

## フッ素によるう蝕予防処理を施した歯質表面のフッ素結合状態の分析

**Chemical state analysis of fluorine on the tooth surface treated with fluorine coating materials for caries prevention**

宇尾 基弘, 和田 敬広  
Motohiro Uo, Takahiro Wada

東京医科歯科大学 先端材料評価学分野  
Advanced Biomaterials Department, Tokyo Medical and Dental University

フッ素はう蝕予防に効果的であり、種々のフッ素含有歯面処理剤が用いられているが、それらを用いた際の歯質表面の変化、特にフッ素の結合状態については報告が少ない。本研究では F K 端 XANES スペクトルから、フッ素濃度の異なる二種類の歯面処理剤による歯質の変化を評価した。その結果、高濃度 (F≒1wt%)・酸性の処理剤では歯質表面に  $\text{CaF}_2$  が形成され、低濃度 (F≒0.1wt%)・中性では F は特定の化合物を形成せず、F に近い状態で存在していると推定された。

Fluorine is effective for the caries prevention, therefore, various fluorine coating materials have been used. However, the chemical state of fluorine reacted on the tooth surface has not been well studied. In this study, the change in the tooth surface treated with two different fluorine coating materials were estimated with F K-edge XANES spectra.  $\text{CaF}_2$  was formed on the tooth surface treated with higher F content (1 wt% approx.). In contrast, with lower F content (0.1 wt% approx.) didn't form the characteristic fluorine compound. Fluorine on the tooth surface was assumed as  $\text{F}^-$ .

**Keywords:** tooth, fluorine, caries prevention, F K-XANES

**背景と研究目的:** 現在のう蝕治療では予防や初期う蝕の非侵襲的治療に注目が集まっている。初期う蝕病変の進行を抑える方法としては、フッ化物配合剤塗布による処理が主流である。歯質表面のフッ素は一般にフッ化アパタイトやフッ化カルシウムとなり、これが歯質の耐酸性を高めることによりう蝕が予防されると考えられているが、これらの効果については X 線マイクロ CT などによる石灰化度の評価が中心であるが、表面における hidroキシアパタイトの変化について詳細な検討は少ない。フッ素処理は単にう蝕予防効果だけでなく、その後の歯科治療において修復材料をその上に接着する際の接着強度などにも影響すると考えられており、歯質表面の変化を正確に知ることは臨床上も極めて重要である。

そこで本研究では、濃度、pH の異なる二種類のフッ素配合歯面処理剤を塗布した歯質 (象牙質) 表面のフッ素の状態を F K 端 XANES 測定で評価し、フッ素処理による歯質最表面の変化を調査することを目的とした。

**実験:** ヒト抜去歯を厚さ約 1 mm に切断し、象牙質を露出させた表面を #600 の耐水研磨紙で研磨したものを歯質標本とした。歯面処理剤は以下の二種類を用いた。

(1) フルオールゼリー (ビーブランド・メディコーデンタル) F濃度=9000ppm (NaFとして)

(2) Meressage Regular (松風) F濃度=950ppm (モノフルオロリン酸ナトリウムとして) HT粉末(0.8g)と 5N硝酸(0.15g)を混合。

研磨した歯質標本を(1), (2)の処理剤に10秒および14時間浸漬した後に、蒸留水で洗浄・真空乾燥したものを測定に供した。標準試料として  $\text{CaF}_2$  およびフッ化アパタイト粉末 (いずれも和光純薬) を用いた。

立命館大学SRセンター BL-11にて、F K吸収端XANES測定をおこなった。測定モードは部分電子収量(PEY)および部分蛍光収量(PFY)にて行った。

### 結果、および、考察：

Fig. 1 に比較的 F 濃度の低い表面処理剤 (Merrysage, F=950 ppm) で処理した歯質表面の F K 吸収端 XANES スペクトルを標準試料のそれと合わせて示す。歯質表面の F の状態は  $\text{CaF}_2$  およびフッ化アパタイト (FAP) いずれとも類似性は見られなかった。これより、当該試料表面における F は歯質表面と反応して化合物を形成しているのではなく、F-の孤立イオンに近い状態で吸着されていることが推測された。処理時間による差は特に見られず、処理のごく初期 (10 秒) の段階で、表層へのフッ素の吸着が完了していると推測される。

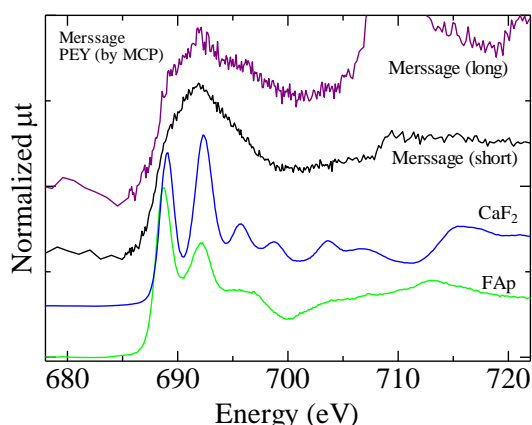


Fig. 1. F K-edge XANES spectra of tooth surface treated with fluorine coating material with low F content (F=950 ppm)

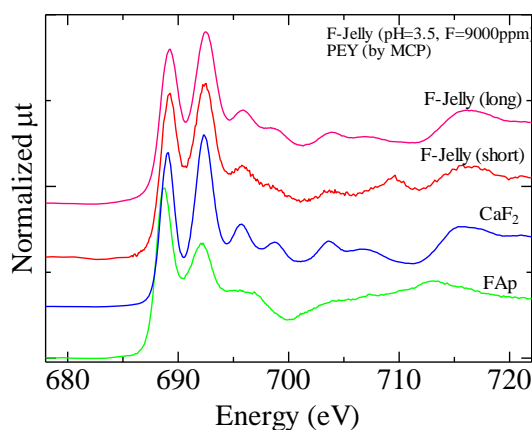


Fig. 2. F K-edge XANES spectra of tooth surface treated with fluorine coating material with high F content (F=9000 ppm)

Fig. 2 に比較的 F 濃度の高い表面処理剤 (フルオールゼリー, F=9000 ppm) で処理した歯質表面の F K 吸収端 XANES スペクトルを示す。処理時間が 10 秒および 14 時間と極端に異なるにもかかわらず、両者のスペクトルは類似しており、 $\text{CaF}_2$  のそれとほぼ同様である。こちらも短時間 (10 秒) 処理で、歯質表層の  $\text{CaF}_2$  生成が完了していると推測される。

リン酸酸性条件下で高濃度のフッ素を作用させた場合は歯質表層に  $\text{CaF}_2$  が生成することの報告があり [1]、本実験の結果は既往の報告と一致する。これは歯質表層のハイドロキシアパタイトがリン酸により溶解し、溶液中のフッ素と反応して  $\text{CaF}_2$  を形成するためと推測される。

これに対し、低濃度のフッ素処理剤は pH が中性に近く、またフッ素源であるモノフルオロリン酸ナトリウムは唾液中のフォスファターゼによって分解されることで F を供給するため、本実験の条件下では僅かな遊離 F しか供給されなかったものと推定される。

今後はフッ素源や pH、処理時間を更に適切に変化させ、また唾液環境を模擬して口腔内に近い環境を再現して、歯質表層の変化を寄り詳細に評価することを目指す。

### 文 献

[1] Larsen, M. J., Richards, A.: Caries Research, 35(1), 57-60, 2001.

### 論文・学会等発表 (予定)

[1] 平成 27 年日本歯科理工学会学術講演会 (秋季) にて発表予定