

合成アパタイト光触媒を利用した  
ホワイトニング剤の開発と漂白効果

の だ ようこ  
野 田 陽 子

本論文の要旨は，第160回朝日大学大学院歯学研究科発表会（平成26年10月9日，岐阜）において発表した．本論文の一部は，第137回日本歯科保存学会・学術大会（平成24年11月23日，広島），第138回日本歯科保存学会・学術大会（平成25年6月28日，福岡），第139回日本歯科保存学会・学術大会（平成25年10月18日，秋田），第140回日本歯科保存学会・学術大会（平成26年4月20日，滋賀）において発表した．

## 緒 言

現在の歯科ホワイトニングの幕開けは、1989年、カスタムトレーを用いたナイトガードバイタルブリーチングと1991年、オフィスホワイトニング（インオフィスブリーチング）として開発されたハイライト（第一世代<sup>1)</sup>）により始まった。これによってバイタルブリーチングの術式は、2つの大きな流れに分かれて発展して行った<sup>2)</sup>。オフィスホワイトニングは、ホームホワイトニング用とは区別され、それぞれ薬剤、器械などが考案され、現在の第三世代<sup>3)</sup>に至っている。

特にオフィスホワイトニングでは、主剤として過酸化水素水<sup>4)</sup>が使用されているが、これは、酸素系の酸化型漂白剤である。塩素系の酸化型漂白剤としては次亜塩素酸ソーダもあるが非常に強力であり、周囲組織への損傷が大きいため現在は使用されていない<sup>5)</sup>。生体組織への漂白においては、比較的作用が低い過酸化水素水や過酸化尿素が適している。過酸化水素水は、高濃度での漂白処理ほどエナメル質への浸透が速く、強い漂白作用を示す<sup>6)</sup>が、硬組織の脱灰や軟組織の炎症が起ったりする<sup>7)</sup>。知覚過敏の頻度も高く<sup>8)</sup>、色調の後戻りも早いことも知られている<sup>9)</sup>。このことから、野浪ら<sup>10), 11)</sup>が提案した二酸化チタン光触媒との併用によって、過酸化水素水の低濃度化が図られた<sup>12)</sup>。そして、この光反応と化学反応によって過酸化

水素を活性化させる Dual Active Bleaching System によって、処理時間は短縮されて治療の効率化をもたらした。このシステムに使用されている二酸化チタン光触媒は、通常 380nm 以下の紫外光で活性化されるため、口腔内で使用する場合、そのままでは利用できない。そのため、二酸化チタンは、イオン置換やイオンドープ法などの処理によって可視光応答型に調整する必要がある。

新規アパタイト光触媒は、二酸化チタン同様、光照射下で活性酸素を発生し、強い酸化作用を示すことがわかっており<sup>13-15)</sup>、可視光（紫色）によって活性化する可視光応答型の光触媒でもある。さらに、この光触媒は、リン酸カルシウム系化合物であるため、タンパク質や有機化合物の吸着性が高く、生体親和性や歯質との適合性が優れていると考えられる。

アパタイト光触媒能のこれらの特性に着目して、新規ホワイトニング剤の開発研究とその漂白効果について検討した。最初に、各種条件で合成した新規アパタイト光触媒の特性について、拡散反射スペクトルより励起波長の特定を行った。さらに色素分解能については光照射下でのメチレンブルー水溶液の退色実験により検討した。次に、主剤として酸化型漂白剤である過酸化水素水、助剤として合成アパタイト光触媒を利用した新規オフィスホワイトニング剤を試作した。この新規ホワイトニング剤の漂白処理回数と主剤の濃度を

変化させ，漂白効果について検討した．

なお，漂白効果の評価については①アパタイト焼結体の着色モデルを用いた方法と②ヒトの抜去歯を用いた方法で行った．さらに，漂白処理後の着色モデル表面を観察し，表面粗さと表面硬さを測定して，漂白処理による着色モデル表面への影響について検討した．

## 材料および方法

### 1. アパタイト光触媒の合成と調整

アパタイト光触媒にはランタンオキシアパタイト ( $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ ) (La-0AP)<sup>16)</sup> を使用した。La-0AP の合成には、出発材料として乾式合成したピロリン酸カルシウム ( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ )、市販の炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) (Alfa Aesar, England)、市販の酸化ランタン ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) (キシダ株式会社, 大阪) を使用し、カルシウム (Ca)、ランタン (La)、リン (P) のモル比が 4:1:3 になるようにそれぞれ  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$  の試薬を混合した。混合は、メノウ乳鉢と乳棒で十分に行った後、さらに自動乳鉢 ALM-200 (日陶科学, 名古屋) で 1 時間粉碎混合した。混合物をアルミナルツボに入れて、高性能小型電気炉 (SUPER-MINI, 丸祥, 姫路) 中で加熱した。加熱温度は 1100~1500°C、加熱時間は 4 時間、大気圧下、空气中雰囲気ですべて乾式合成した。合成物は、自動乳鉢で粉碎し 200 メッシュのふるいにかけて、74 $\mu\text{m}$  以下の粒径に調整しホワイトニング剤用粉末とした。なお、合成ピロリン酸カルシウムは、 $\text{CaCO}_3$  とリン酸二水素カルシウム  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  の混合物を 800°C、10 分間大気中で乾式合成した。

### 2. 合成アパタイト光触媒の同定と拡散スペクトルの測定

合成した La-0AP の同定は、X 線回折装置 (LINT-2000,

リガク，東京）を使用して，粉末 X 線回折法で行った．また，合成 La-0AP の可視光応答性は，積分球付属装置の装着された紫外可視近赤外分光光度計（UV-3600，島津，京都）を使用して，得られた拡散反射スペクトルから検討した．

### 3．アパタイト光触媒の色素分解能

各種温度で合成した La-0AP の色素分解能を検討するために，光照射下での色素溶液の退色実験を行った．ガラス内面にテフロンコーティングした瓶の中に濃度 10ppm メチレンブルー水溶液（ナカライテスク，京都）（MB 水溶液）10ml 中に合成した La-0AP を 250mg 入れ，2，3 回振った後，ハロゲンランプ装置（PLH-75，フィリップスジャパン，東京）の架台に静置した．



図 1 アパタイト光触媒によるメチレンブルー水溶液の退色実験  
10ppmMB 水溶液に対するハロゲンランプ光照射下の退色変化，  
左のガラス瓶はコントロール，右のガラス瓶は La-0AP 粉末を含む  
架台は照射器本体

ハロゲンランプにより 10～60 分間光照射（図 1）し，その間 5 分間毎に MB 水溶液をピペットで採取し，紫外可視分光光度計と付属の解析システムにより吸光度（ $\lambda = 664\text{nm}$ ）を測定した．MB 水溶液の濃度は，吸光光度法より計算した．なお，各試料について 5 回行った．

#### 4．新規ホワイトニング剤の着色モデルに対する漂白効果

##### 1）新規ホワイトニング剤の試作

新規ホワイトニング剤は，主剤として各種濃度の過酸化水素水（ $\text{H}_2\text{O}_2$ ，濃度：5，15，25，35%），助剤として合成アパタイト光触媒（La-0AP-1400：1400℃合成）の混合物を使用した．漂白処理時にそれぞれ 50 wt%（100mg）計量し，プラスチックスパチュラによりラバーカップ内で混合し，ペースト状で適用した．なお，市販のホワイトニング剤と比較検討するために，ピレーネ<sup>TM</sup>（モリタ，東京）の漂白効果も調べた．

##### 2）着色モデルの作製

着色モデルは，市販のヒドロキシアパタイト焼結体（APP-100，HAYA，東京）（サイズ 10×10×2mm，相対密度 99%，HAP 焼結体）（図 2 A）を色素溶液の浸漬により着色して作製した．なお，着色は，HAP 焼結体試片を濃度 1000ppm MB 水溶液に 1～3 か月浸漬して行った．着色の程度は，便宜的に設定し，初等度の L\*値は 85，中等度の L\*値は 75，高等度の L\*値は 65 とした．着色の程度は浸漬時間により変化するが，定時的に測色して既定の値に



なったら取り出した。着色後の HAP 焼結体は，蒸留水中で 5 分間の超音波洗浄を行い，表面の沈着した MB 色素を除去してから（図 2 B），着色モデルとして使用した（図 2 C）。

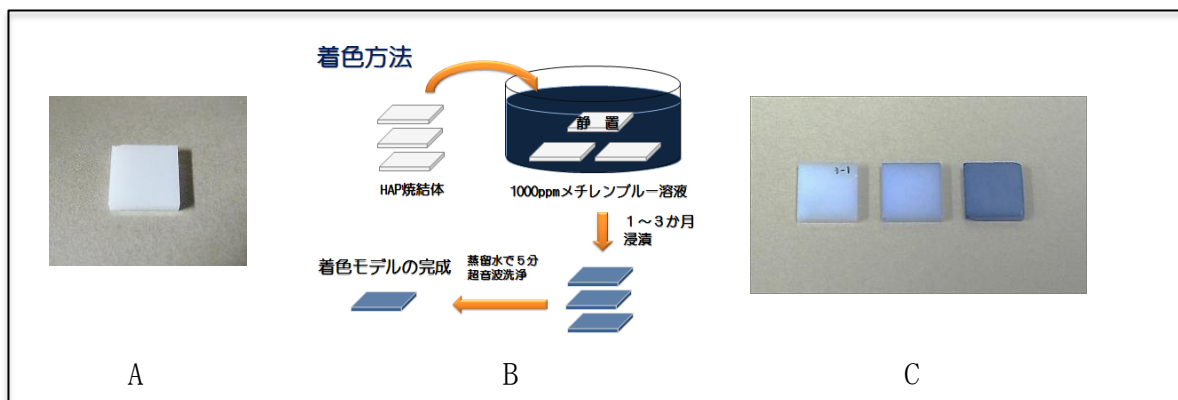


図 2 着色方法と HAP 焼結体着色モデル

A 市販の HAP 焼結体（サイズ  $10 \times 10 \times 2\text{mm}$ ，相対密度 99%），  
 B 着色方法の手順，C 着色程度の異なる HAP 焼結体

### 3) 漂白処理方法

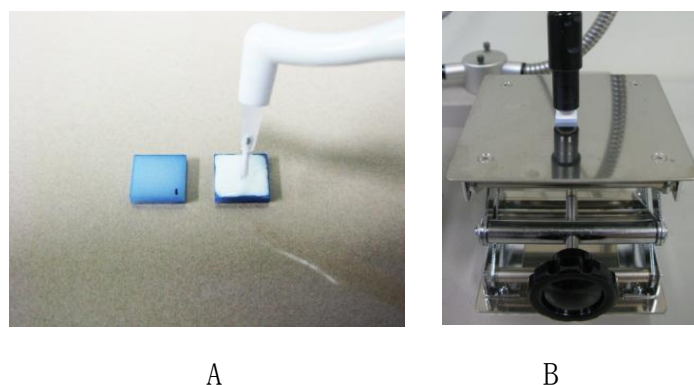


図 3 着色モデルへのホワイトニング剤の塗布と光照射  
 A は着色モデル表面へのホワイトニング剤の塗布，  
 B は着色モデルと照射チップとの距離設定と固定

着色した HAP 焼結体の表面にペースト状のホワイトニング剤を塗布し（図 3 A），La-0AP の色素分解能の検討で使用したハロゲンランプ PLH-75 を使用して光照射した。なお，HAP 焼結体と光源との距離は 5 mm に固定し（図 3 B），上方から垂直方向に 1 分間光照射した。漂白処理回数は 3 回とした。

#### 4) 測色と漂白効果の評価方法

着色モデルの色調変化の測定には，簡易測色計 Shade Eye NCC（松風，京都）を色彩表示には CIE 1976 L\*a\*b\* 表色系を用いた。漂白効果の評価は，測定した L\* 値（明度），a\* 値および b\* 値（色度），また次式の色差  $\Delta E^*_{ab} = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$  (17) より得られた色差の値も検討した。なお，測色時の背景色は，白の標準板を使用した。

### 5. 新規ホワイトニング剤のヒト抜去歯に対する漂白効果

#### 1) ホワイトニング剤の試作と調整

主剤には濃度 5%，15%，25% の過酸化水素水を，助剤にはアパタイト光触媒粉末試料（La-0AP-1400）を使用した。漂白処理時にそれぞれ 100 mg ずつ計量し，プラスチックパチュラによりラバーカップ内で混合し，ペースト状で使用した。

#### 2) ヒト抜去歯の水平切片の作製

朝日大学歯学部倫理委員会承認（承認番号：25159）のヒト臼歯部抜去歯をユニファースト（GC，東京）で包埋

後，硬組織切断機アイソメット 1000（BUEHLER ITW ジャパン，東京）により歯冠部のみ水平に切断して，厚さ 1 mm で切り出した．切り出し後，# 600，# 1000 の耐水研磨紙とバフ研磨により，厚さ 0.5 mm の水平切片を作製した．作製後，生理食塩水に浸漬保存し，漂白処理用の水平切片とした．なお，図 4 に水平切片の作製方法の手順と作製した水平切片の写真を示す．

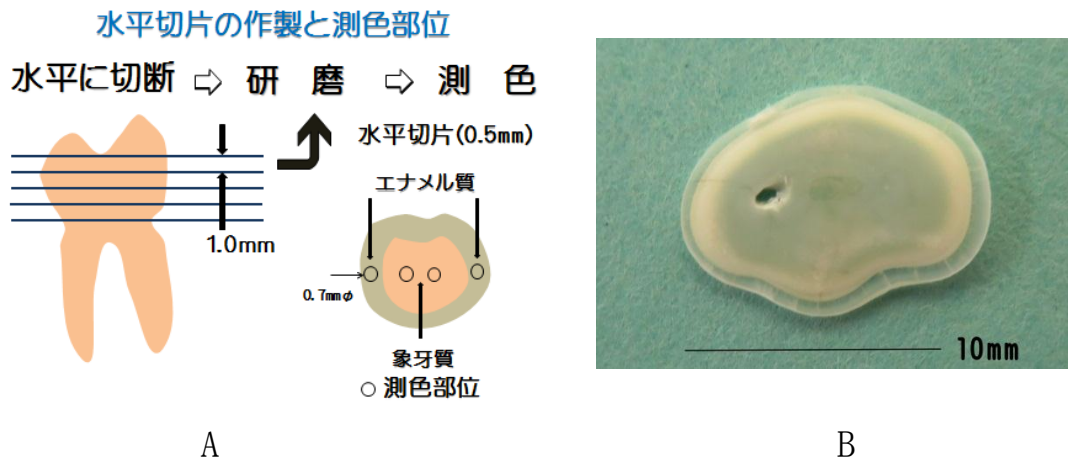


図 4 水平切片の作製と作製した水平切片  
 A 水平切片の作製方法と測色部位，  
 B 作製した水平切片

### 3) 漂白処理の方法

ペースト状のホワイトニング剤を水平切片に 1 層塗布し，上面からハロゲンランプにより光照射した．なお，水平切片と光源との距離はジャッキにより 5 mm に調整後，上方から垂直に 5 分間光照射した．漂白処理回数は 3 回とした．

#### 4) 測色と漂白効果の評価方法

漂白処理による水平切片の色調変化は，微小面分光色差計 VSS-400（日本電色，東京）を用いて検討した．測色部位はエナメル質と象牙質の两部分で，それぞれ2か所ずつ測定し，その平均値をその部位の測定値とした（図4）．色彩表示には CIE 1976  $L^*a^*b^*$ 表色系，漂白効果の評価は，測定した  $L^*$ 値， $a^*$ 値および  $b^*$ 値，また色差（ $\Delta E^*_{ab}$ 値）からも検討した．なお，測色時の背景色は，白の標準板を使用した．

#### 6. 新規ホワイトニング剤による着色モデル表面への影響

漂白処理による着色モデル表面への影響については，表面観察，表面粗さおよび表面硬さにより検討した．測定試験体は，着色モデル（HAP焼結体）で漂白処理したものを使用した．表面観察と表面粗さはデジタル顕微鏡 VN-8000（キーエンス，大阪）により測定し，表面硬さはビッカース硬度計 HMV-1（島津，京都）により荷重 0.98N，荷重保持時間 10 秒の条件で測定した．

#### 7. 統計処理

統計処理には一元配置分散分析（ANOVA）と多重比較検定（Tukey-Kramer）を用いて行った．各データ間について5%の危険率で有意差検定を行った．（グラフ中では，有意差があれば異なる文字で，有意差がなければ同じ文字で示した．）

## 結 果

### 1. 合成物の同定

表 1 に，各種温度（1100～1500℃）で乾式合成した生成物を示す．1300℃以下で合成した場合，La-OAPだけでなく，未反応の $\text{La}_2\text{O}_3$ も残留していた．加熱温度が低い程、La-OAPが少なく，代わりに $\text{La}_2\text{O}_3$ が多かった．また，1400℃で合成した場合，合成物はほとんどLa-OAPであった．さらに高温（1500℃）で合成した場合，リン酸基が1モル少ないLa-OAPが生成し，さらに $\text{La}_2\text{O}_3$ も残留していた．

表 1 合成温度による生成物

コード	置換元素	合成温度	生成物
La-OAP-1100	La	1100	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La-OAP}$
La-OAP-1200	La	1200	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La-OAP}$
La-OAP-1300	La	1300	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La-OAP}$
La-OAP-1400	La	1400	La-OAP
La-OAP-1500	La	1500	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_5\text{O}_2$

合成温度 1100～1300℃は $\text{La}_2\text{O}_3$ とLa-OAPの混合相，  
1400℃はLa-OAP，1500℃は $\text{La}_2\text{O}_3$ とLa-OAPの混合相

図 5 は，1400℃で乾式合成した粉末（La-OAP-1400）のX線回折像を示す．La-OAP-1400の各回折ピークは，JCPDSカード（La-OAP）に記載されたd値と一致するか確認して同定した．確認した結果，すべてLa-OAPのピークで， $\text{La}_2\text{O}_3$ はみられなかった．

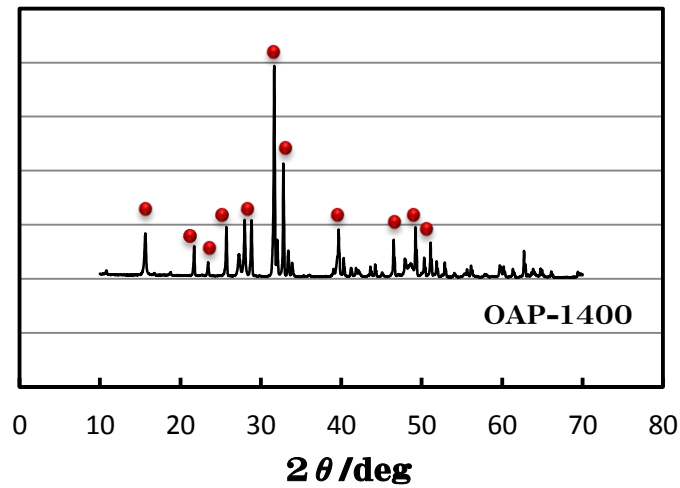


図 5 OAP-1400 の粉末 X 線回折像  
 ● のピークは La-OAP 成分 (JCPDS カードで確認)

## 2. 合成物の励起波長の特定と色素分解能

図 6 は, 3 種類の合成物 (1100℃, 1400℃, 1500℃) から得られた拡散反射スペクトルを示す. 今回 1100~1500℃ で乾式合成したものは, すべて 415nm 付近から吸収が起っていた.

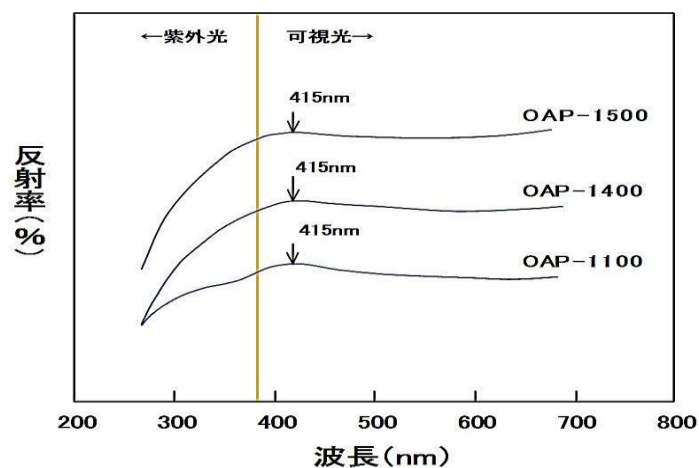


図 6 合成 La-OAP の拡散反射スペクトル  
 La-OAP-1100, 1400, 1500 とも 415nm 以下の光により励起する

このことから 380nm 以上の可視光領域の波長にも励起する可視光応答型であることが確認できた。

図 7 に，La-0AP の光照射下での色素分解能を示す。照射時間と MB 水溶液の濃度変化を調べた結果，La-0AP 粉末投入後は，MB 水溶液の濃度は減少した。これは La-0AP 粉末の色素吸着によるものである。また，色調も変化した。これは水溶液の pH 変化によるものである。照射時間の増加とともに MB 水溶液の濃度は減少し，特に La-0AP-1400 の場合，目視でも透明になることが確認されているが，20 分間照射で MB 水溶液の色素が完全に分解されることがわかった。La-0AP-1100 と La-0AP-1500 の場合は，25 分間照射で MB 水溶液の色素が完全に分解した。このことから，ランタンオキシapatite 単一相を示す La-0AP-1400 が最も色素分解能が高いことがわかった。なお，La-0AP 粉末は，投入後わずかに青色に着色されたが，光照射によって完全に脱色され，白色粉末になっていた。

図 8 は，La-0AP-1400 粉末（La-0AP 単一相）の色素分解能について，照射時間における MB 水溶液（初期濃度 10ppm）の色調変化をみたものである。粉末を投入すると少し色調変化が見られたが，光照射とともに色調が変化し，青色が脱色されていくのが観察された。そして，20 分間照射で完全に脱色され，水溶液は透明になった。

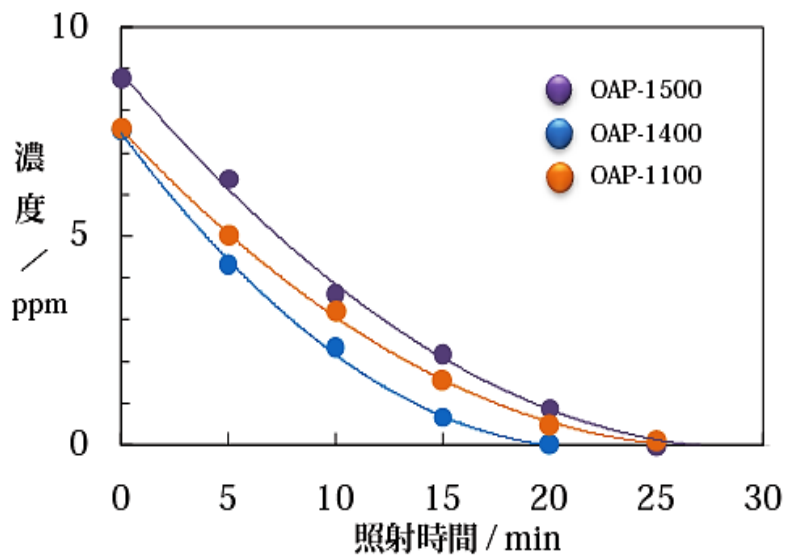


図 7 照射時間による MB 水溶液の濃度変化  
 La-OAP-1100 は吸着能が高く，分解能が低い  
 La-OAP-1400 は吸着能が高く，分解能も高い  
 La-OAP-1500 は吸着能が低く，分解能も低い

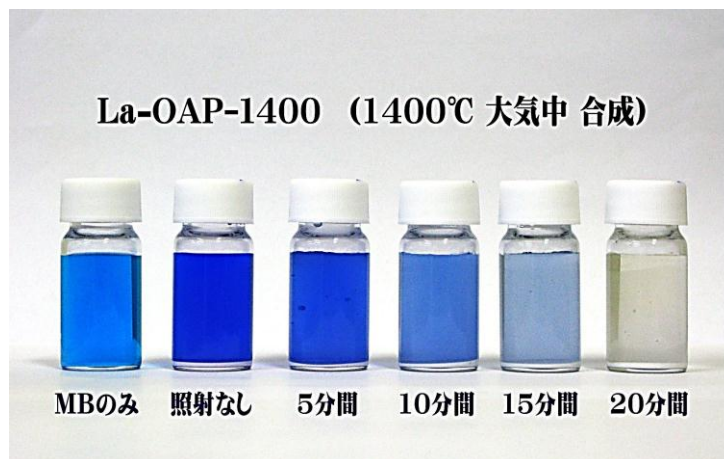


図 8 MB 水溶液の色素分解実験による色調変化  
 MB のみはコントロール (La-OAP-1400 含有しない)  
 照射なしは La-OAP-1400 を含有する  
 5 分間は照射なしと比べると少し退色している  
 20 分間は完全に分解され透明になっている



### 3. 着色モデルの漂白効果

予備実験では着色モデルの着色の程度による違いがあまりみられなかったので，今回の実験では着色の程度が中等度のモデルを使用した．図9は，着色モデルに対する各種濃度の過酸化水素水の漂白処理回数にともなう $L^*$ 値の変化を示す．各濃度とも，漂白初回目でかなり $L^*$ 値が増加することがわかった．また，処理回数の増加とともに $L^*$ 値は増加し，特に3回の漂白処理により35%の過酸化水素水において着色前の値に等しくなった（3回と着色前では有意差はみられなかった）（図9D）．5%の場合でも，着色後の値が76，漂白初回で87，3回では92の値になり，着色前のHAP焼結体表面の $L^*$ 値93に近似した．5%の場合でも，新規アパタイト光触媒を併用すれば，高い漂白効果が得られることがわかった．

使用した着色モデルの $b^*$ 値（色度）は-17～-15の範囲であった．いわゆる-の値を示しており，青色の色合いを示す．図10は，着色モデル面を各種濃度の過酸化水素水による漂白処理後の $b^*$ 値を示す．各濃度とも，漂白初回でかなり $-b^*$ 値は小さくなり，青色が脱色されることがわかった．

また，処理回数の増加とともに $-b^*$ 値は小さくなり，3回漂白処理によりほぼ着色前の $b^*$ 値に戻ることがわかった．特に5%の場合でも，漂白処理前の $b^*$ 値が-16に対して，漂白初回で-10，3回で-8を示し，

着色前の値 - 7 に近似した (図 10A). 15%, 25% 濃度の場合でも同様な傾向がみられた (図 10BC). 35% 濃度の場合では, 漂白初回で - 9 となり 3 回では着色前と有意差がみられなかった (図 10D).

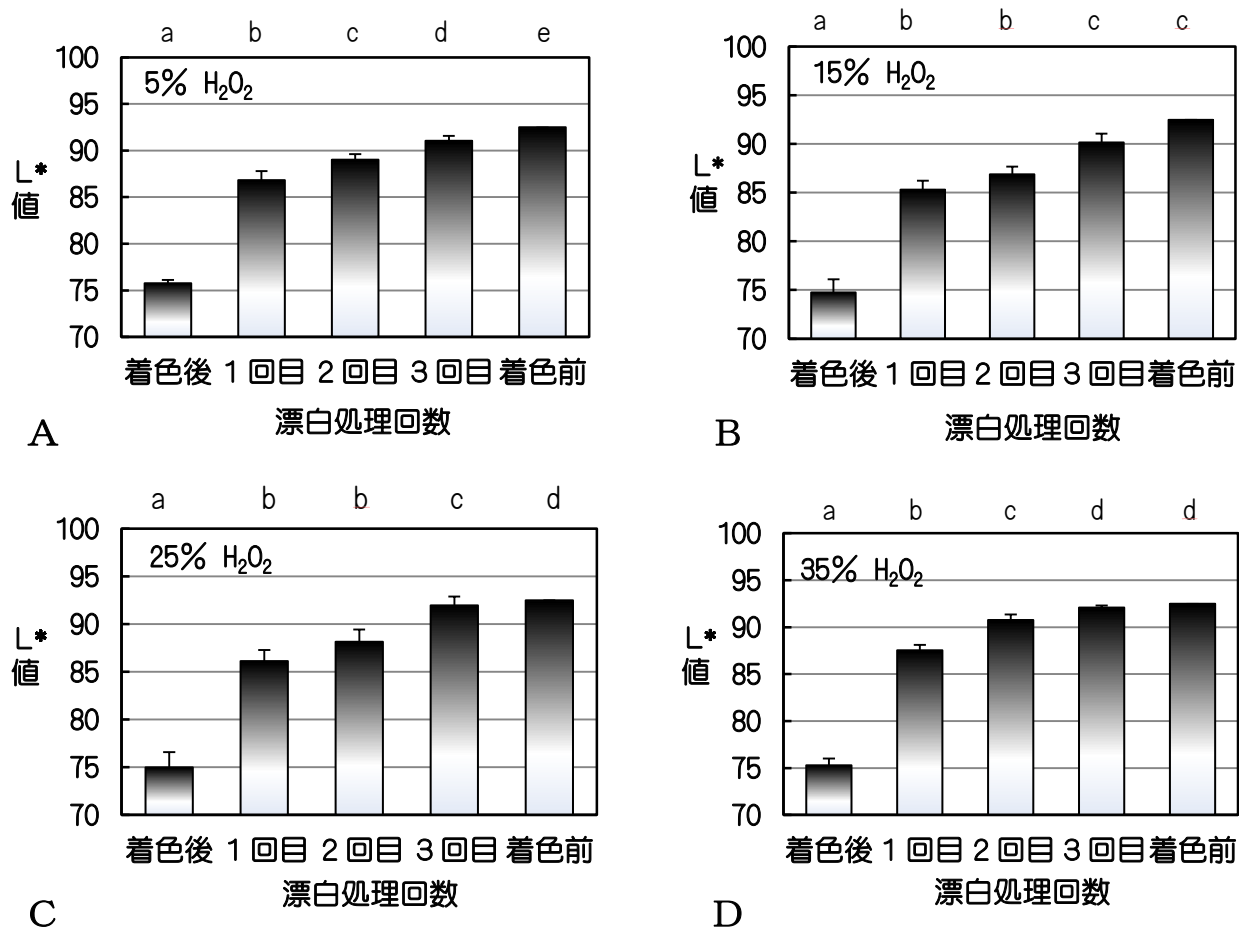


図 9 着色モデルに対する新規ホワイトニング剤の漂白効果  
各種濃度の過酸化水素水の漂白処理回数による L\*値の変化 (グラフ上の同じ文字間では有意差はみられない)

A は 5% 過酸化水素水の場合の L\*値の変化, B は 15% 過酸化水素水の場合の L\*値の変化, C は 25% 過酸化水素水の場合の L\*値の変化, D は 35% 過酸化水素水の場合の L\*値の変化

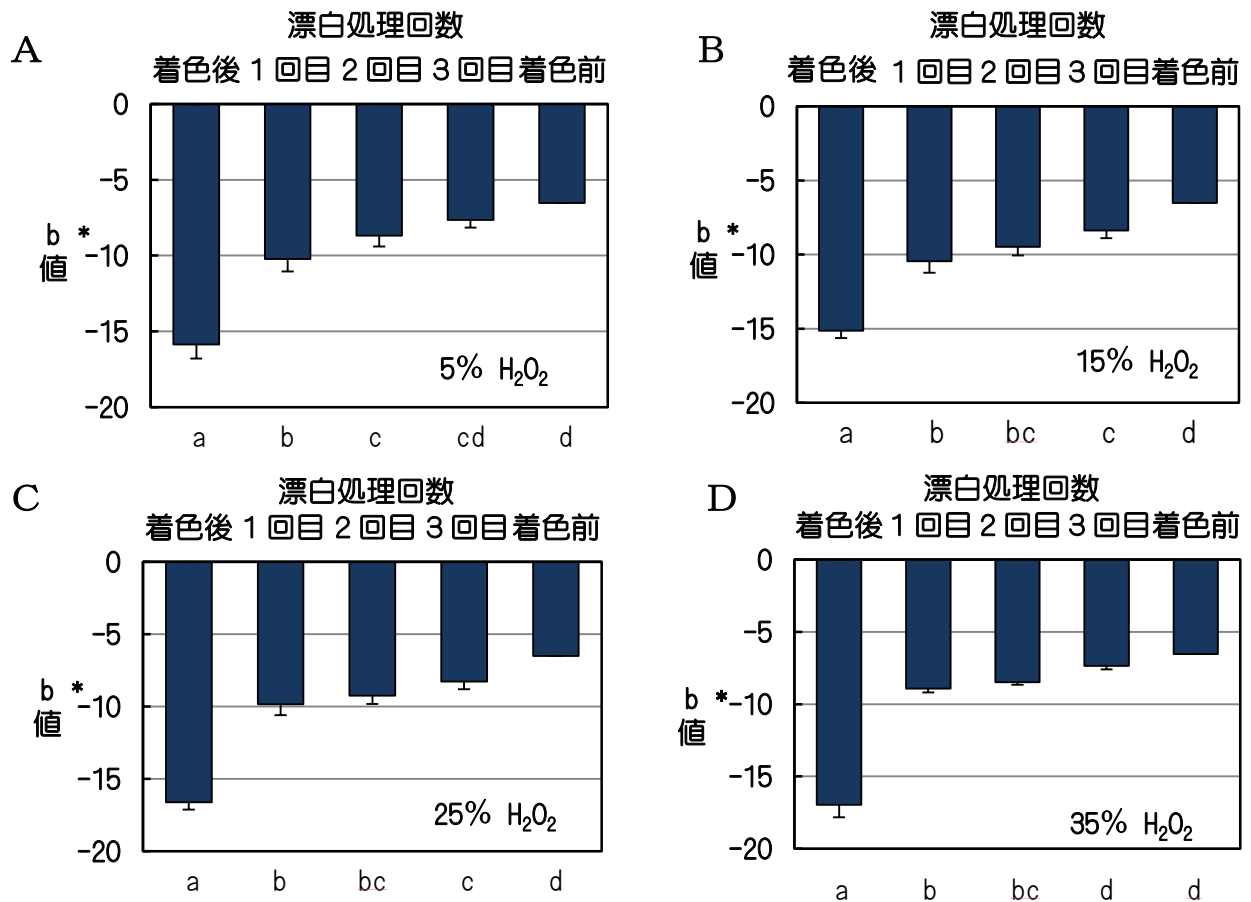


図 10 着色モデルに対する新規ホワイトニング剤の漂白効果（各種濃度の過酸化水素水の漂白処理回数による b\* 値の変化）

A は 5 % 濃度の場合，B は 15 % 濃度の場合，C は 25 % 濃度の場合，D は 35 % 濃度の場合，グラフ上の同じ文字間では有意差はみられない

図 11 は，着色モデル表面を各種濃度の過酸化水素水による漂白処理後の a\* 値（色度）を示す．a\* 値については，漂白処理による大きな変化はみられなかった．HAP 焼結体自体の青色に着色されたモデルでは，赤色（+ a\* 値）と緑色（- a\* 値）の要素が少ないことがわかってはいたが，実際に測定した a\* 値の絶対値も小さか

った。各濃度の場合でも，着色前の HAP 焼結体と着色モデルの  $a^*$  値は + の値を示し，漂白後に - の値になった。青色の脱色によって，緑色の色度が現れたが，漂白処理によって小さくならなかった。

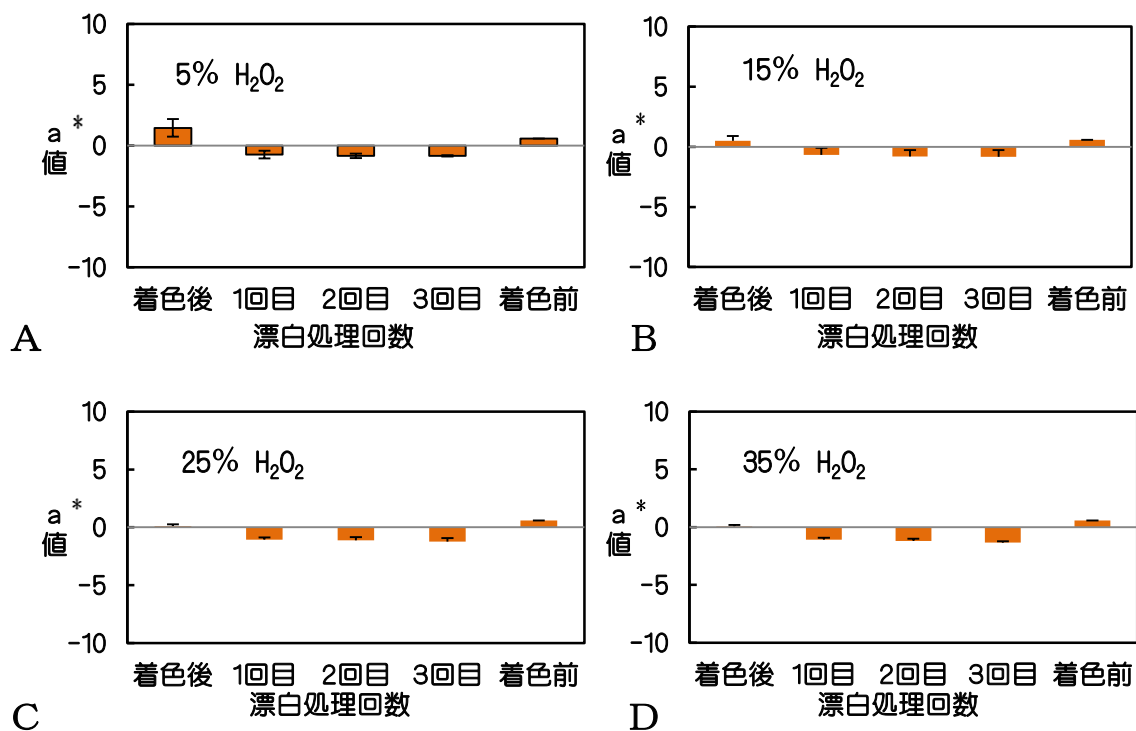


図 11 着色モデルに対する新規ホワイトニング剤の漂白効果（各種濃度の過酸化水素水の漂白処理回数による  $a^*$  値の変化）

A は 5% 濃度の場合，B は 15% 濃度の場合，C は 25% 濃度の場合，D は 35% 濃度の場合

色差については，各濃度の場合でも漂白処理回数が多いほど色差の増加がみられた。また，5% 濃度の場合，漂白初回に 12.7，3 回で 17.5 の値を示し，低濃度の場合

でも、大きい色差を示すことがわかった。35%高濃度の場合、初回に14.7、3回で19.4の値を示した。色差の値は、 $L^*$ 値、 $a^*$ 値、 $b^*$ 値の変化量 ( $\Delta E^*_{ab} = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$ ) から求めるが、特に  $L^*$ 値と  $b^*$ 値の変化量が多かったため、顕著な増加傾向を示した。

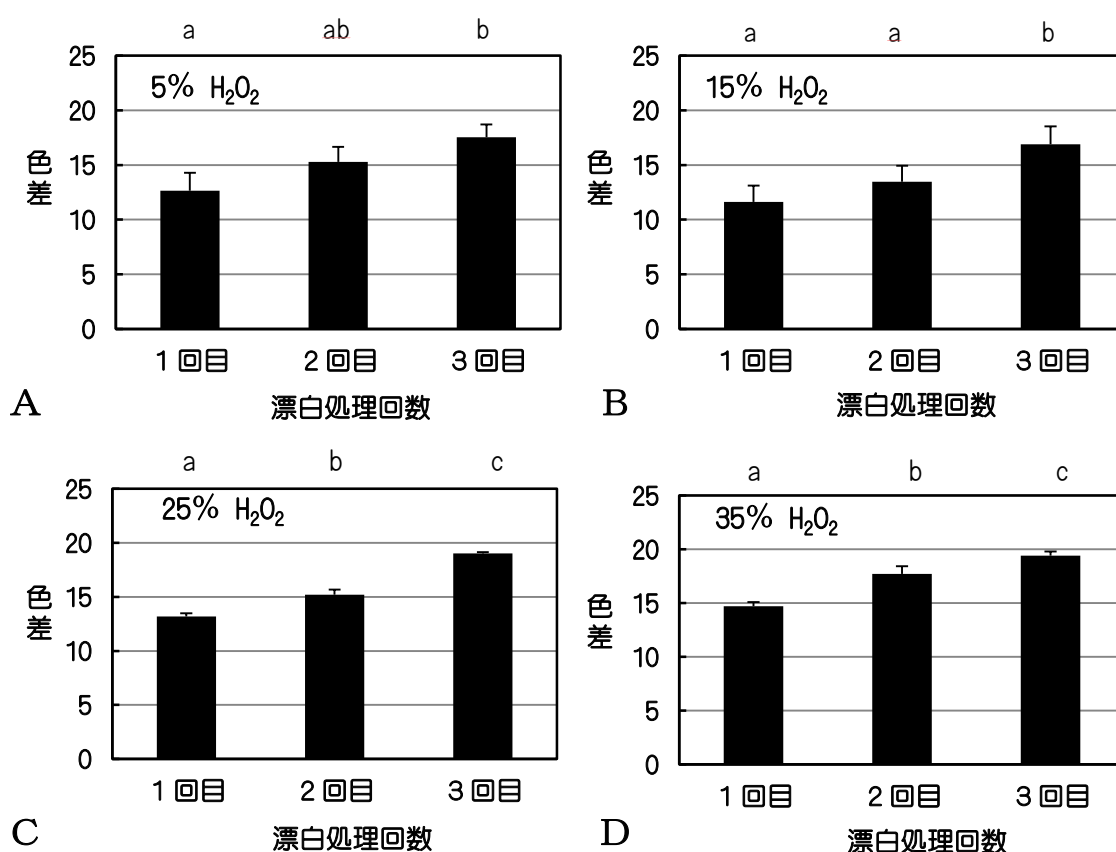


図 12 着色モデルに対する新規ホワイトニング剤の漂白効果（各種濃度の過酸化水素水の漂白処理回数による色差の変化）

Aは5%濃度の場合、Bは15%濃度の場合、Cは25%濃度の場合、Dは35%濃度の場合、グラフ上の同じ文字間では有意差はみられない

3回の漂白処理における過酸化水素水の濃度による色差への影響について検討した結果(図13), 5%, 15%, 25%, 35%の場合の色差の値はそれぞれ17.5, 16.9, 19.0, 19.4になった。5%, 15%, 25%濃度間では有意差はみられなかったが, 5%と35%濃度, 15%と35%濃度との間に有意差がみられた。5%の低濃度の場合でも, 色差の値から評価すると十分に高い漂白効果を示している。また, 新規ホワイトニング剤でも過酸化水素水の濃度が高いほどより優れた漂白効果が得られることもわかった。

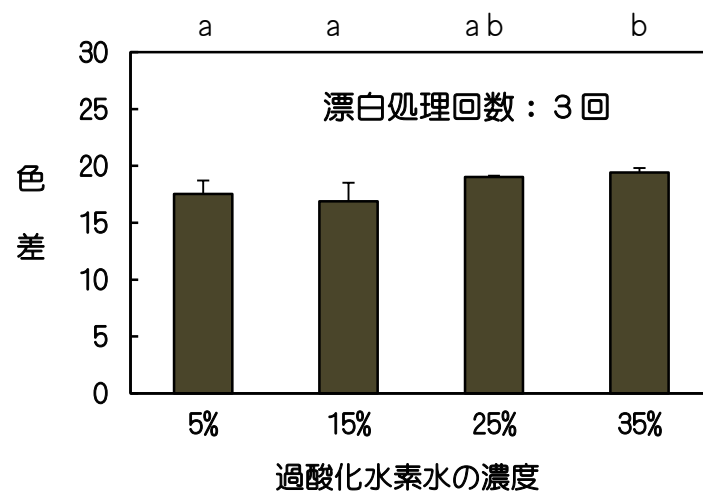


図13 着色モデルに対する新規ホワイトニング剤の漂白効果 (過酸化水素水の濃度による色差への影響: 漂白処理回数: 3回) グラフ上の同じ文字間では有意差はみられない

図14に市販のホワイトニング剤の着色モデルに対する漂白効果を示した。L\*値とb\*値については, 新規ホワイトニング剤と同様に漂白処理回数により値の増

加がみられた。また，色差についても特に  $L^*$  値と  $b^*$  値の変化量にともない増加した。二酸化チタン光触媒を含む市販ホワイトニング剤は，6%濃度の過酸化水素水を使用している。5%濃度の過酸化水素水を使用した新規ホワイトニング剤と比較した結果， $L^*$  値， $b^*$  値および色差は，新規ホワイトニング剤の方が大きいことがわかった。

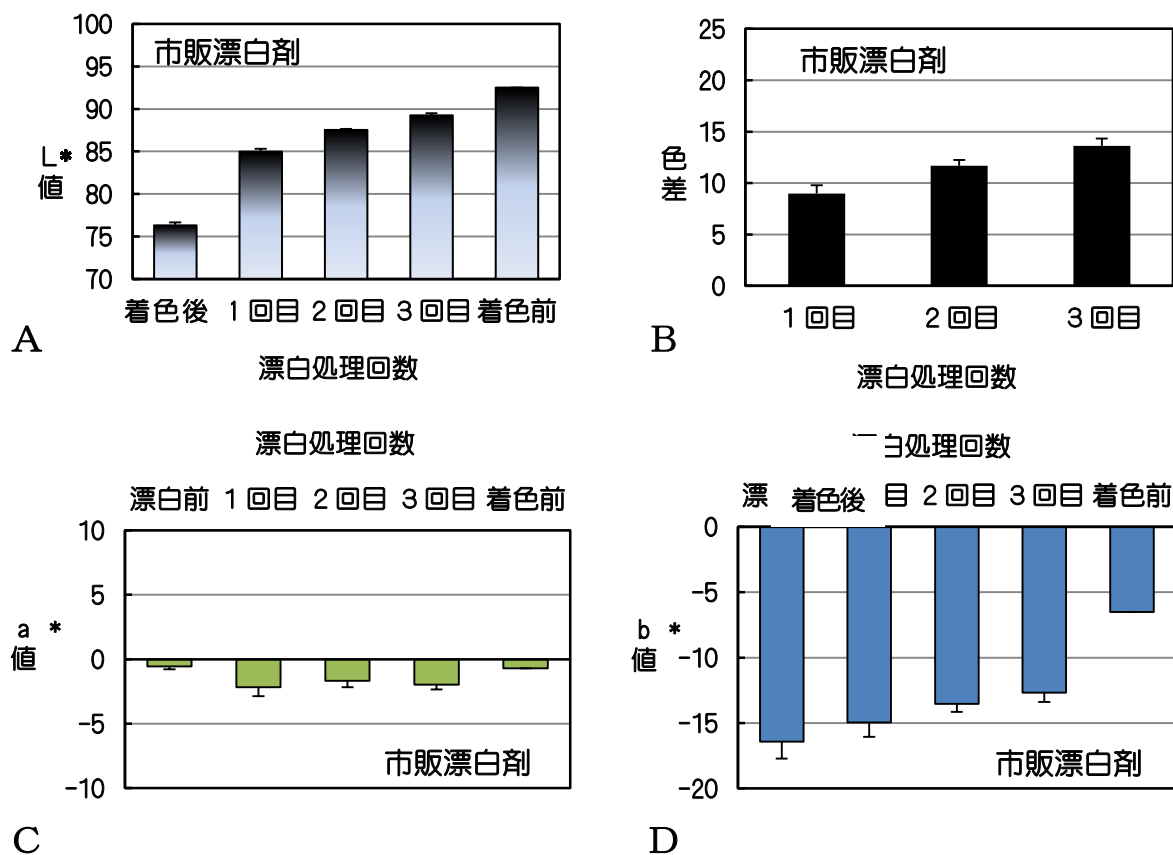


図 14 着色モデルに対する市販ホワイトニング剤（ピレーネ™）の漂白効果（6%過酸化水素水/二酸化チタン光触媒）

#### 4. 新規ホワイトニング剤によるヒト抜去歯に対する漂白効果

5%濃度の過酸化水素水の場合，漂白前のエナメル質のL\*値80.1に対して，漂白処理初回は83.2，2回では85.0，3回では86.1になり，漂白処理前と処理後との間で，それぞれ有意差がみられた．また，初回と3回との間でも有意差がみられた．15%濃度の場合，漂白処理前のエナメル質のL\*値81.2に対して，初回は85.2，2回では85.9，3回では86.7になった．漂白処理前と漂白処理後それぞれ有意差がみられたが，漂白処理の回数間では有意差はみられなかった．25%濃度の場合，漂白処理前のエナメル質のL\*値81.2に対して，初回は85.5，2回では86.4，3回では87.4になった（図15）．各濃度において，漂白処理回数が多くなるほど，L\*値は増加傾向を示し，漂白処理によって白くなることがわかった．

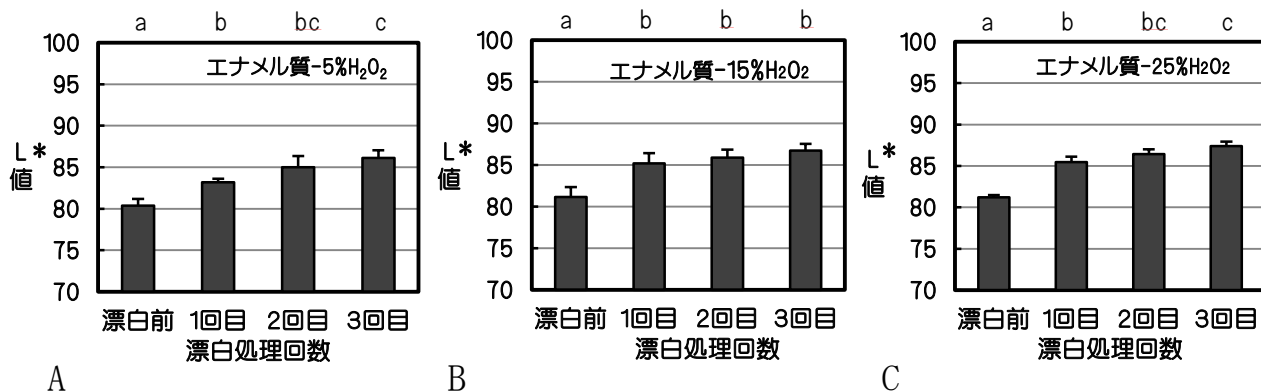


図15 エナメル質に対する新規ホワイトニング剤の漂白効果（各種濃度の過酸化水素水の漂白処理回数によるL\*値の変化）

Aは5%の場合，Bは15%の場合，Cは25%の場合，グラフ上の同じ文字間では有意差はみられない



5%濃度の過酸化水素水の場合，漂白処理前のエナメル質の  $b^*$  値 14.6 に対して，漂白処理初回は 13.6，2 回では 12.7，3 回では 11.9 になった．漂白処理前と処理後の間で，それぞれ有意差がみられた．また，初回と 3 回との間でも有意差がみられた．15%濃度の場合，漂白処理前のエナメル質の  $b^*$  値 14.1 に対して，初回は 12.6，2 回では 11.0，3 回では 9.5 になった．

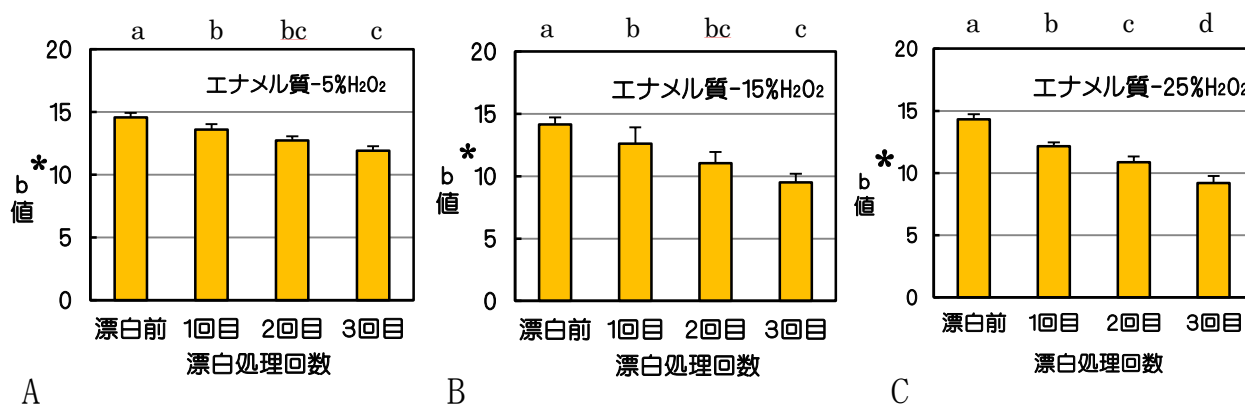


図 16 エナメル質に対する新規ホワイトニング剤の漂白効果（各種濃度の過酸化水素水の漂白処理回数による  $b^*$  値の変化）

A は 5% の場合，B は 15% の場合，C は 25% の場合，グラフ上の同じ文字間では有意差はみられない

5%濃度の場合と同様に，漂白処理前と処理後との間で，それぞれ有意差がみられた．また，初回と 3 回との間でも有意差がみられた．25%濃度の場合，漂白処理前のエナメル質の  $b^*$  値 14.3 に対して，初回は 12.2，

2 回では 10.9, 3 回で 9.2 になった。各濃度において、漂白処理回数が多くなるほど、 $b^*$ 値は増加傾向を示した。5%濃度の場合と同様に、漂白処理前と処理後との間で、それぞれ有意差がみられた。また、各処理回数との間でも有意差がみられた(図 16)。各濃度において、漂白処理回数が多くなるほど、 $b^*$ 値は減少傾向を示し、黄色の色合いが脱色されることがわかった。

5%濃度の過酸化水素水の場合、漂白処理前の象牙質の  $L^*$ 値 89.5 に対して、漂白処理初回は 92.2, 2 回では 93.1, 3 回では 93.9 になり、漂白処理前と漂白処理後との間でそれぞれ有意差がみられたが、漂白処理の回数間では有意差はみられなかった。15%濃度の場合、漂白処理前の象牙質の  $L^*$ 値 90.6 に対して、初回は 93.0, 2 回では 93.9, 3 回では 94.6 になった。漂白処理前と処理後での間で、それぞれ有意差がみられた。また、1 回と 3 回との間でも有意差がみられた。濃度 25%の場合、漂白処理前の象牙質の  $L^*$ 値 89.9 に対して、初回は 93.7, 2 回では 94.7, 3 回では 95.4 になった。各濃度において、漂白処理回数が多くなるほど、エナメル質と同様に象牙質の  $L^*$ 値は増加傾向を示した(図 17)。漂白処理によって象牙質の  $L^*$ 値が高くなることがわかった。また、象牙質の  $L^*$ 値の方がエナメル質のそれよりも高いことがわかった。

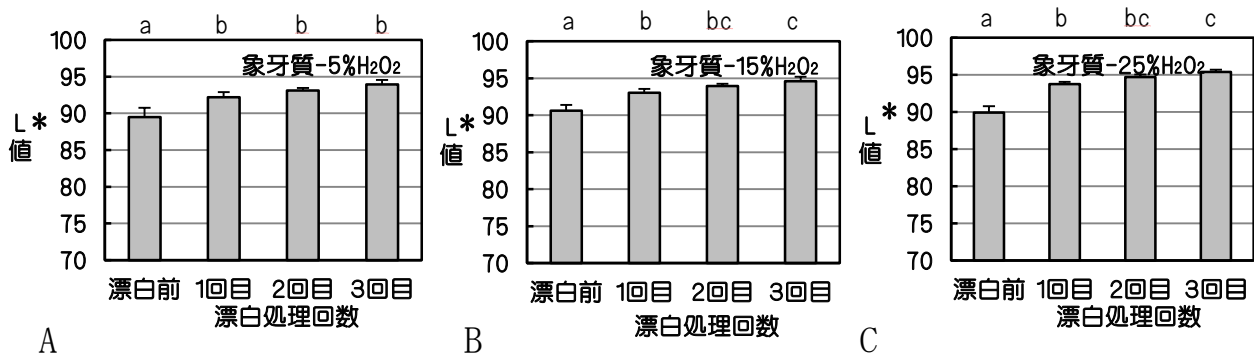


図 17 象牙質に対する新規ホワイトニング剤の漂白効果  
 (各種濃度の過酸化水素水の漂白処理回数による L\* 値の変化)  
 A は 5 % の場合， B は 15 % の場合， C は 25 % の場合， グラフ上の  
 同じ文字間では有意差はみられない

5 % 濃度の過酸化水素水の場合，漂白処理前のエナメル質の b\* 値 14.6 に対して象牙質の b\* 値は 17.1 を示し，非常に黄色の色合いが大きいことがわかった．漂白処理初回は 10.8 になり，エナメル質の場合と比べると急激な値の低下がみられた．2 回では 9.2，3 回では 8.2 になり，漂白処理前と処理後との間で，それぞれ有意差がみられたが，漂白処理の回数間では有意差はみられなかった．15 % 濃度の場合，漂白処理前のエナメル質の b\* 値 14.1 に対して，象牙質の b\* 値は 15.8 であったが，漂白処理初回は 8.1，2 回では 5.9，3 回では 4.7 になった．漂白処理前と処理後との間で，それぞれ有意差がみられた．また，初回と 3 回との間でも有意差がみられた．

25 % 濃度の場合，漂白処理前のエナメル質の b\* 値

14.3 に対して象牙質の  $b^*$  値 15.0 であったが，漂白処理初回は 7.4，2 回では 5.6，3 回では 3.4 になった．15% 濃度の場合と同様に漂白処理前と処理後での間で，それぞれ有意差がみられ，初回と 3 回との間でも有意差がみられた．各濃度において，漂白処理回数が多くなるほど  $b^*$  値は減少傾向を示した（図 18）．特に漂白処理初回での  $b^*$  値の減少は非常に大きかった．また，エナメル質同様に黄色の色合いが脱色されることもわかった．

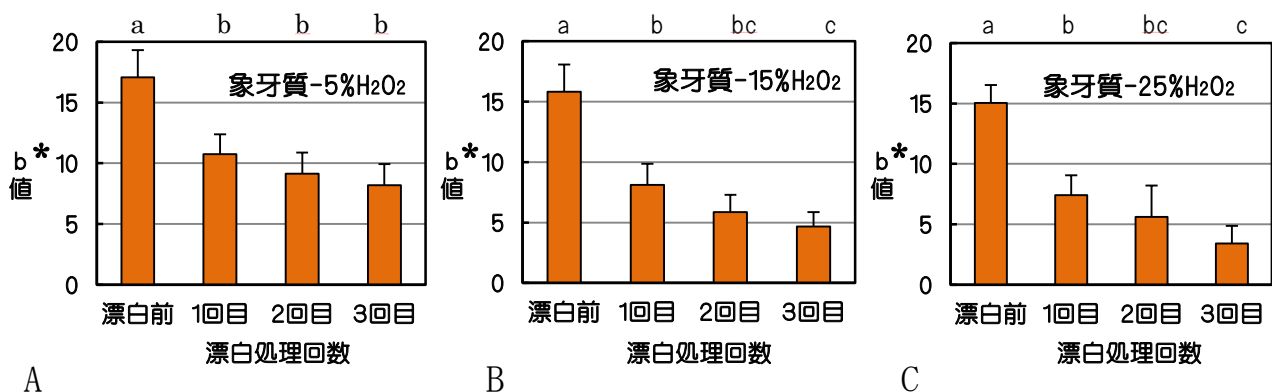


図 18 象牙質に対する新規ホワイトニング剤の漂白効果（各種濃度の過酸化水素水の漂白処理回数による  $b^*$  値の変化）  
A は 5% の場合，B は 15% の場合，C は 25% の場合，グラフ上の同じ文字間では有意差はみられない

エナメル質の漂白処理後の色差は，5% 濃度の場合，1～3 回処理で 3.2～6.5，15% 濃度の場合 4.4～7.3，25% 濃度の場合 4.9～8.1 となった．濃度が高くなるほ

ど、色差の平均値は増加したが、統計的には各濃度間において有意差はみられなかった。また、色差は、どの濃度の場合でも着色モデルと比べると小さい値を示した。一方、象牙質の漂白処理後の色差は、5%濃度の場合、1～3回処理で6.7～9.8、15%濃度の場合8.2～12.3、25%濃度の場合8.2～12.2となった。エナメル質の場合と同様に過酸化水素水の濃度が高くなるほど、色差の平均値は増加し、各濃度間では有意差はみられた。

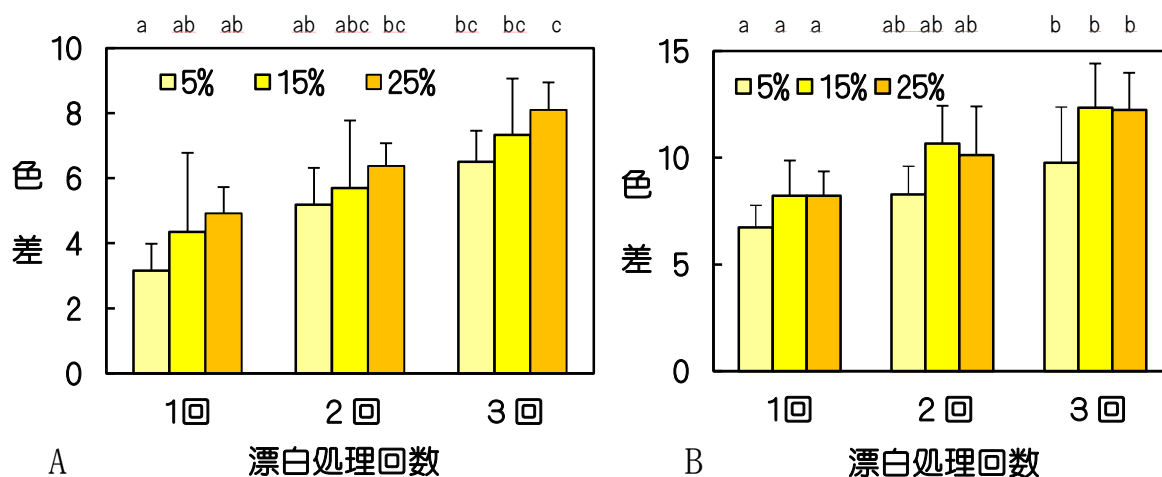


図 19 エナメル質と象牙質に対する新規ホワイトニング剤の漂白効果（各種濃度の過酸化水素水による処理回数と濃度の影響）  
Aはエナメル質の場合の色差，Bは象牙質の場合の色差，グラフ上の同じ文字間では有意差はみられない

また、象牙質の場合における色差の値は、着色モデルの場合と比べて小さかった。また、エナメル質の場合と比べると色差の値は大きくなった（図 19）。象牙

質への漂白処理は，エナメル質に比較して漂白効果が大きいことがわかった．

### 5．新規ホワイトニング剤によるアパタイト焼結体表面への影響

HAP 焼結体は，研磨せずにそのまま着色モデルとして使用した．顕微鏡像では，少し荒い表面像が観察された．どの濃度の漂白処理でも，表面の部分的な範囲で脱灰されたと思われる箇所も観察されたが，全体的に新規ホワイトニング剤の漂白処理による極端な脱灰像は観察されなかった（図 20）．

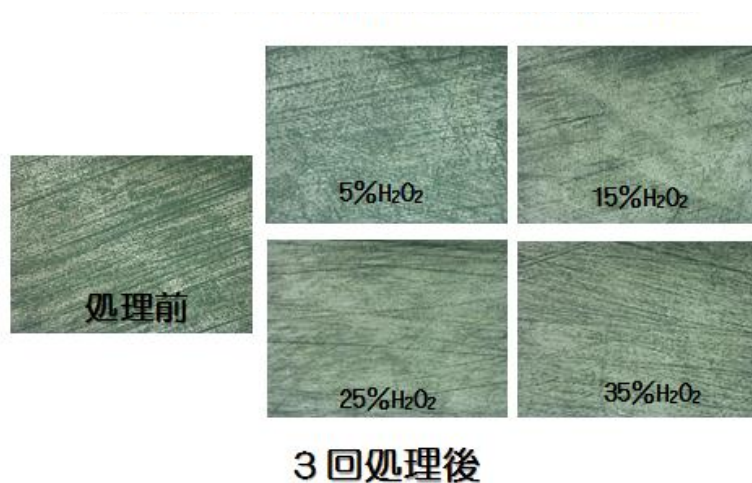


図 20 漂白処理後の着色モデル表面の顕微鏡像

処理前は市販 HAP 焼結体表面像，5 %  $H_2O_2$  は 5 % 過酸化水素水による漂白処理後の表面像，15 %  $H_2O_2$  は 15 % 濃度の場合の表面像，25 %  $H_2O_2$  は 25 % 濃度の場合の表面像，35 %  $H_2O_2$  は 35 % 濃度の場合の表面像

図 21 に 5 % 過酸化水素水を使用した新規ホワイトニング剤による漂白処理回数と着色モデル表面のビッカース硬さとの関係を示す。漂白処理前の着色モデル

表面の硬さは 554.3 で，漂白処理初回は 534 になり，2 回では 507.3，3 回では 473.3 になった．漂白処理前と処理後との間には有意差がみられ，初回と 3 回，2 回と 3 回にそれぞれ有意差がみられた．これより漂白処理にともない，着色モデル表面の硬さは，低下することがわかった．

図 22 に新規ホワイトニング剤に使用した過酸化水素水濃度と着色モデルの表面粗さとの関係を示す．着色モデルの表面粗さは漂白処理前では 148nm であったが，漂白処理 3 回の表面粗さは，過酸化水素水の濃度によって異なった．すなわち，5% 濃度の場合は 172nm，15% 濃度の場合で 185nm，25% 濃度の場合では 216nm，35% 濃度の場合では 231nm になった．過酸化水素水の濃度が高くなるほど着色モデルの表面粗さは大きくなった．

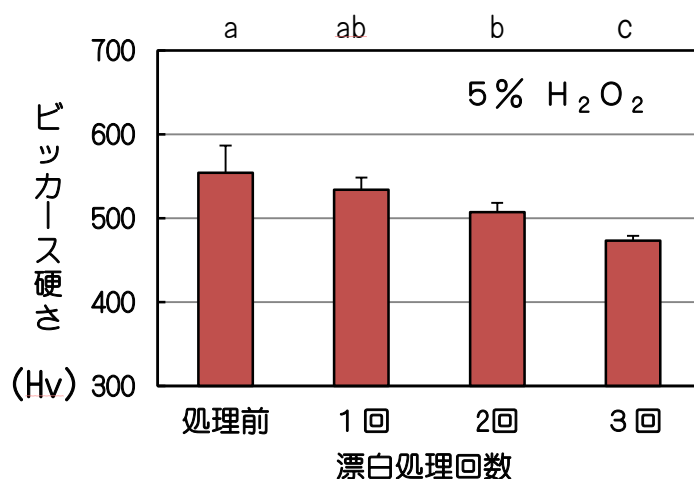


図 21 漂白処理回数による着色モデル表面のビッカース硬さへの影響（5% 過酸化水素水の場合）  
グラフ上の同じ文字間では有意差はみられない

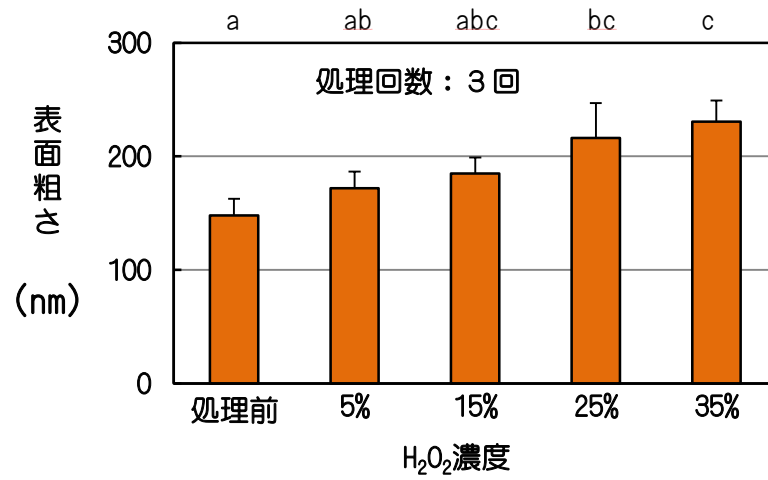


図 22 ホワイティング剤の過酸化水素水濃度に関する表面粗さへの影響  
 グラフ上の同じ文字間では有意差はみられない



## 考 察

今回アパタイト光触媒として合成ランタンオキシアパタイト (La-OAP) を使用したが, 合成時の加熱温度が 1400℃ で最も多くのオキシアパタイト構造をもった生成物が合成できた. 加熱温度が低い場合, 出発物質の酸化ランタンが反応せずに残留し, 加熱温度が 1500℃ ではリン酸基が 1 モル少ない La-OAP が生成することが, 粉末 X 線回折で確認できた. また, ピークの半値幅からも結晶性の高い合成物であることがわかった. 他のランタノイド系元素からなる Nd-OAP(ネオジウムオキシアパタイト), Sm-OAP (サマリウムオキシアパタイト) 等についても光触媒能を有しているが, すべてのランタノイド系元素がオキシアパタイト構造を形成するとは限らず, サマリウムやネオジウムなどの一部の元素に限られることがわかっている<sup>18)</sup>.

二酸化チタン光触媒は, 380nm 以下の紫外光により励起する. そのため, ホワイトニング剤のような歯科材料に適用するときにはそのままでは使用できないので可視光応答型に調整されている. 今回合成したすべての La-OAP は拡散反射スペクトルの測定から 415nm から吸収がみられた. さらに, 吸収波長を長波長側にシフトするには, HAP などの他のリン酸カルシウム化合物との複合化や固溶により可能になることがわかっており<sup>19)</sup>, さらに口腔内組織に対して安全に光照射や漂白処理ができる.

漂白用の光照射器には、2002年以降、多数歯に対して一度で光照射可能なマルチアーチ型ホワイトニングライト<sup>20)</sup>が採用されており、一回の照射時間が長くとれるようになっている。この研究に使用した着色モデルに対しては一回につき1分間、計3分間(3回処理)、ヒト抜去歯の水平切片に対しては一回につき5分間計15分間(3回処理)の光照射を行い、良好な漂白効果が得られた。もちろん、照射時間や照射回数を増やすと、さらに高い漂白効果がみられると思われる。

今回の実験では、専用の照射器は使用していないが、通常ハロゲンランプでも十分な漂白効果が得られた。実験で使用した白色光のハロゲンランプ照射器の場合、380nm以下の波長はフィルターでカットされているが、波長の長い赤外光はカットされていないため、塗布したホワイトニング剤自体の温度は、照射時間が長いとランプや照射表面の発熱によって、上昇がみられる。実際に測定した結果、表面温度は上昇していた。ハロゲンランプ光源(光強度 $1\text{ W/cm}^2$ )による漂白中の歯髄温度は30~60秒間照射で約 $1^\circ\text{C}$ 上昇することが知られており<sup>21)</sup>、30秒間以上の照射には歯髄の状態に注意を払う必要がある。

一方、光照射の漂白表面の発熱によって過酸化水素水の分解が促進され、漂白作用にとっては良い影響を与えていることも事実である。現在、ホワイトニングには、ハロゲン、各種レーザー、メタルハロイド、LEDなどの光源が使用されている。歯髄保護の立場から、今後発熱によ

る温度上昇を抑制するためにはLED照射器が最適である。新規ホワイトニング剤に含まれるLa-OAP光触媒の励起波長が可視領域の380～415nmであるため、緑～紫のLED光源が最も効率的に漂白できる。さらに、励起波長が長波長側に改善できれば、青色LED光源も使用できる。

La-OAP光触媒の光触媒活性能を検討するため、汎用されているMB水溶液の色素分解実験<sup>22)</sup>を行った。この色素分解実験では、着色モデルに使用した色素と同じであるため、MB水溶液の色素分解実験の結果より、過酸化水素水を使わず、La-OAP光触媒単独での漂白効果も期待できる。

新規ホワイトニング剤の各種濃度の過酸化水素水において、漂白処理回数を重ねると脱色とともに漂白されることが確認できたが、明度を示すL\*値の増加は、漂白の大きな指標となる。白色の標準試料のL\*値を100としているが、着色前のHAP焼結体のL\*値は、白色標準試料上(L\*値：93)と黒色標準試料上(L\*値：82)との測定値とかなり異なることから、HAP焼結体は透明性を有し、ヒトの歯も同様に半透明であることから着色モデルとして使用可能と考えられた。

HAP焼結体の着色は、MB溶液の濃度と浸漬時間によって影響を受けるが、HAP自体の吸着性も高いため、浸漬時間が長い程、深部まで及んでくる。

この着色モデルの利点は、着色の度合いをコントロールできること、また、有機質色素の由来による着色であ

るため、La-0AP 光触媒や過酸化水素水から発生した活性酸素の作用が直接影響を与える。

このことから、漂白処理による脱色や漂白効果の要因が特定でき、再現性に優れ、さらに、市販 HAP 焼結体は均一で相対密度も高いので亀裂などの欠陥のないエナメル歯質モデルとして想定することができると思われた。

今回、テトラサイクリン系薬剤に代表される内因性の着色に関しても<sup>23)</sup>、その薬剤中に浸漬した着色モデルを作製して実験を行えば、その漂白効果についても色彩的に検討できる<sup>24)</sup>と考えている。歯質の着色が、外因性、内因性にかかわらず、有機質由来ならば、十分な漂白効果が期待できるのではないかと思われた。

着色モデルの漂白処理において、初回の漂白効果が高いのは、MB 色素が HAP 焼結体の表面に多く吸着または表層に多く浸透していることも要因である。また、色差は、漂白前の着色モデルを基準に計算したが、かなり大きな値を示した。

一方、ヒト抜去歯におけるエナメル質の場合の色差は、着色モデルの場合に比べてかなり低く、3.0～8.0 の範囲の値を示した。また、象牙質の場合の色差は、6.7～9.8 であった。エナメル質への着色は少ないため、漂白処理による色調変化も少なく、色差の値も小さくなるが、象牙質の場合には、有機質成分のコラーゲンの色調が反映されて少し黄色の色度（b\*値）が大きくなるため、象牙質

への漂白処理による色差はエナメル質より大きくなったと考えられた。

ホワイトニング剤の主剤として過酸化水素水を使用すると低濃度でも，HAP焼結体に対して表面硬さが低下する傾向が見られた。市販HAPの表面を観察した結果，過酸化水素水のすべての濃度の場合で凸部分が脱灰し，部分的に滑らかになった表面も観察されたが，全体的には大きな凹凸はみられなかった。In vitroでは，脱灰による影響がそのまま表面硬さの低下に現れたが，口腔内では再石灰化による表面硬さの回復がみられると思われる。

歯の漂白は，着色物質を分解して色を取り除くことと，歯の構造を変化させて（光の屈折の変化による散乱光の増加）白く見せることで成り立っている。歯の構造的変化としては，歯の表面の微小な凹凸やエナメルタンパクやコラーゲンといった有機質の変性などが挙げられている<sup>25)</sup>。

もちろん，着色モデルとして使用したHAP焼結体に漂白処理すれば，表面の微少な凹凸が発生しており，測色にも影響を与えていると考えられた。

ヒトの生活歯を白くするには，エナメル質に対する漂白が重要であるが，エナメル質の透明性が高い場合，象牙質の色も歯の色に影響を与える。そのため，象牙質に対する漂白効果も考慮しなければならない。ヒトの歯のエナメル質は高度に結晶化しているが，エナメル葉，亀裂，あるいはエナメル小柱間隙などから漂白剤が内部へ

浸透し、エナメル・象牙境に達すると水平方向に拡散して、象牙細管や管間象牙質に浸透する<sup>26)</sup>とされている。ただし、浸透速度は、過酸化水素水の濃度や漂白剤のpH値などに関係する。

オフィスホワイトニングでは、エナメル質の漂白が主体であるが、あまりにも浸透速度が速いと象牙質知覚過敏が発症するので、可能な限り低濃度の過酸化水素水や中性の漂白剤を利用することが大切である。

最後に、使用したアパタイト光触媒（La-0AP）は、新規の可視光応答型の光触媒であり、この研究は、この新規光触媒の応用研究である。優れた点は、ホワイトニング剤として使用するアパタイト光触媒は、リン酸カルシウム系の材料であり、吸着性を有し、骨誘導能や骨伝導能を合わせ持っている。そのため、漂白中での歯質のダメージを修復する可能性がある、いわゆる再石灰化機能を有する効果も期待できると考えている。

## 結 論

アパタイト光触媒を利用した新規ホワイトニング剤の開発とその漂白効果について検討した。その結果、以下のとおりである。

1. 新規ホワイトニング剤は、主剤として使用した過酸化水素水のすべての濃度において、初回の漂白処理による  $L^*$  値、 $b^*$  値の増加が大きかった。また、漂白処理回数が多いほど  $L^*$  値、 $b^*$  値は増加し、それにともない色差の値も増加して、非常に高い漂白効果がみられた。
2. 過酸化水素水の濃度が高いほど、色差の値は増加傾向がみられ、漂白効果が高いことがわかった。また、5%の過酸化水素水でも、3回の漂白処理により、着色前の  $L^*$  値、 $b^*$  値になった。
3. 新規ホワイトニング剤は、光触媒を使用した市販のホワイトニング剤より、漂白効果が高かった。
4. エナメル質、象牙質とも過酸化水素水のすべての濃度において漂白処理回数が多いほど  $L^*$  値は増加傾向を  $b^*$  値は減少傾向を示した。また、それにともない色差の値も増加し、高い漂白効果を示した。
5. エナメル質、象牙質とも過酸化水素水の濃度による漂白効果への影響は統計学的にはほとんどみられなかった。

6. 5%の過酸化水素水でも，歯質に対する漂白処理後の色差は大きく，高い漂白効果を示した．

7. アパタイト焼結体を用いた着色モデルの漂白処理の場合，過酸化水素水の濃度が高いほど表面粗さの値が大きくなる傾向がみられたが，5%の過酸化水素水による漂白処理（3回）でも，表面粗さへの影響はほとんどみられなかった．

8. 5%の過酸化水素水による漂白処理では，処理回数に伴い表面硬さが低下する傾向がみられた．

これらの結果から，アパタイト光触媒を利用した新規ホワイトニング剤は，非常に高い漂白効果を示し，主剤の過酸化水素水を低濃度にした場合でも，漂白面の表面硬さに影響をあたえるものの，十分な漂白効果を示し，市販の光触媒を利用したホワイトニング剤より漂白効果の高いことが明らかになった．



## 参考文献

- 1) 山口龍司．松風ハイライトを中心にしたオフィスブリーチングについて．歯科審美．2000；13：6-15.
- 2) 金子潤．変色歯の漂白法の現状-とくにバイタルブリーチングについて．北海道歯誌．1989；19：173-176.
- 3) 川原大，白井伸一．ホワイトニングのリーセントステイタス．東京：医歯薬出版；2002：39-77.
- 4) 加藤純二，金子潤，大槻昌幸，守矢佳世子．デンタルホワイトニング．1版．東京：医歯薬出版；2012：11-39.
- 5) 金子潤；近藤隆一編．歯界展望/別冊 ホワイトニング．東京：医歯薬出版；2003：41-47.
- 6) Ito Y and Momoi Y. Bleaching using 30% hydrogen peroxide and sodium hydrogen carbonate. *Dent Mater J* . 2011;30:193-198.
- 7) 小林平，妻鹿純一，三島弘幸，小澤幸重，後藤治彦，小池國晃，小川一廣．生活歯の漂白-Hi Lite<sup>TM</sup>を用いた漂白処理による歯質表層の変化．補綴誌．1995；39：32-35.
- 8) 東光照夫，矢尾板恵美，齋藤佳子，金良子，久光久，五十嵐孝義，萩原芳幸，淺淑行，千葉治，小峰太，田村好之．Nite White Excel<sup>TM</sup>を用いた有髄変色歯の漂白法の臨床成績．日歯保存誌．

1998 ; 41 : 985-1008.

- 9) 帆足亮太郎, 東光照夫, 久光 久. 二酸化チタン光触媒漂白材の漂白効果および臨床成績. 日歯保存誌. 2009 ; 52 : 208-218.
- 10) 野浪 亨, 峠田博史, 石橋卓郎, 近藤 治. 二酸化チタン光触媒の歯の漂白に関する研究. 歯材器. 2000 ; 26 : 185.
- 11) 野浪 亨, 石橋浩造, 石橋卓郎, 近藤 治, 高見和朋. 二酸化チタン光触媒によるホワイトニング第1報 漂白処理による抜去歯の色調変化とエナメル質表面に対する影響. 日歯保存誌. 2001; 44: 37-43.
- 12) 中澤妙衣子, 加藤純二, 平井義人. 二酸化チタン含有低濃度過酸化水素剤の漂白効果. 日歯保存誌. 2007 ; 50 : 373-378.
- 13) 亀水秀男, 駒田裕子, 金山圭一. 山口佑亮, 飯島まゆみ, 若松宣一, 足立正徳, 土井 豊. 合成オキシアパタイトの特性. 歯材器. 2009 ; 28. 264.
- 14) Shang M, Li G, Geng D, Yang D, Kang X, Zhang Y, Lian H and Lin J. Blue emitting  $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$  phosphors with high color purity and brightness for white led: soft-chemical synthesis, luminescence, and energy transfer properties. *J Phys Chem.* 2012; 116: 10222-10231
- 15) 近内理代, 五味一博, 八島章博, 大島朋子. 光照射後に遮光下に置いた酸化チタンのラジカル生成

- による抗菌作用と有機質除去作用．日歯保存誌．  
2011；54：1-9．
- 16) Boulon G, Collombet A, Brenier A, Cohen-Adad M, Yoshikawa A, Lebbou K, Lee J and Fukuda T. Structural and spectroscopic characterization of nominal  $\text{Yb}^{3+}:\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$  oxyapatite single crystal fibers grown by the micro-pulling-down method. *Adv. Funct. Mater.* 2001;11:263-270.
- 17) 川上 元郎；日本色彩学会編．色彩科学ハンドブック．東京：東京大学出版会；1980：257-297．
- 18) 亀水秀男，駒田裕子，金山圭一，飯島まゆみ，若松宣一，足立正徳，土井 豊．オキシアパタイトの合成と光触媒活性能．歯材器．2010；29：481．
- 19) 駒田裕子，亀水秀男，野田陽子，飯島まゆみ，堀田正人，玉置幸道．アパタイト光触媒(La-OAP)/HAP複合体の抗菌性．歯材器．2013；32：36．
- 20) 島田 茂．Beyond Whitening System. *J COSMETIC ORAL CARE*. 2004;3:15-16.
- 21) 陶山雄司，萩原慎一郎，岸川隆蔵，大槻昌幸，田上順次，浜口高嘉，倉田浩志．オフィスホワイトニングによる髓腔内温度変化．日歯保存誌．2006；49：44．
- 22) 光触媒製品フォーラム技術部会規格化委員．光触媒製品における湿式分解性能試験方法．光触媒フォーラム；2002：7．

- 23) 福島正義，鈴木二郎，日向俊之，岩久正明．永久歯列におけるテトラサイクリン変色歯の病型と発現頻度．審美歯科．1994；6：170-180．
- 24) 新井宏，中村聡，山下仁大．可視光作動型二酸化チタン光触媒を用いた漂白モデル研究．歯材器．2003；22：293-300．
- 25) 木村裕一，今井啓全，佐藤穂子，佐藤克，山崎信夫，山田眞義，天野義和，増田宣子，山田嘉重，亀田歩，木庭健次．各種漂白剤の漂白効果と歯に及ぼす影響．日歯保存誌．2011；54：162-168．
- 26) 向井義晴，椎谷亨，坂本英里，室野井麻紘，飯塚純子，藤野富久江，寺中敏夫．エナメル質表層下脱灰病巣に対するブリーチング処理の影響．日歯保存誌：2010；53：579-584．



