

# フッ素—ランタン二段処理法による 歯質の難溶化

## —処理生成物の耐摩耗性とヒト永久歯

### 象牙質への適用—

根岸 秀幸, 藤原 努, 山崎 升  
宮城 敦\*, 檜垣 旺夫\*, 斎藤 滋\*\*

#### 緒言

歯質の耐酸性の向上を目的として、フッ素—ランタン二段処理法（以後、F-La 処理と略す）を開発して報告した<sup>1,2)</sup>。これは、フッ化物の中で酸に対して特に難溶性である希土類フッ化物<sup>3)</sup>を歯質表面に生成させる方法である。すでに、合成アパタイト粉末、アパタイト焼結体などを用いて、F-La 処理することにより表面に、特に酸に対して難溶性である非晶質フッ化ランタンが生成することを確認し、また F-La 処理の詳細な処理条件を明らかにした。さらに、ヒト抜去永久歯<sup>4)</sup>らびにヒト抜去乳歯<sup>5)</sup>のエンメル質を用いて適用条件を明確にし（フッ素処理およびランタン処理、各3分間）、広く臨床で用いられている酸性フッ素リン酸溶液処理（以後、APF処理と略す）よりも耐酸性が向上することを報告した。

フッ化物局所法（塗布法あるいは洗口法）が適用された歯面は、唾液・食物からの化学的作用や咀嚼・歯磨きによる物理的作用を受けて耐う蝕性が減少する。それ故、フッ素処理歯面の化学的安定性だけでなく、物理的作用に対する抵抗性も調べる必要がある。

また、う蝕はエンメル質だけでなく、象牙質にも発生する疾患である。しかし、象牙質に対する二次う蝕予防に関しては、それらの効果を十分に期待できる材料や方法が確立されていないようである。そこで、F-La 処理により、象牙質に対しても同様の効果を与えることが可能であるなら

ば、本処理法が二次う蝕予防のために適用できると考えられる。

今回は、まず F-La 処理したエンメル質表面の耐摩耗性をブラッシング摩耗試験により調べた。次に、ヒトエンメル質に対する最適の条件で、ヒト象牙質に適用し、各種処理条件と耐酸性効果の関係について調べた。さらに、歯質表層のフッ素、ランタン元素等の分布ならびに生成物の状態を分析し、二次う蝕予防法としての可能性を検討した。

#### 実験材料および実験方法

##### 1. 実験材料

###### 1) エンメル質および象牙質小片

実験歯（第1小臼歯）は、矯正治療のために適宜必要として抜去後、70%のエタノール溶液中に保存したものを使用した。

エンメル質小片は、種々の処理を行うにあたり、表面を歯ブラシを用いて清掃した。象牙質小片は、歯根部の付着物を除去した後、エンメル質を研磨・削除して歯冠部の象牙質を露出させ、さらに歯冠部中央から長軸方向に頬側面と舌側面に2分割して作製した。そして、ブラッシング後、それぞれの小片の各面にはマニキュアを用いて  $3 \times 3 \text{ mm}$  ( $9 \text{ mm}^2$ ) の window を作成した。

###### 2) 象牙質粉末

前もって歯根部などについている歯肉・歯根膜を除去後、歯科用エンジンで歯を小切にし、メノ—製の粉碎後、篩を用いて粒子径をそろえた粉末

神奈川歯科大学 化学教室

\*神奈川歯科大学 小児歯科学教室

\*\*神奈川歯科大学 口腔生化学教室

(200 ッシュ通過)とした。次に、浮遊法<sup>6)</sup>によりエナメル質、象牙質、セメント質の3者を分離して、実験に用いる象牙質粉末を得た。

### 3) 試薬

酸性フッ素リン酸溶液(以後、APF溶液と略す)および塩化ランタン溶液は、前報<sup>1)</sup>と同様の方法で調製した。

フッ化ジアンミン銀溶液としては、東洋製薬化成製のサホライドを使用した。

## 2. 実験方法

### 1) F-La 処理方法

エナメル質小片の場合は、まず表面の洗浄を目的として、2M-リン酸溶液で1分間処理、水洗後、つぎにAPF溶液で3分間処理、水洗、引き続き塩化ランタン溶液(ランタン濃度として1%)で3分間処理、水洗後室温で乾燥を行った。

象牙質小片の場合は、まずAPF溶液で一定時間処理し、水洗、さらに塩化ランタン溶液で適宜処理し、水洗後、室温で乾燥を行った。

象牙質粉末の場合は、上述と同様の操作後、37°Cの温度で乾燥した。

### 2) ブラッシング摩耗試験

ブラッシング摩耗試験は、Fig. 1 に示してあ

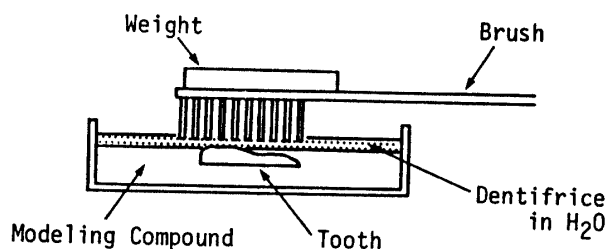


Fig. 1 Apparatus for brushing test

る装置を自作し、F-La 処理した永久歯をモデリングコンパウンドで固定し、フッ素を含まない歯磨剤の懸濁液を使用して、1,000, 5,000, 10,000 回の8の字の往復運動をした(Table 1)。

Table 1 Condition of Brushing Test

|                  |                              |
|------------------|------------------------------|
| Weighting        | 300g                         |
| Number of Stroke | 1000, 5000 and 10000 strokes |
| Dentifrice       | White & White LION 5g/30ml   |
| Brush            | Oral-B 40                    |

### 3) 酸溶解試験

F-La 処理法の耐酸性は、0.2Mの酢酸緩衝溶液(pH 4.0, 37°C)に種々処理した試料を浸漬し、

1時間後のカルシウム溶出量から比較検討した。

### 4) 象牙質中へのフッ素およびランタン元素の取込み量の測定

酸を用いるエッチング法<sup>7)</sup>により、象牙質表面に取込まれるフッ素およびランタン濃度を測定した。

アクリル棒に固定した各処理象牙質小片を0.5Mの過塩素酸溶液1mlに2分間浸漬した後、水1mlで表面を洗浄した。その脱灰液と洗液を混合し、その溶液中のカルシウムイオン、フッ素イオン、ランタンイオン等の分析を行った。また、カルシウム分析値より、象牙質の溶出量および脱灰深さを算出した<sup>7,8)</sup>(象牙質のカルシウム含有量77.0 wt%<sup>9)</sup>、比重.288<sup>9)</sup>)。

### 5) 化学分析

カルシウムおよびランタンの定量は、亜酸化窒素-アセチレン炎による原子吸光分析法および蛍光分析法<sup>10)</sup>(島津, AA-610)、フッ素の定量はイオン電極法<sup>11)</sup>(ORION 901型)、フッ素複合電極(ORION 96-09型)により分析を行った。

### 6) F-La 処理生成物の同定

粉末X線回析は、理学電機製のX線回析装置を使用し、JCPDSカードにより物質同定を行った。

### 7) 処理表面の観察と歯質の状態分析

各種処理した試料の表面観察は、走査電子顕微鏡(日本電子, JSM-35C)により行った。また、歯質表層におけるカルシウム、ランタンそしてフッ素元素等の状態分析は、樹脂包埋した各試料の切片につき、前報<sup>4)</sup>と同様の条件でX線マイクロアナライザー(日本電子, JXM-50A)を使用して行った。

## 実験結果および考察

### 1. ブラッシング摩耗試験

自作のブラッシング摩耗装置を用いて、F-La 処理した歯面をブラッシングすることにより、処理生成物(非晶質フッ化ランタン, LaF<sub>3</sub>)の耐摩耗性を調べた。

ブラッシング10,000回後のF-La 処理歯の酸溶解試験1時間後のカルシウム溶出量は、ブラッシング回数が増加とともにやや増大する傾向はあるが、Controlの約75%、APF単独処理の約40%に減少している(Fig. 2)。そして、各ブラッ

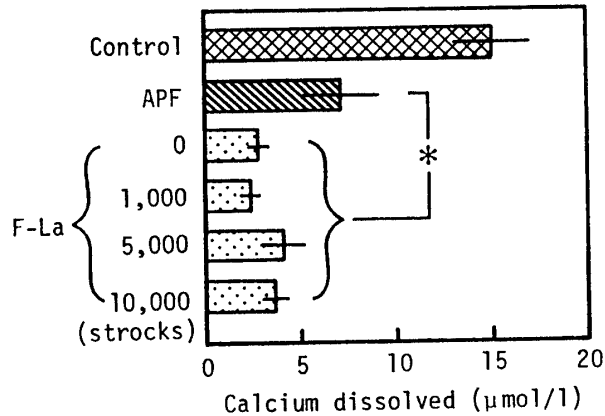


Fig. 2 The amount of calcium dissolved in acetic acid buffer solution (0.2M, pH 4.0) after the brushing test

\*: Statistical evaluation of difference between the groups by analysis of variance ( $p < 0.05$ )

ング回数において F-La 処理群は APF 単独処理群との間に危険率 5% で有意性のあることが認められた (Fig. 2)。

ブラッシング 10,000 回後において、2 M のリン酸で前処理した歯面と F-La 処理した歯面の表面は、異なった像を示している (Fig. 3)。前者では、やや崩壊したエナメル小柱が観察される (Fig. 3, A)。後者では、難溶性の非晶質化合物 (たとえば、 $\text{LaF}_3$ ) で緻密に覆われると考えられる平坦な表面である (Fig. 3, B)。

さらに、ブラッシング 10,000 回後の F-La 処理歯の表面層のランタン、フッ素等の状態を、X線マイクロアナライザーにより分析した (Fig. 4)。

ランタンは、F-La 処理により歯質表面から約

15  $\mu\text{m}$  の深さまで取り込まれ<sup>4)</sup>、ブラッシング 10,000 回後においても約 10  $\mu\text{m}$  の深さまで残存している (Fig. 4, before)。引き続き行った酸溶解試験 1 時間後においても、そのランタンは表面から約 5  $\mu\text{m}$  の深さまで残っている (Fig. 4, after)。フッ素は、ランタンと共存する状態で検出される。

一般に、歯質は表面のペリクルの有無により溶解性が異なるため<sup>12)</sup>、リン酸などによる前処理でペリクルを除去すると、フッ素イオンとの反応性が高まる。また、pH の低いフッ化物溶液処理の場合、生成するフッ化カルシウム<sup>13,14)</sup>の結晶サイズは小さくなる<sup>15)</sup>。F-La 処理した場合、フッ化カルシウムの微結晶とランタンイオンの反応により生成する難溶性の非晶質フッ化ランタンが、歯質の表面だけでなく約 15  $\mu\text{m}$  の深さまで存在し<sup>4)</sup>、かつ歯質と強く結合しているため、ブラッシング摩耗試験後も残り、長期間歯質の酸抵抗性を維持している。

## 2. ヒト象牙質に対する F-La 処理法と各種処理法との耐酸性の比較

ヒトエナメル質に適用して得られた最適条件 (2 M のリン酸による前処理 1 分間、APF 処理および 1% のランタン処理各 3 分間) で<sup>4)</sup>、F-La 処理したヒト象牙質 (歯冠部) 小片の耐酸性について、APF 単独処理およびフッ化ジアミン銀処理 (各 3 分間) を比較した (Fig. 5)。

エナメル質の場合は、歯質と処理溶液との親和

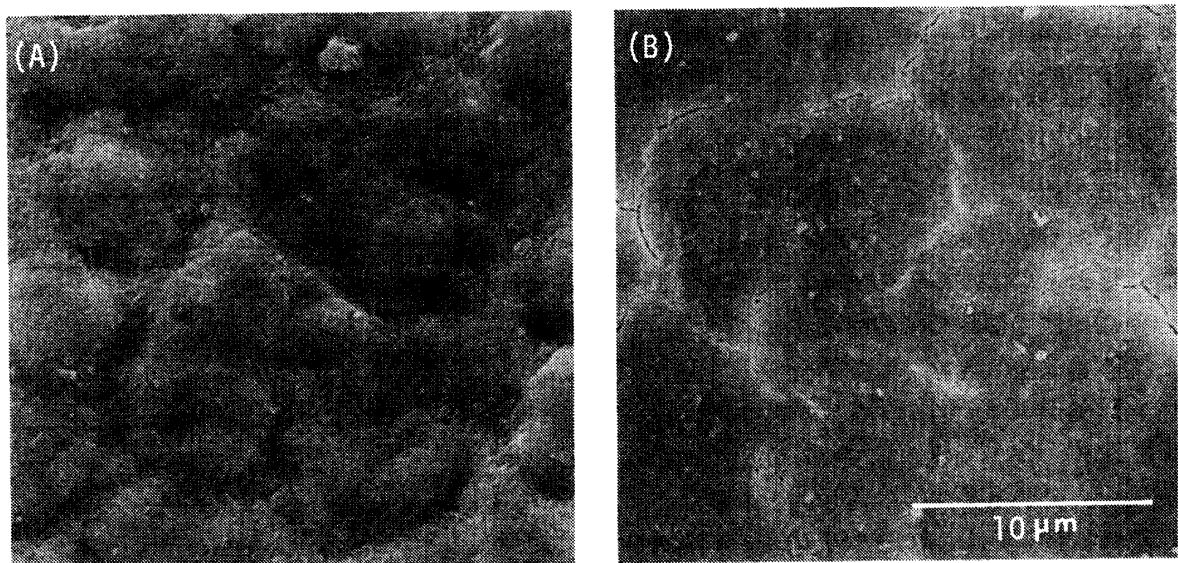


Fig. 3 SEM photographs of surface of the pretreated tooth with 2M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , (A) and the F-La treated tooth, (B) after the brushing test of 10,000 strokes.

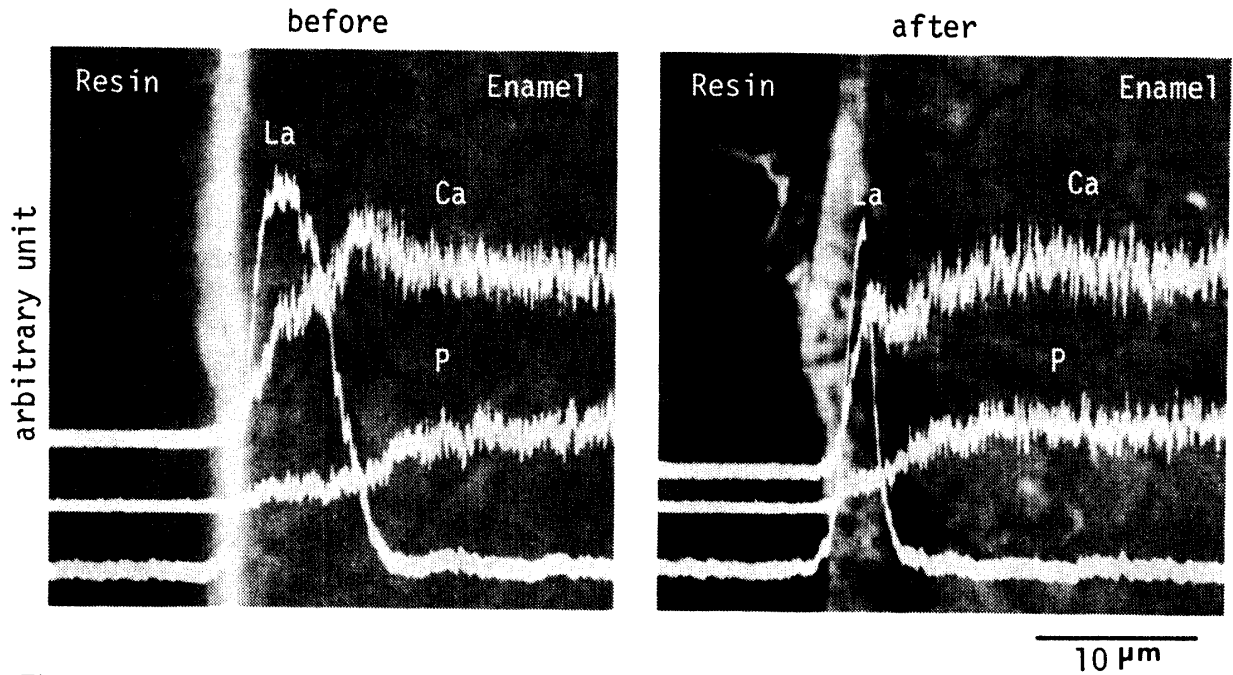


Fig. 4 SEM images and line profiles of the F-La treated teeth (after brushing, 10,000 strokes) before and after the acid solubility test for one hour by EPMA.  
 → : point analysed

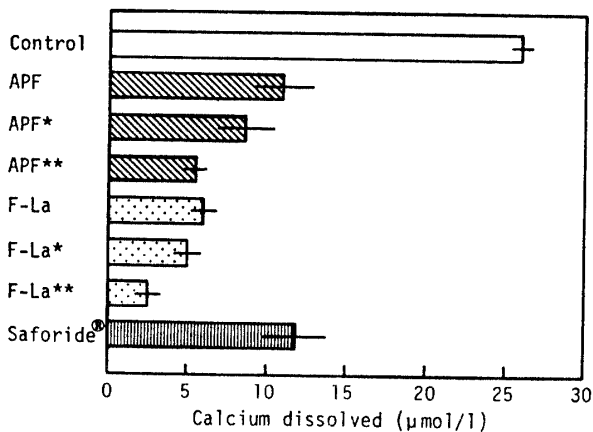


Fig. 5 The amount of calcium dissolved in acetic acid buffer solution (0.2M, pH 4.0) in one hour on the treated coronal dentin

\*pretreated by 10%-citric acid (1 min)

\*\*pretreated by 2M-phosphoric acid (1 min)

性を高めるために、2Mのリン酸溶液による前処理が必要である<sup>4)</sup>。そこで、象牙質については、リン酸溶液とともに、5%のクエン酸溶液による前処理の必要性も合わせて調べた。

1) 酸による前処理を行った場合

クエン酸処理の場合、酸溶解試験1時間後、F-La 処理象牙質からのカルシウム溶出量は、対照の約 $\frac{1}{2}$ 、APF 単独処理の約 $\frac{1}{2}$ に減少した。リン酸処理の場合、F-La 処理のカルシウム溶出量は、対照の約 $\frac{1}{6}$ 、APF 単独処理の約 $\frac{1}{2}$ に減少した。

2) 酸による前処理を行わない場合

エナメル質の場合と異なり、酸による前処理を行わなくても、F-La 処理のカルシウム溶出量は、対照の約 $\frac{1}{6}$ 、APF 単独処理およびフッ化ジアンミン銀処理の約 $\frac{1}{2}$ に減少した。このように、酸による前処理を行わなくても、各種処理により象牙質が、エナメル質<sup>4)</sup>と同様に十分な酸抵抗性が得られることがわかった (Fig. 6)。

各種処理において、前もって表面を酸処理した場合の方が、歯質がさらに優れた耐酸性を示し

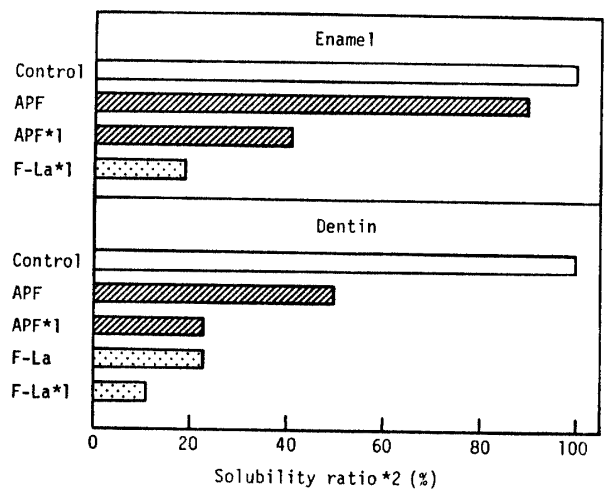


Fig. 6 Comparison of solubility of the treated enamel<sup>4)</sup> and dentin

\*1 pretreated by 2M-phosphoric acid (1 min)

\*2 solubility ratio: values corresponding to the control value of enamel or dentin equal to 100

た。すなわち、酸エッチングにより、歯の切削時に形成された smeared layer<sup>16)</sup> が除去されて象牙細管などが露出し<sup>17,18)</sup>、歯質と処理溶液の親和性が高まる。そのために、エナメル質の場合と同様に、十分な耐酸性が得られると考えられる。

実際、象牙質に対する酸エッチングは、歯の切削により最表層に形成される smeared layer を除去して、修復物の保持力を向上させるために行われる<sup>19)</sup>。酸エッチングによる smeared layer の消失は、拡大された細管からの細菌の浸入や薬物の透過性を増大させることにより、歯髄刺激性を増加させる<sup>17)</sup>と言われている。また、水沼ら<sup>20)</sup>は、象牙質コラーゲンがリン酸やクエン酸などの酸により変性すると報告している。

一方、Gwinnett<sup>21)</sup>、Brännströmら<sup>22)</sup>は、その smeared layer 中に細菌が存在すると、歯髄に炎症を起こす要因になると報告している。このように、象牙質表面における smeared layer の有無には、いろいろな観点から研究されているが、現在でも明らかではない。

また、象牙質を構成するアパタイト結晶は、エナメル質に比べると、結晶サイズが小さく<sup>9,23)</sup>、また酸に対して溶解しやすい<sup>24)</sup>。つまり、象牙質がエナメル質よりも化学反応性に富んでいると考えられる。

すなわち、先に述べたように、酸による前処理を行わなくても、F-La 処理した象牙質が十分な耐酸性を保持できる。酸による歯髄刺激性を考慮して、象牙質については酸による前処理が必ずしも必要でないと考えられる。

そこで、酸処理による歯髄刺激性<sup>17)</sup>を考慮し、以後の各処理を行うときには、酸を用いる前処理を行わなかった。

よく知られているフッ化ジアミン銀処理は、歯質に APF 単独処理と同程度の耐酸性を与え、かつ歯質を変色させる。これに対し、APF 単独処理ならびに F-La 処理は、歯質を変色させることがないし、F-La 処理により、象牙質は、APF 単独処理の約 2 倍以上の耐酸性を与えられる。そこで、以後の F-La 処理の象牙質に与える耐酸性効果については、APF 単独処理に対してのみ比較検討した。

### 3. ヒト象牙質における APF 処理およびランタン処理条件の検討

APF 処理の時間および引き続いて行うランタン処理の時間および濃度を変え、酸溶解試験 1 時間後のカルシウム溶出量より、F-La 処理のヒト象牙質に対する最適条件を検討した。

#### 1) APF 処理時間 (Fig. 7)

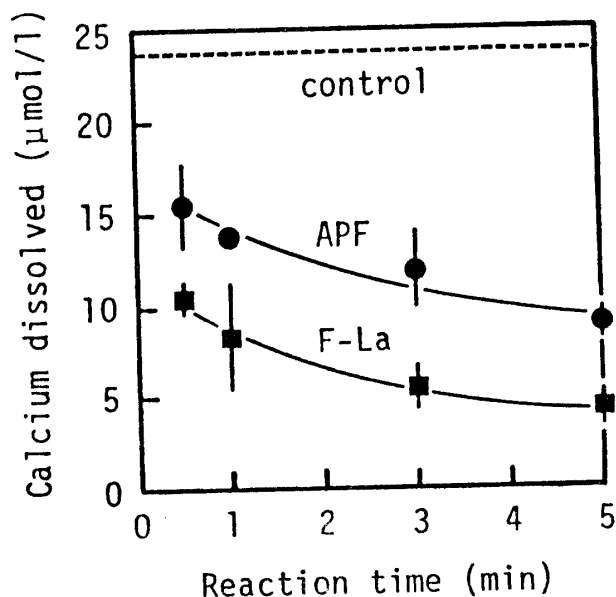


Fig. 7 Solubility of coronal dentin to reaction time of APF.

● : treated by APF  
■ : treated by F-La

APF 処理は 0.5, 1, 3 および 5 分間、ランタン処理は 1%, 3 分間の条件で行った。

APF 単独処理、F-La 処理の両者において、処理時間が長くなるとともに、カルシウム溶出量が減少した。処理時間 1 分以上では、APF 単独処理と F-La 処理の間に、危険率 5% で有意性のあることが認められた。また、F-La 処理の群内では、1 分間以上で、危険率 5% で有意差が認められなかった。

処理時間の経過とともに、APF 溶液が表面からさらに象牙細管内に浸透し、歯質と反応してより多くのフッ化カルシウムを生成する。また、先に述べたように、F-La 処理法では、APF 処理で歯質に生成されたフッ化カルシウムにランタンイオンを反応させて、さらに難溶性の非晶質フッ化ランタンを生成させる方法である<sup>4)</sup>。すなわち、最初の APF 処理で多量のフッ化カルシウムが生成されれば、次のランタン処理で非晶質フッ化ランタンの生成量が増加して、歯質の耐酸性が一層増大することになるわけである。

それ故、F-La 処理における APF 処理は、1

～3分間で充分であろう。

2) ランタン処理濃度 (Fig. 8)

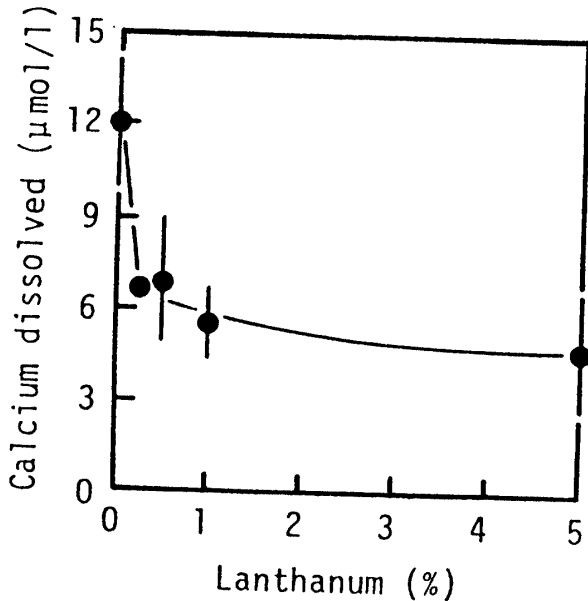


Fig. 8 Solubility of the F-La treated coronal dentin to concentration of lanthanum solution

APF処理時間を一定とし(3分), ランタン処理を濃度(ランタンイオンとして)0.25, 0.5, 1, 5%と変えて, 3分間の条件で行った。

ランタン処理濃度が高くなるとともに, カルシウム溶出量が減少する傾向を示すが, 0.25%以上でAPF単独処理との間に, 危険率5%で有意性のあることがわかった。各濃度間では, 危険率5%で有意差が認められなかった。

3) ランタン処理時間 (Fig. 9)

APF処理時間を3分, ランタン処理濃度を1

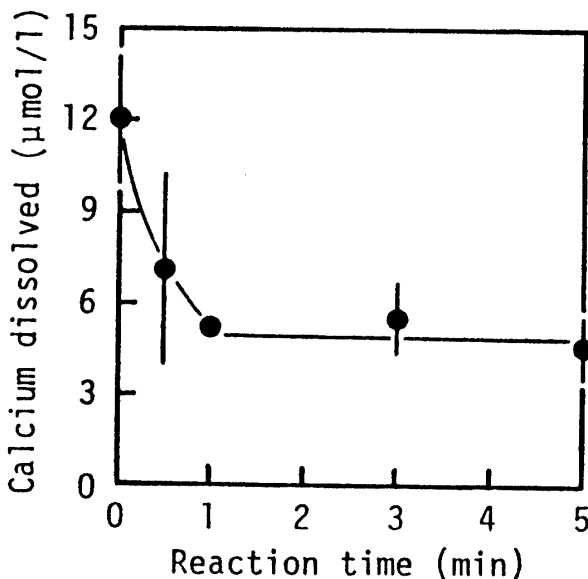


Fig. 9 Solubility of the F-L treated coronal dentin to reaction time in 1% lanthanum solution.

%, 処理時間を0.5, 1, 2, 5分の条件で行った。

1分以上の処理で, カルシウムの溶出量が一定の値を示した。30秒の処理の場合においても, APF単独処理との間に危険率5%で有意差が認められた。

ランタン処理において, 濃度や時間にほとんど影響を受けずに, 歯質が一定の耐酸性を示す理由としては, (1)APF処理後の歯質とランタンイオンの交換反応が速やく, (2)その反応生成物は難溶性で, (3)表面を緻密に覆うからであると考えられる。

以上のことより, APF処理後のランタン処理は, エナメル質の場合と同様に, ランタン濃度1%, 処理時間3分以内で, 象牙質に対しても十分な耐酸性を与えることがわかった。

4. F-La 処理象牙質の表面生成物の同定

象牙質粉末を用いて, 粉末X線回折により, 表面生成物の同定を行った。

未処理の試料では, アパタイトの回折パターンを示した (Fig. 10)。APF処理の試料では, ア

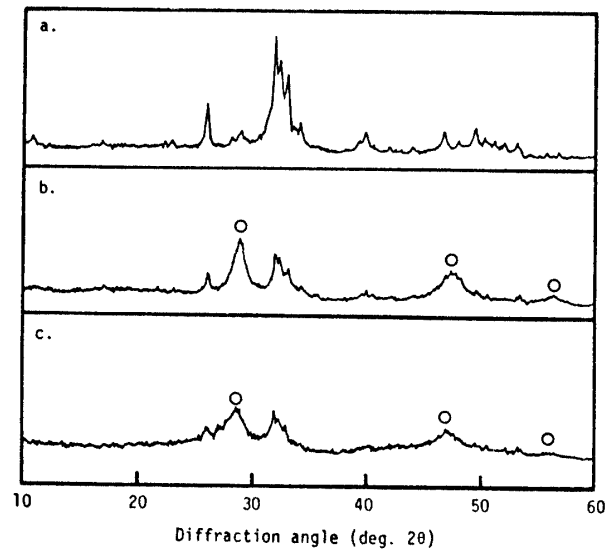


Fig. 10 The X-ray diffraction patterns of the treated dentin powder

- a. dentin powder (control)
- b. the APF treated dentin powder
- c. the F-La treated dentin powder
- : bands based on  $\text{CaF}_2$

パタイトに相当する主な回折線が重なり合いかつ幅広い回折パターンを示した。また, 新たにフッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) に相当する回折線が検出された (Fig. 10)。F-La 処理の試料では, AP

Fの場合と同一のパターンで、さらに全体の回折線の幅が広がった (Fig. 10)。しかし、その他の化合物の生成を示す回折線が検出されなかった。これは、象牙質アパタイトの表面に非晶質の化合物が生成していると推察される。そこで、各試料を加熱処理したのち、粉末X線回折の測定を行った (Fig. 11)。

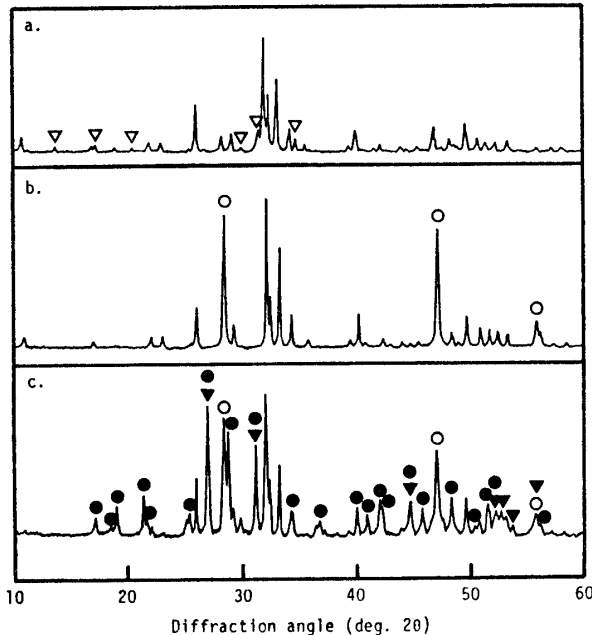


Fig. 11 The X-ray diffraction patterns of the treated dentin powder after heating at 900°C  
 a. dentin powder (control)  
 b. the APF treated dentin powder  
 c. the F-La treated dentin powder  
 ▲, ●, ○ and ▽ bands based on LaOF, LaPO<sub>4</sub>, CaF<sub>2</sub> and β-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, respectively.

未処理, APF処理, F-La処理の各試料において、加熱処理前の場合と比較して、アパタイトを示す主な回折線の幅が狭くなった。加熱処理による結晶性の悪い部分の崩壊や有機質の熱分解などにより、象牙質の結晶が結晶性の良いアパタイトに変化したことがわかった。また、未処理の試料において、β-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の生成が認められた。そのβ-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>は、象牙質アパタイトに含まれている無定形のリン酸カルシウムやリン酸八カルシウム (Ca<sub>8</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O)が、加熱処理により変化したものである<sup>25)</sup>。

F-La処理試料の場合、アパタイトに相当する回折線以外に、オキシフッ化ランタン (LaOF) とリン酸ランタン (LaPO<sub>4</sub>) に相当する新しい回折線の出現がみられた (Fig. 11)。それらの化合物は、溶液と塩化ランタン溶液の混合により、

生成したフッ化ランタンと非晶質リン酸ランタンを加熱することにより確認した (Fig. 12)。

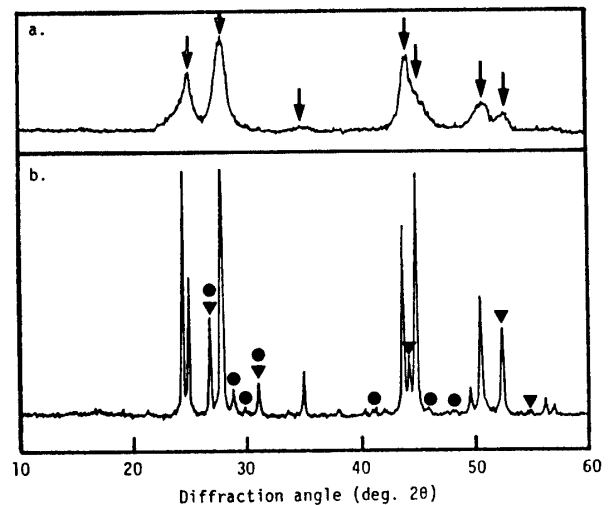


Fig. 12 The X-ray diffraction patterns of the reaction product of APF and LaCl<sub>3</sub> solution.  
 a. room temp.  
 b. after heating at 900°C  
 ▽, ▼ and ● : bands based on LaF<sub>3</sub>, LaOF and LaPO<sub>4</sub> respectively.

なお、エナメル質に対するF-La処理の場合と異なり、非晶質リン酸ランタンも生成することが認められた。象牙質は、エナメル質よりも反応性が高いため<sup>26,27)</sup>、歯質を構成するアパタイトのリン酸イオンとランタンイオンが反応して、リン酸ランタンが生成されたと考えられる<sup>28)</sup>。また、アパタイト中のカルシウムイオンとの置換反応により、ランタンイオンが歯質に取込まれる<sup>29)</sup>とも言われているが、現在その点に関しては明らかでない。

以上のことから、E-La処理した象牙質の表面は、フッ化カルシウム、非晶質フッ化ランタン、そして非晶質リン酸ランタンで覆われていると考えられる。

#### 5. F-La処理した象牙質表面の状態分析

APF処理した象牙質表面は、微結晶の化合物で覆われている (Fig. 13, APF before)。同様に処理された象牙質粉末のX線回折により、その化合物はフッ化カルシウムであることが確認された (Fig. 13)。また、フッ素元素は表面から約20μmの深さまで取込まれている (Fig. 14, before)。

他の処理法においても、フッ化カルシウムが象牙質表面や細管内に生成し、耐酸性を向上させる、あるいは細管を封鎖させることがよく知られ

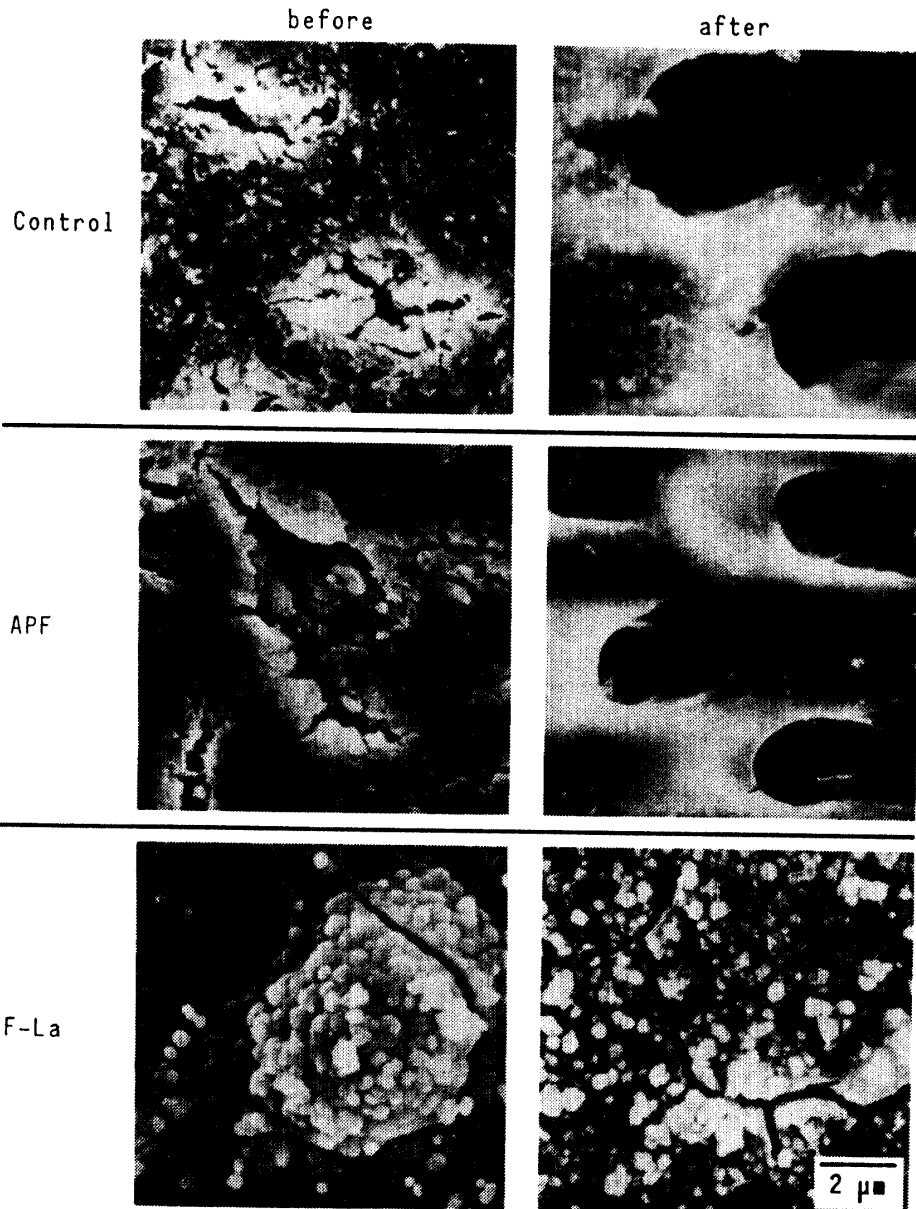


Fig. 13 SEM photographs of the treated coronal dentin surface before and after the acid solubility test for one hour

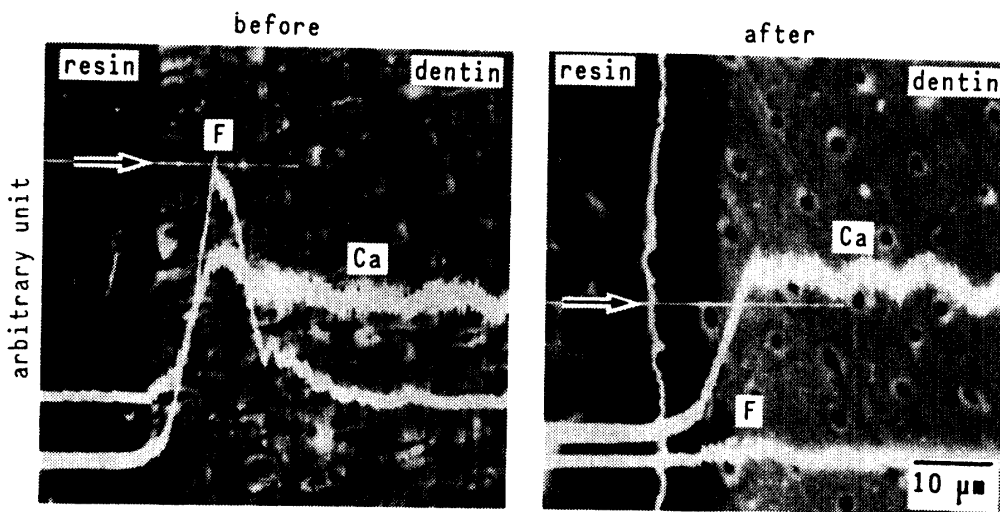


Fig. 14 SEM images and line profiles of the APF treated coronal dentin before and after the acid solubility test for one hour by EPMA  
 → : analytical start point



ている<sup>30,31)</sup>。また、フッ化カルシウムと歯質との反応から、結晶性の良いフッ素アパタイトが生成される<sup>32)</sup>。しかし、Fig. 13 (APE after) に示したように、表面に生成したフッ化カルシウムは、酸溶解試験中に溶出し、さらに脱灰されて対照と同様に象牙細管が露出してくる。また、酸溶解試験後、約20 $\mu\text{m}$ の深さまで取込まれていフッ素がほとんど消失していた (Fig. 14, after)。このように、フッ化カルシウムは歯面からかなり溶出しやすいので<sup>33~35)</sup>、フッ素処理だけで長期間にわたり歯質の酸抵抗性を保持させることは難しい。

これに対し、F-La 処理した表面は、主にフッ化カルシウムや非晶質フッ化ランタンから構成される球状の化合物で均一に覆われる (Fig. 11,

13, 14)。そして、フッ素およびランタン元素は、共に表面から約12 $\mu\text{m}$ の深さまで取込まれていた (Fig. 15, before)。さらに、酸溶解試験後においても、表面状態は余り変化しないで、それらの物質は約7 $\mu\text{m}$ の深さまで残存する (Fig. 13, 15)。すなわち、難溶性の非晶質フッ化ランタンの生成が、歯面の耐酸性の向上に貢献していることがわかる。

6. 象牙質表面へのフッ素およびランタンの取込み量 (Table 2)。

0.5 Mの過塩素酸を用いてF-La 処理表面を脱灰し<sup>7)</sup>、脱灰液中のカルシウム、フッ素およびランタンの濃度を測定した。

表面から約40~50 $\mu\text{m}$ の深さまでに、F-La 処理群のフッ素濃度は、対照の約150倍の値を示

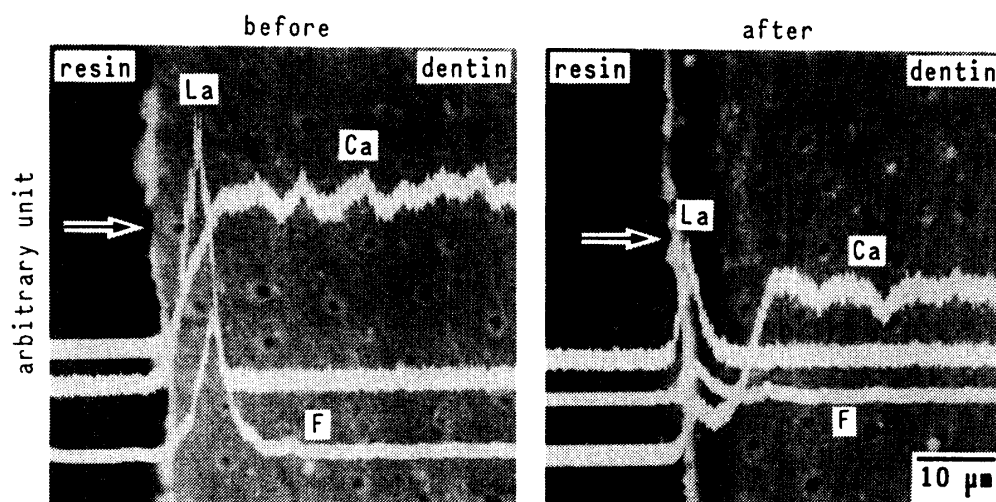


Fig. 15 SEM images and line profiles of the F-La treated coronal dentin before and after the acid solubility test for one hour by EPMA  
 → : analytical start point.

Table 2 Uptake and residue lanthanum and fluoride ( $\text{F}^-$ ) for the treated coronal dentin

| Sample Name    | Depth [ $\mu\text{m}$ ] | Lanthanum [ppm] | Fluorine [ppm] |
|----------------|-------------------------|-----------------|----------------|
| Control [ n=3] | 45.5 (8.7)              | —               | 47 (26)        |
| APF [ n=5]     | 44.7 (7.6)              | —               | 7954 (955)     |
| APF* [ n=5]    | 65.4 (30.7)             | —               | 136 (157)      |
| F-La [ n=8]    | 38.4 (19.6)             | 10430 (669)     | 7168 (2574)    |
| F-La* [ n=9]   | 67.8 (29.7)             | 5662 (1250)     | 1878 (1012)    |

[ ] : sample number

( ) : SD

\* : after acid solubility test for one hour

\*\* : significant differences ( $p < 0.05$ )

NS : non-significant differences ( $p < 0.05$ )

し、またAPF処理群とほとんど同じ値であった。F-La処理群とAPF処理群との間には、危険率5%で有意差が認められなかった。

この分析法の場合、カルシウム溶出量の値から取込み深さを計算しているため、その値には、表面に生成したフッ化カルシウムの溶解によるカルシウム量が加算されている。それ故、実際のフッ素が取込まれた層の厚さは、Table 2に示した値よりも幾分小さいと考えられる。

一方、X線マイクロアナライザーによる分析結果 (Fig. 14, 15) から、フッ素はAPF単独処理で約20 $\mu\text{m}$ 、F-La処理で約12 $\mu\text{m}$ の深さまで存在が認められた。しかし、この分析法では、軽元素について分析感度が悪い<sup>36)</sup>ことを考慮すると、フッ素は両処理法とも表面から約20 $\mu\text{m}$ 前後の深さまで取込まれると考えることが妥当であろう。

酸溶解試験1時間後におけるフッ素の存在量は、APF処理群で処理直後の約 $1/50$ 、F-La処理群で処理直後の約 $1/4$ に減少した。F-La処理群のフッ素元素の残存量は、APF処理群との間に、危険率5%で有意差が認められた。また、X線マイクロアナライザーの結果からも、APF単独処理の場合、フッ素元素が歯質表面からほとんど溶出されている (Fig. 14)。先に述べたように、歯質表面は、フッ化カルシウムの被覆だけでは、酸による脱灰から保護されにくい。

F-La処理表面のランタン濃度は、酸溶解試験1時間後においても、処理直後の約 $1/2$ 程度の減少であったが、フッ素元素と共に残っており、非晶質フッ化ランタンの酸に対する安定性が再確認された。

なお、ランタン処理後もフッ素元素の取込み量が変わらないことは (約7,000 ppm)、APF処理で取込まれたフッ素がすべてランタン速やかに反応して、フッ化ランタン層として保持されるためであると考えられる。

以上のことから、F-La処理法は、永久歯のエナメル質だけでなく象牙質に対しても、ほぼ同一の条件で歯面を難溶性のフッ化ランタン層で被覆し、優れた耐酸性を与える優れた歯面処理法といえる。それ故、幅広い臨床への応用が期待される。

## 結論

F-La処理法をヒト永久歯のエナメル質に適用し、ブラッシング法による耐摩耗性を調べた。次に、ヒト永久歯の象牙質を用いて、F-La処理の処理条件と耐酸性効果を検討した。また、表面生成物を同定し、さらにフッ素、ランタン元素等の取込み量およびそれらの分布状態を調べた。その結果、次のようなことがわかった。

- (1) ブラッシング摩耗10,000回後、約50 $\mu\text{m}$ の歯質表層が削り取られるが、まだ摩耗表面から約10 $\mu\text{m}$ の層でランタンやフッ素元素が残っている。また、その後の酸溶解試験1時間後においても、それらは表面から約5 $\mu\text{m}$ の深さまで残存する。
- (2) 象牙質はF-La処理により、APF単独処理より約2倍の耐酸性が与えられる。
- (3) エナメル質の場合と異なり、表面の洗浄を目的とする酸エッチングを必ずしも必要としない。そして、APF処理3分間、引き続いてランタン溶液で3分間処理することにより、十分な耐酸性が与えられる。
- (4) F-La処理により、フッ化カルシウム、非晶質フッ化ランタンそして非晶質リン酸ランタンから構成される球状化合物が象牙質表面に生成し、酸溶解試験1時間後においても溶出されずに残存する。
- (5) F-La処理により、フッ素元素は歯質の表面から約12 $\mu\text{m}$ の深さまで浸透し、酸溶解試験1時間後においても、約7 $\mu\text{m}$ の層にAPF単独処理の場合より約10倍の量が残存している。また、ランタン元素はフッ素元素と共に同じ深さまで存在している。

以上のことから、F-La処理は、エナメル質だけでなく象牙質に対しても、十分な耐酸性を与え、初期う蝕ならびに二次う蝕の予防への適用が期待される。

## 文 献

- 1) 藤原 努ほか：歯基礎誌，26，454—460 (1984)。
- 2) 藤原 努ほか：神奈川歯科大学基礎科学論集，2，82—93 (1984)。
- 3) Topp, N. E. 著，塩川二郎，足立吟也訳：希土類元素の化学，59—71，化学同人，東京 (1980)。
- 4) 根岸秀幸ほか：歯基礎誌，26，461—467 (1984)。

- 5) 宮城 敦：小児歯誌, 25(1), 1—11 (1987) .
- 6) Manly, R. S. et al. : J. Dent. Res., 18, 133—141 (1939).
- 7) 飯島洋一ほか：口腔衛生会誌, 26, 45—49 (1976) .
- 8) Aasenden, R. et al. : Archs. oral Biol., 16, 1413—1426 (1971).
- 9) 須賀昭一, 田熊庄三郎, 佐々木 哲編：歯の研究法, 779—783, 医歯薬出版(株), 東京 (1973) .
- 10) Hingle, D. N. et al. : Analyst, 864—870 (1969).
- 11) Moody, G. J. and Thomas, J. D. R. 著, 宗森 信, 日色和夫訳：イオン選択性電極, 74—103, 共立出版, 東京 (1977) .
- 12) 中垣晴男ほか：口腔衛生会誌, 34, 538—547 (1984) .
- 13) Wei, S. H. Y. et al. : J. Dent. Res., 47, 471—477 (1968).
- 14) 中西國夫：口腔衛生会誌, 34, 109—123 (1984).
- 15) Francis. M. D. : Advanc. Oral., 3, 83—120 (1968).
- 16) 酒井きよ美ほか：日歯保誌, 24(3), 893—903 (1981) .
- 17) Brännström, M. et al. : J. Prosthet Dent., 31(4) : 422—430, 1974.
- 18) 水津修司ほか：日歯保誌, 27(2), 390—396 (1984) .
- 19) 千葉幹男ほか：日歯保誌, 29(1), 219—227 (1986) .
- 20) 水沼 徹：歯材器誌, 5(1), 54—64 (1986) .
- 21) Gwinnett, A. J. et al. : J. Dent. Res., 57, 543—549 (1978)
- 22) Brännström, M. et al. : J. Prosthet. Prosthet. Dent., 30, 303—310 (1973).
- 23) 森脇 豊ほか：歯理工誌, 11, 50—57 (1970) .
- 24) Apostolopoulos, A. X. et al. : J. Dent. Res., 45, 1093—1100 (1966).
- 25) 青葉孝昭ほか：歯基礎誌, 17, 103—109 (1975).
- 26) Shannon, I. L. : Australian Dental J., 16, 240—242 (1971).
- 27) 奥寺 充：神奈川歯学, 18(4), 375—393 (1984).
- 28) 小林やす子ほか：口衛生会誌, 29, 354—360 (1980) .
- 29) 白石雅照：歯科医学, 49(4), 475—508 (1986) .
- 30) Selvig, K. A. : Archs. oral Biol., 13, 1297—1310 (1968).
- 31) Ehrlich, J. et al. : J. Dent. Res., 54(4), 897—900 (1975).
- 32) 米林光三：阪大歯誌, 12, 79—93 (1967) .
- 33) Richardson, B. Dent. Res. Suppl., 46, 87—91 (1967).
- 34) Aasenden, R. et al. : Arch. oral Biol., 13, 625—636 (1968).
- 35) Braud, C. A. et al. : Caries Res., 4, 1—13 (1970).
- 36) 黒崎和夫：表面・局所分析の実際, 15—39, (株)講談社, 東京 (1984) .