10.14	10.34	10.14	10.34
PIK	5.93	6.06	5.88	6.16
POL	6.82	7.44	6.82	7.28
CON	5.67	6.62	5.57	6.81

表 4 金属材料 (A1, A2) での pH および ΔE 値 (50°C で 1 day, 1 week 浸漬後の値を示す)

Code	pH				ΔE			
	A1		A2		A1		A2	
	1 day	1 week	1 day	1 week	1 day	1 week	1 day	1 week
AUS	12.40	12.45	12.36	12.44	8.18 (0.66)	5.69 (1.58)	1.01 (0.35)	3.77 (1.82)
ENG	12.45	12.43	12.35	12.44	11.50 (0.38)	6.83 (1.17)	0.49 (0.16)	5.00 (0.34)
CON	5.78	7.80	5.57	7.30	4.18 (1.11)	4.13 (0.17)	1.27 (0.49)	1.11 (0.34)

表 5 acrylic plate (R1) での pH および ΔE 値 (37°C, 1 week それぞれの洗浄液に浸漬した)

Code	pH	ΔE
AUS	12.33	2.02 (0.99)
ENG	12.38	1.33 (0.72)
LIO	10.08	0.38 (0.15)
PIK	5.85	0.42 (0.15)
POL	6.77	0.95 (0.36)
CON	7.13	1.70 (0.42)

表 6 acrylic plate (R1) での pH および ΔE 値 (50°C, 1 week それぞれの洗浄液に浸漬した)

Code	pH	ΔE
AUS	12.30	2.07 (1.11)
ENG	12.35	2.49 (1.00)
LIO	10.33	2.14 (1.18)
PIK	6.21	1.78 (0.96)
POL	7.69	1.54 (0.80)
CON	7.12	1.47 (0.89)

表 7 Natural resin (R2) での pH および ΔE 値 (37°C, 1 week それぞれの洗浄液に浸漬した)

Code	pH	ΔE
AUS	12.55	1.12 (0.06)
ENG	12.53	2.09 (0.79)
LIO	10.13	1.10 (0.27)
PIK	5.78	0.77 (0.14)
POL	6.81	0.48 (0.10)
CON	6.66	1.09 (0.06)

表8 polyethelsulphone (R3) での pH および ΔE 値 (37°C, 1 week それぞれの洗浄液に浸漬した)

Code	pH	ΔE
AUS	12.15	1.52 (0.22)
ENG	12.24	1.24 (0.57)
LIO	10.01	0.54 (0.26)
PIK	5.92	0.44 (0.14)
POL	6.75	0.76 (0.32)
CON	7.07	1.57 (0.35)

よび約6というように(表1), そのpHのちがいが浸漬する義歯材料の機械的性質(圧縮強さ, ダイアメトラル引張強さ, 曲げ強さや衝撃吸収エネルギー)の大きさを変えることがわかっている¹⁾。その場合, 浸漬温度(37, 50°C)もその機械的性質の大きさを変化させた。さらに, 床用レジンの板厚(2, 3mm)が変わっても, その機械的性質も変化した^{1,3)}。従って, それら義歯材料の材質変化が, とくに試料表面上, あるいは内部に進行していることが示唆される。この場合, 試料浸漬日数が通常(20°Cで8hrである)⁷⁾よりも極めて長く, かつより高い温度(37, 50°C)ことを考えると, 前報¹⁻³⁾での結果は過酷な条件下であると考えられる。とくに, この条件での結果は機械的性質のうち, アクリル系床用レジンの衝撃吸収エネルギー(すなわち, 表面から試料内部へのクラックの進展にもなって破壊する)に影響した³⁾。

本研究では, この試験体表面の変化について, 色差変化(ΔE)から検討することとした。この色差は陶材焼付用金属⁸⁻¹⁰⁾, 歯科用金属の腐食挙動^{11,12)}やキャストابلセラミックスの熱処理セラミシングにもなう色調変化¹³⁾などに応用されている。そこで, 色差について, NBS単位(National Bureau of Standard)から見ていく¹⁴⁾。人間が識別可能な範囲は1NBS単位の1/5~1/10とされているので, それと感覚的表現との関係を検討する^{15,16)}。 $\Delta E=0.0\sim 0.2$ (差が認められない), $0.2\sim 0.5$ (極めてわずか), $0.5\sim 1.5$ (わずかに), $1.5\sim 3.0$ (かなり), $3.0\sim 6.0$ (差がいちじるしい), $6.0\sim 12.0$ (極めていちじるしい), 12.0 以上(全く異なる色)とあらわされている。

本研究の結果(表2~表8)とそれらの見解を比較する。

(1) 金属材料(表2, 表4)の場合。「差がいちじるしい」, あるいは「差が極めていちじるしい」範囲に ΔE 値があった。

(2) 義歯床用レジン(表5~8)の場合。「差が極めてわずかに認められる」, 「差がかなり認められる」などのように, ΔE 値は評価される。この場合, AUS, ENG洗浄液では, $1.5\sim 3.0$ の範囲(「差がかなり認められる」)の値を呈するので, それら試料表面性状が変化することが示唆される。

義歯床用レジンの場合, アクリル系およびポリエーテルサルホン床用レジンのLIO, PIKおよびPOL洗浄液で「差がわずかに認められる」評定が得られ, その結果, pHが約12のAUS, ENG洗浄液よりもpH=約10, 約6の洗浄液使用が望ましいものと思われる。

本研究の結果にもとづいて, 洗浄液pH値はその試料表面性状を変化させる因子のひとつであることが明らかになり, その性状に関連する機械的性質の変化に洗浄液が影響することも示唆した。

結 論

義歯洗浄液に浸漬した義歯材料の色差(ΔE)を洗浄液のpHを測定することによって, 両者の関連性を明らかにした。その結果, 次の結論を得た。

(1) 金属材料を浸漬した溶液のpHは浸漬前のpH値と大きな差異はなく, それらpH値の間には有意差がなかった($p>0.05$)。義歯床用レジンの場合にも同様な結果を得た。

(2) 義歯材料の色差(ΔE)は金属材料と床用レジンにおいて, 浸漬後の値の大きさにちがいがみいだされた。とくに, CON洗浄液(蒸留水浸漬)よりも大きい ΔE 値($2.11\sim 7.32$, 1w(37°C); $3.77\sim 6.83$, 1w(50°C))を呈した。他方, 床用レジンの場合, 義歯洗浄液と蒸留水浸漬下で ΔE の値に大きなちがいがみいだされなかった(たとえば, R2の場合, $0.48\sim 2.09$ (洗浄液), 1.09 (蒸留水)である)。 ΔE が1~2までの値はpHが約12の洗浄液使用時に生じることがわかった。

以上の結論から, 義歯洗浄液浸漬義歯材料は, pH値の異なる洗浄液による試料表面性状変化がもたらされた結果, 色差を変えることが判明した。色差変化が少ない, すなわち, 「差が極めて, あるいはわずかに認められる」洗浄液の使用が床用レジンには望まれ, 他方, 金属材料の場合, 「わずかに, あるいはかなり認められる」洗浄液のため, その洗浄には十分な注意が必要と思われる。今後, 色差変化に関連する試料表面の観察の他に, pH調整剤を含有する義歯洗浄剤の開発・試作をおこなう予定である。

文 献

- 1) 山木昌雄, 若狭邦男, 平 雅之, 廣瀬知二: 床用レジンの諸性質に及ぼす義歯洗浄剤の影響 (第1報) 機械的性質について. 廣大歯誌 23, 42-46, 1991.
- 2) 若狭邦男, 廣瀬知二, 平 雅之, 山木昌雄: 床用レジンの諸性質に及ぼす義歯洗浄剤の影響 (第2報) *in vitro* での洗浄効果. 廣大歯誌 23, 47-51, 1991.
- 3) 若狭邦男, 廣瀬知二, 平 雅之, 野村雄二, 辻武司, 池田敦治, 吉田靖弘, 山木昌雄: 床用レジンの諸性質に及ぼす義歯洗浄剤の影響 (第3報) ポリエーテルサルホン床用レジンの機械的性質. 廣大歯誌 25, 212-216, 1993.
- 4) 浜田泰三, 二川浩樹: デンチャーブランク. 医歯薬出版, 京都, 1-40, 1991.
- 5) 蟹江隆人, 寺尾隆治, 有川裕之, 門川明彦, 濱野 徹, 藤井孝一, 井上勝一郎: 義歯洗浄剤による軟質裏装材の劣化. 補綴誌 36, 488-495, 1992.
- 6) Commission Internationale de l'Eclairage (CIE): Recommendation on uniform color spaces, color-difference equations, psychometric color terms. Supplement No. 2 of Publication CIE No. 15 (E-1.3.1), Bureau Central de la CIE, Paris, France, 1978.
- 7) 堀江港三, 西山 実, 工藤紘善, 安斎 碯, 佐藤 章, 鳥海正男: 義歯床の清掃に関する研究 (その2) タバコのヤニの除去について. 日大歯学 43, 676-680, 1968.
- 8) Brewer, J.D., Akers, C.K. and Garlapo, D.A.: Spectrometric analysis of the influence of metal substrates on the color of metal-ceramic restorations. *J. Dent. Res.* 64, 74-77, 1985.
- 9) Seghi, R.R., Jonston, W.M. and O'Brien, W.J.: Spectrophotometric analysis of color difference between porcelain systems. *J. Prosthet. Dent.* 56, 35-40, 1986.
- 10) Rosenstiel, S.F. and Johnston, W.M.: The effects of manipulative variables on the color of ceramic metal restorations. *J. Prosthet. Dent.* 60, 297-303, 1988.
- 11) Wakasa, K., Sosrosuedirdjo, B.I. and Yamaki, M.: Tarnish in the modified nickel-copper-manganese alloy systems containing additive elements. *J. Mater. Sci.* 26, 4273-4280, 1991.
- 12) Wakasa, K. and Yamaki, M.: Colour change vector at tarnish test in dental Ni-Cu-Mn base alloy (vent use). *J. Mater. Sci. Letters* 12, 1264-1265, 1993.
- 13) 平 雅之, 宮脇博正, 若狭邦男, 山木昌雄, 松井 昌: リン酸カルシウム系キャストブルセラミセックス (CD 200) の色調に関する研究. 廣大歯誌 23, 328-331, 1991.
- 14) 細野尚志: ISCC-NBS の色名分類方法と日本色研の系統色名分類方法との比較. 色彩研究 27, 17-22, 1980.
- 15) 川上元郎: 色の常識, 2版, 80-86頁, 日本規格協会, 東京, 1986.
- 16) 古屋尚子, 新谷明喜, 横塚繁雄: 歯科領域における光電色差計の測色条件に関する基礎的研究. 歯学 80, 1125-1139, 1993.