

処理法について検討した。さらに、チタンと陶材との溶着構造における最弱層の解明を行うために、X線光電子分光分析装置(以下、ESCA)を用いて、3点曲げ試験によって機械的に剝離させた表面について構成成分の定量分析と状態分析を行い、以下の結論を得た。

- 異なる表面性状の試験片について溶着強さを測定した結果、NOおよびVIではサンドブラスト処理後に500°Cから700°Cの酸化熱処理で最大値が得られた。DUではサンドブラスト処理のみで最大値が得られた。
- 溶着強さの最大値を示した条件と対照群(Ni-Cr合金)について有意差の検定を行った結果、NO(161.4 kgf/cm²)と対照群(167.9 kgf/cm²)との間に有意差は認められなかったが、VI(107.7 kgf/cm²)およびDU(106.4 kgf/cm²)では危険率1%で有意に低い値を示した。
- 3点曲げ試験によって機械的に剝離させた表面についてESCAを用いて定量分析を行った結果、NOでは陶材成分の濃度が高く、チタン濃度は低い傾向を示した。一方、VIおよびDUではチタン濃度が高く、陶材成分の濃度は低い傾向を示した。
- 3点曲げ試験によって機械的に剝離させた表面につ

いてESCAを用いて状態分析を行った結果、Ti酸化物層の化学状態は全ての試験片においてTiO₂と同定された。ESCAによる最弱層の解析の結果、破壊は、NOの場合では大部分が陶材側のSiO₂の架橋酸素の構造部分とチタン表面のTiO₂酸化物層内で生じた。一方、VIおよびDUの場合では大部分が陶材側のSiO₂の非架橋酸素の構造部分とチタン表面のTiO₂酸化物層内で生じた。

以上の結果より、安定した溶着強さを得るためのチタンの表面処理法は各システムによって異なることが判明した。チタンと陶材の溶着強さは、溶着構造におけるチタン酸化物層の構造や強さに依存し、この層を減少させるか、あるいは、強化することが溶着強さを向上させる方法であることが示唆された。

以上のごとく本研究では、チタンと市販チタン溶着用陶材との溶着強さに及ぼすチタンの表面処理法の影響およびチタンと陶材との溶着構造における最弱層の構造を明らかにすることができた。このことは、歯科補綴分野における材料科学の発展に寄与するところ大であり、よって博士(歯学)の学位に値するものと考えられる。

氏名・(本籍)	久保裕治(北海道)
学位の種類	博士(歯学)
学位記番号	甲第81号
学位授与の日付	平成12年3月17日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当(課程博士)
学位論文題目	紫外線照射時における義歯溶材料表面に形成したTiO₂薄膜のCandida albicansに対する抗菌効果
論文審査委員	主査 教授 坂口邦彦 副査 教授 馬場久衛 副査 教授 大野弘機

論文内容の要旨

【緒言】

歯科補綴物には、その構造や材質から口腔内でプラークが付着しやすく、微生物の増殖をおこしやすい性質がある。そのため、現在歯科用レジンに抗菌剤を固定化する

研究が行われている。しかし、歯科用レジン材料の物性の変化、変色、また常に口腔内に抗菌、殺菌作用があるということは菌交代症の問題や人間への影響が考えられる。そこで為害性が極めて少なく食品や化粧品等に利用されているTiO₂に着目した。

TiO₂に光照射するとその表面に光触媒反応が生じ、*S. mutans*をはじめとするいくつかの菌に対し抗菌効果を示すことが報告されている。金属、高分子材料、陶材等の各種歯科用材料で構成される補綴物に光触媒効果を有するTiO₂を用いて抗菌性を付与することが可能であれば、その応用範囲は広い。

TiO₂粉末を用いた実験で、光触媒反応による抗菌効果が*C. albicans*に対して確認された。しかし粉末では臨床的に応用しにくいいため歯科臨床への応用を目標として歯科用材料表面にTiO₂薄膜を形成し、*C. albicans*に対する光触媒反応を用いた抗菌効果と照射時間について検討した。

【材料と方法】

供試菌株として*C. albicans* 2S2株を用い、サブロー液体培地に接種し、37°Cで24時間前培養したものを菌液とした。歯科用鑄造合金として(1)12%金銀パラジウム合金、(2)Co-Cr合金、(3)純Ti、歯科用高分子材料として、(4)アクリルレジン、(5)ポリカーボネートの円板状試料(φ15mm×1mm)を作製し、その表面にTiO₂薄膜を形成した。TiO₂薄膜形成時の表面処理条件温度は12%金銀パラジウム合金、Ti、Co-Cr合金は2種類(80°Cで2回処理、350°C処理)アクリルレジン、ポリカーボネートは80°Cで2回処理を用意した。この試料上に菌液(最終濃度3.6×10⁶/ml)を0.05ml滴下し、30分及び60分、120分、240分、480分光照射した。光源はピーク波長365nmの近紫外線蛍光ケミカルランプ(FCL30W, BL, NEC)を用いた。その後菌液を回収し希釈した菌液0.1mlをサブロー寒天培地に塗布し、24時間培養後の生菌数を計測し、対照に対する生存率を求めた。

【結 果】

(1) 12%金銀パラジウム合金

未処理では120分後に61.5%、240分後に96.3%殺菌され480分後には菌の生存はみられなかった。

80°C処理では60分後に29.4%、240分後に99.9%以上殺菌され480分後には菌の生存はみられなかった。

350°C処理では30分後に26.4%、120分後に99.9%以上殺菌され240分以後には菌の生存はみられなかった。光未照射では120分後に23.0%、480分後に72.6%殺菌されていた。

(2) Co-Cr合金

未処理では480分後に44.6%殺菌されていた。

80°C処理では120分後に26.8%、480分後に99.6%殺菌されていた。

350°C処理では60分後に25.3%、480分後に99.9%殺菌

されていた。

光未照射では480分後にも菌の減少はみられなかった。

(3) Ti

未処理では480分後に52.7%殺菌されていた。

80°C処理では240分後に45.4%、480分後に99.3%殺菌されていた。

350°C処理では120分後に20.4%、480分後に99.8%殺菌されていた。

光未照射では480分後にも菌の減少はみられなかった。

(4) アクリルレジン

未処理では480分後に12.3%殺菌されていた。

80°C処理では240分後には16.8%、480分後に98.9%殺菌されていた。

光未照射では480分後にも菌の減少はみられなかった。

(5) ポリカーボネート

未処理では480分後に6.2%殺菌されていた。

80°C処理では240分後に16.5%、480分後に99.3%殺菌されていた。

光未照射では480分後にも菌の減少はみられなかった。

【考 察】

今回、抗菌性試験を行うにあたり選択した*C. albicans*は義歯性口内炎の原因菌と言われている。この菌はデンチャープラークから最も多く検出され、最近では歯周疾患の原因菌とも考えられている。また真菌であるため細胞壁を有しており他の口腔内細菌に比べて抗菌効果は現れにくい。そのため*C. albicans*に抗菌効果が現れれば他の病原細菌にも効果が現れるものと推察される。

現在考えられている薬剤を混入した抗菌材料では薬剤の一定濃度を持続しなければならず、Ag⁺を混入した抗菌材料では口腔粘膜に常に接触することなどを考えると、口腔内で常に抗菌性を発揮する環境では菌交代症を引き起こす可能性が高い。また材料の変色や変質をきたす可能性もある。それらをおさえ、抗菌性をコントロールするのは難しい。さらに補綴物は金属や高分子材料等の複合体であるが、現在の抗菌材は、高分子材料に対する研究が主となっているが、金属を含めた材料にも対応する必要がある。そこで補綴物を構成する各材料にTiO₂を固定することが可能であれば光を照射された時のみ光触媒効果による抗菌性が発揮されるので抗菌作用をコントロールすることが可能であり、TiO₂の生体安全性からも臨床的意義は大きいと考える。

今回の実験から、TiO₂コーティングされた金銀パラジウム合金以外の各材料では光未照射で抗菌性を示さなかった。しかし光照射時に抗菌性を示したことにより、歯科材料表面に形成したTiO₂薄膜の光触媒効果による

抗菌性を有することがわかった。一方、金銀パラジウム合金では他の材料に比べて短時間の光照射で抗菌性が現れた。これは光照射でも抗菌性が示されたことから、抗菌性の高い銀や銅などの合金成分による影響が考えられる。照射時間は金属試料の表面処理温度が高い方が早期に大きな抗菌性を示したが、すべての材料に共通する80°C処理においても480分後には98%以上の菌が死滅していた。

薄膜形成時の表面処理条件により抗菌性に差が現れたのは低温で表面処理した場合と高温で表面処理した場合では薄膜構造の違いにより熱処理350°Cの薄膜の方が安定した光触媒層が多く得られたためと推察される。

以上の結果をまとめると、金属材料や高分子材料どちらにも共通した表面処理温度で抗菌性を示したことから各種材料の複合体である補綴物に同一手順で抗菌性を付与することができ、歯科臨床応用の可能性が示唆された。

学位論文審査の要旨

歯科補綴物では、その構造や材質から口腔内プラークが付着しやすく、微生物の増殖を起しやすいためこれを防ぐ目的で歯科用レジンに抗菌剤を固定化する試みが行われている。しかし、歯科用レジンの場合、抗菌剤の固定化によって物性が変化したり、変色を起しやすくなったりしやすい。また常に口腔内に抗菌、殺菌作用の物質があるということは菌交代症の問題や人体への影響が考えられる。そこで本研究では、食品や化粧品等に利用されて為害性が極めて少ないと言われている酸化チタンに着目した。酸化チタンに光を照射するとその表面に光触媒反応が生じ、*Streptococcus mutans*をはじめとするいくつかの菌に対し、抗菌効果を示すことが多々報告されているが、*Candida albicans* (以下、*C. albicans*)に対する報告は少ない。そこで本研究では、歯科用材料表面に酸化チタン薄膜を形成し、*C. albicans*に対する光触媒反応による抗菌効果について検討した結果、次のような結論を得た。

1. 酸化チタン粉末 (粒径0.1~0.3 μ m) の*C. albicans*に対する光触媒反応による抗菌効果が確認され、ルチル型結晶より、アナターゼ型結晶の方が大きな抗菌性を

示した。さらに、より微細な粒径の酸化チタン粉末P-25 (70%アナターゼ型, 30%ルチル型結晶, 粒径0.021 μ m) でさらに大きな抗菌性を示し、結晶型と共に粒径も抗菌効果に大きな影響を与えることがわかった。

2. 金属材料3種, 高分子材料2種の計5種類の歯科用材料に酸化チタン薄膜を形成して光照射した場合, すべての歯科用材料において480分後には98%以上の*C. albicans*が死滅していた。

3. 酸化チタン薄膜は, 金属材料ばかりではなく, 高分子材料でも酸化チタン薄膜が形成可能で, これにより*C. albicans*に対する抗菌作用があることが示された。

以上の結果から, 金属材料, 高分子材料に形成した薄膜において紫外線照射時に抗菌性を示したことから各種材料の複合体である補綴物に同一手順で*C. albicans*に対する抗菌性を付与することが可能と考えられた。

本研究によって得られたこれらの結果は, 歯科補綴分野における材料科学の発展に寄与するところ大であり, よって審査の結果, 博士 (歯学) の学位授与に値するものと判定した。