

# 歯磨剤による金属歯冠の磨耗

徳光直樹, 石山浩平\*, 佐藤正人\*\*

## Abrasion of Dental Crown by Dentifrices

Naoki TOKUMITSU, Kouhei ISHIYAMA\* and Masato SATOH\*\*

(2003年12月15日受理)

Abrasion of dental crown of 12% gold-palladium-silver alloy was studied experimentally to clarify the cause of dark coloring of toothbrush after brushing in case of patients with dental crown. The abrasion test was performed with manual brushing of dental crown with 110g load and 180cycle per minute for 10 to 30 minute. Three commercial dentifrices were tested: Ora2, Gum and White & White. The dentifrices after the abrasion test were dissolved in aqua regia followed by chemical analysis by using inductively coupled plasma analysis (ICP). With regards to gold, palladium, silver and copper, the analytical results have shown that the chemistry in the solution after brushing has been the same as that of dental alloy. This confirmed the abrasion of dental crown by brushing. The wear has increased with the increase of brushing time. The measured wear rate was the highest for Ora2 (0.011mg/min). The wear rates were much smaller for Gum and White & White. The smaller size distribution of the polisher particles, silica in case of Ora2, might cause the larger wear rate during brushing.

### 1. 緒言

歯科治療で新たに金属製の歯冠（クラウン）を装着した患者から、ブラッシングした後歯ブラシが黒くなるとの訴えがあった。予備実験で口腔外のクラウンやブリッジを研磨剤あるいは清掃剤の含まれている歯磨剤で約30秒こすると、歯ブラシに付着した歯磨剤が泡立つと同時に黒変した。このことから黒変を生じさせている物質は金属歯冠が歯磨きにより磨耗したものであると推定して、この黒変を生じさせている物質の成分分析と同じ歯磨剤でも種類によって削られる量がどう異なるか実験的に調査した。

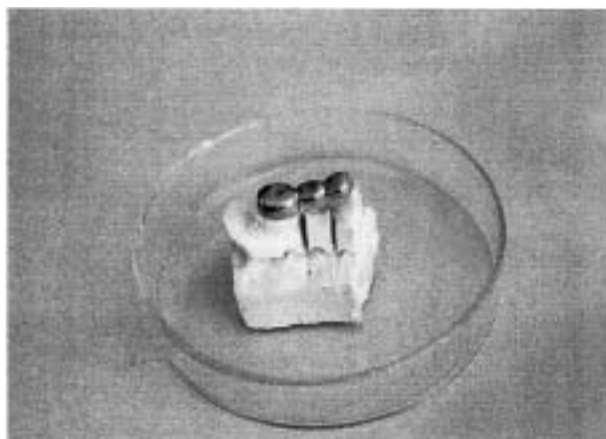


写真1. 歯磨き実験に使用した金属歯冠

### 2. 実験方法

#### 2.1 歯磨きブラシによる磨耗実験

できるだけ実際の歯磨きを再現するような歯磨き模擬実験を行なった。即ち、写真1に示す表面をフラットにした金属歯冠（歯ブラシとの接触面積

0.972cm<sup>2</sup>)を作成し、一定量(0.3g)の歯磨剤をつけた歯ブラシを手で定荷重(110g)をかけながら毎分180ストロークで磨いた。歯ブラシと金属歯冠全体を密閉容器に入れて歯磨剤が飛散しないようにし、実験後密閉容器全体を蒸留水で洗浄して歯磨剤を全量回収した。金属歯冠を密閉容器ごと台秤に載せて定荷重を確認しながら実験した。

金属歯冠の材質は最もよく使われる金銀パラジウ

\* 秋田高専卒業生（現新潟大理学部）

\*\* 佐藤歯科医院

表 1. 使用した歯磨剤に配合されている研磨剤, 清掃剤及び固形物の割合

歯磨剤	研磨剤・清掃剤	固形物の割合/%
オーラ2	酸化ケイ素	30
ガム	歯科用リン酸水素カルシウム	14
ホワイト & ホワイト	歯科用リン酸水素カルシウム, 酸化アルミニウム	39

ム合金 (Au12, Ag50, Pd20, Cu16, その他1.5 mass%) である。使用した歯磨剤はサンスター(株)製オーラ2, サンスター(株)製ガム, ライオン(株)製ホワイト & ホワイトの3種類である。これらの歯磨剤には研磨剤または清掃剤として表1に示す物質が配合されていると表示してある。固形物の割合は歯磨剤を蒸留水に溶解したときの不溶解物を濾別乾燥して求めた。

模擬歯磨き時間は10, 20, 30minとした。

### 2.2 成分分析

回収した歯磨剤は孔径0.45 μmのメンブレンフィルターでろ過して固形物のみにした。この固形物を王水8mlに有色物がなくなるまで溶解して, 溶液中のAu, Ag, Pd及びCuを誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP)法により分析した。使用したICPはパーキンエルマー社製Optima3300DV型である。標準溶液としてAgとCuについてはパーキンエルマー社製の混合標準溶液 (Ag:10mg/l, Cu25mg/l)を10倍に希釈したものを, AuとPdについては関東化学製の原子吸光分析用標準溶液 (各1000mg/l)を100倍に希釈したものをを用いた。

### 2.3 歯磨剤中の研磨剤, 清掃剤の観察・分析

歯磨剤配合成分のうち水に溶けない固形物は研磨剤または清掃剤である。固形物粒子の形状と大きさを日本電子製JMS-5800LV走査型電子顕微鏡(SEM)を使って観察した。また, 日本電子製スーパーミニカップエネルギー分散型X線検出器(EDS)により粒子の元素定性分析を行ない固形物を同定した。

SEM写真中の粒子約500個について直径を測定し, 測定値から粒子を球形と仮定して粒子径の体積分布を求めた。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 歯磨剤の変色状況

歯磨き後の歯磨剤の変色状況を写真2<sup>1)</sup>に示す。

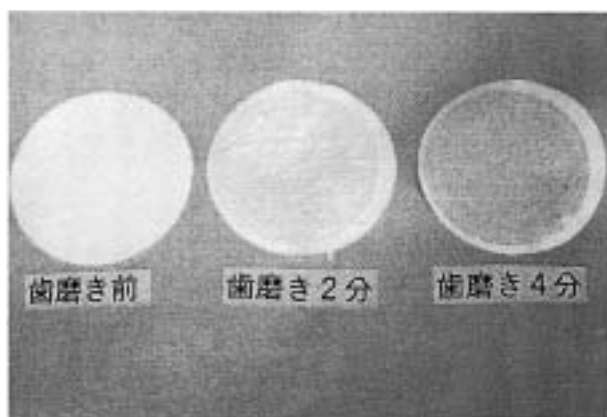


写真2. 歯磨きによる歯磨剤の黒変状況

歯磨剤を蒸留水に溶解し, メンブレンフィルター上に残った固形物である。歯磨き前に比べて歯磨き後は歯磨剤が灰色に変色している。また, 歯磨き時間が長くなるほど暗色になることがわかる。

### 3.2 磨耗量に影響する因子

歯磨き後の固形物からは, 図1に示すように元の金属歯冠と同一組成のAu, Ag, Pd及びCuが定量された。歯磨き前の歯磨剤固形物からはこれらの成分は検出されなかったため, 歯磨きにより金属歯冠

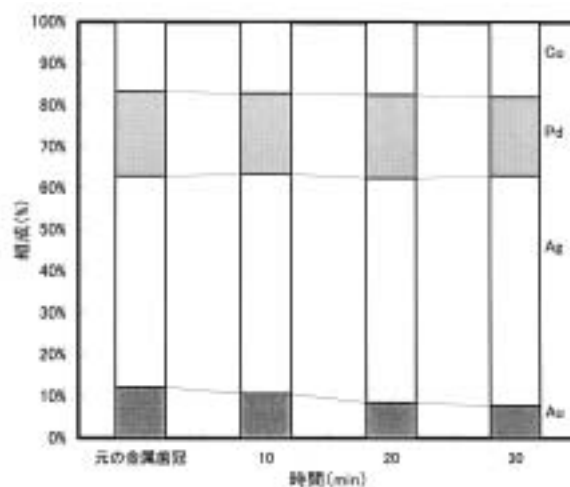


図1. 歯磨き後の歯磨剤中の金属歯冠成分

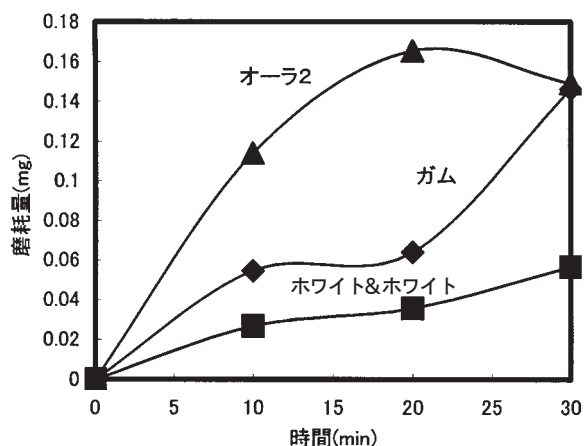


図2. 磨耗量に及ぼす歯磨き時間と歯磨剤の種類の影響

の磨耗粉が生成したことが分かる。Au, Ag, Pd 及び Cu 各成分濃度の合計から磨耗量を求めることができる。求めた磨耗量と歯磨剤の種類及び歯磨き時間の影響を図2に示す。これから、歯磨剤の種類により磨耗量は大きく異なることが分る。実験した中ではオーラ2が最も磨耗量が大きく、ガム、ホワイト&ホワイトの順であった。磨耗量は10分間でオーラ2が0.11mg/cm<sup>2</sup>、ガムはオーラ2の約1/2、ホワイト&ホワイトは約1/5であった。また、図2から磨耗量は歯磨き時間に比例して大きくなる傾向にあることが分る。

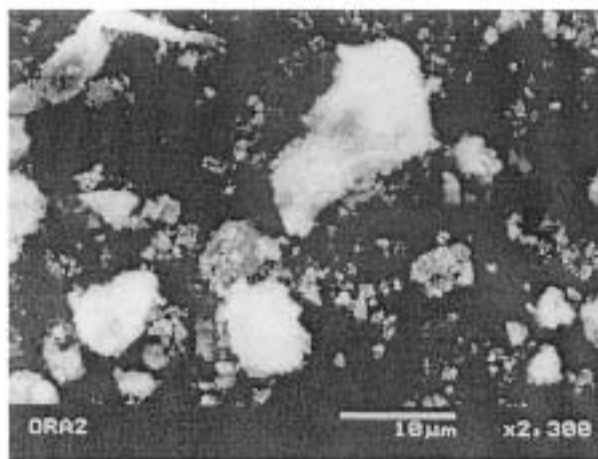
歯磨き時間20分以内では磨耗量は時間にほぼ比例している。しかし、データではオーラ2、歯磨き時間30分の磨耗量が小さかった。これはオーラ2では歯磨剤が流れやすく歯磨き時間の後半では歯ブラシにあまり残っていなかったためと考えられる。

### 3.3 歯磨剤中の研磨剤、清掃剤の観察・分析

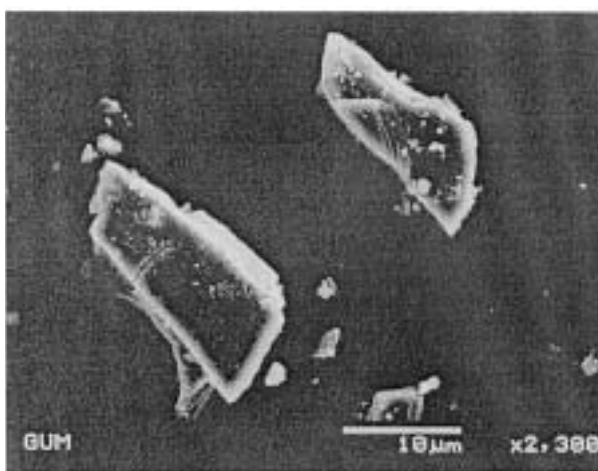
実験に用いた歯磨剤中の代表的な粒子を写真3に示す。磨耗速度が大きかったオーラ2では5μm以下の粒子が多く、ガム及びホワイト&ホワイトでは5μm以上の粒子が目立つのと対照的であった。粒子のEDS分析結果はオーラ2ではSiとOを、ガムとホワイト&ホワイトではCa、PとOが検出された。このことから各歯磨剤中の研磨剤は表1に示した配合と同じで、オーラ2は酸化ケイ素、ガムとホワイト&ホワイトは歯科用リン酸水素カルシウムであると結論した<sup>1)</sup>。

ホワイト&ホワイトの表示では配合されている酸化アルミニウムは検出されなかった。

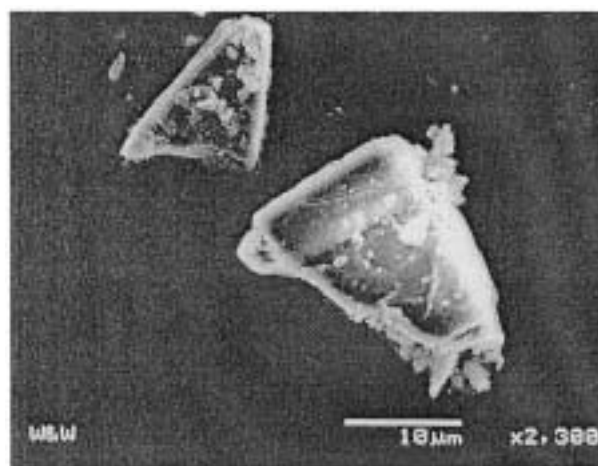
歯磨剤中の固形物の粒子径分布を図3に示す<sup>1)</sup>。平均粒径はオーラ2が2.9μm、ガムが5.4μm、ホ



a) オーラ2



b) ガム



c) ホワイト&ホワイト

写真3. 歯磨剤中の固形物の走査型電子顕微鏡像

ワイト&ホワイトが5.6μmであった。オーラ2では粒径は他の歯磨剤の半分程度である。粒子数は粒径の3乗に反比例するから、オーラ2では粒子数が多いことになる。



一般に異種物質の摩擦によるアブレイブ磨耗は金属と非金属粒子の場合、金属の硬度/非金属アブレイブ粒子の硬度 $<2.5$ であれば金属の磨耗が生じるとされる<sup>2)</sup>。金属歯冠用合金はビッカース硬度125程度<sup>3)</sup>と報告されている。歯磨剤中の研磨剤粒子は、酸化ケイ素（ヌープ硬度約800<sup>3)</sup>）、酸化アルミニウム（ヌープ硬度約2000<sup>3)</sup>）と高硬度である。歯科用リン酸水素カルシウムの硬度は不明であるが、ヒドロキシアパタイトを主体とするエナメル質（ヌープ硬度340<sup>3)</sup>）の摩滅を考慮して配合されていることからみて、エナメル質と同程度かむしろ少し軟らかいと思われる。ヌープ硬度とビッカース硬度では数値が20%程度ずれるけれども、歯科用リン酸水素カルシウムの硬度が金属歯冠の硬度の1/2.5を下回ることはないであろう。それ故歯科用リン酸水素カルシウムであっても歯磨きのときに金属歯冠には研磨剤として作用すると考えられる。すなわち本実験から、エナメル質の保護を考慮して配合されている研磨剤、清掃剤も金属歯冠等歯科用金属材料を歯磨き時に磨耗することを認識する必要があることがわかった。磨耗防止の観点からは研磨剤、清掃剤を含まない液状歯磨剤が好ましいといえる。

通常金属の磨耗試験では同一の荷重をかけた場合、大きい粒子のほうが磨耗速度が大きい<sup>2)</sup>。本実験では逆の結果が得られている。この理由については、本実験では荷重が110gと小さいこと、また歯ブラシの毛が軟らかいために実際に金属歯冠にかかる荷重が小さいことが考えられる。この条件では金属にかかる応力は粒子径が小さいほうが大きくなり、金属の降伏応力を超えるためではないかと推測する。他の可能性としてオーラ2では粒子数が多いために接触の機会が多いことも考えられる。

### 3.4 磨耗による金属歯冠の寿命推定

長谷川らは磨耗試験機を用いて平板状の歯科用合金の磨耗実験を行なっている<sup>4,5)</sup>。彼らは2万ストロークで1cm<sup>2</sup>当り約1mgの磨耗量であったと報告している。

本実験では10分間、1800ストロークでオーラ2の場合、約0.1mg/cm<sup>2</sup>の磨耗量なので、彼らの結果とほぼ一致している。

0.1mg/cm<sup>2</sup>の磨耗量は合金の密度を考慮すると厚さ約0.1 $\mu$ mの磨耗に相当する。このデータに基づいて金属歯冠の寿命を推定してみる。1日に1分間その金属歯冠が磨かれたとすると、1mm磨耗するためには10万日（275年）を要することになる。実際には局部的に磨耗が激しい場所があると考えら

れるので、これよりは寿命が短くなるであろう。しかし、上記の推定から歯磨きによる磨耗で歯冠の寿命が決まることはないと考えられる。

### 3.5 健康への影響

歯科用合金の健康問題についてはアマルガムに使われる微量の水銀の影響が知られており、最近では水銀を含まない充填物が使用されている。金属歯冠に使われる成分は金、銀、パラジウム、銅が主である。このうち、Ag<sup>+</sup>とCu<sup>2+</sup>については細胞毒性が報告されている<sup>6)</sup>。したがって磨耗により生成した金属粉が溶解してイオン化した場合、吸収されて健康に影響を及ぼす可能性がある。溶解の可能性があるのは口腔内の唾液と胃における胃液であろう。

歯科用合金の腐食についてはくすみや異種金属の使用による電気化学的腐食の観点などから研究されており<sup>7)</sup>、岡崎らの電気化学的な研究<sup>8)</sup>や高田による耐食性の解説<sup>9)</sup>がある。それらによれば口腔内における金属歯冠用の金銀パラジウム合金の溶出量は微量であるといわれている。しかし、従来の実験は使用状態を想定して口腔内の腐食環境でかつ表面積が小さい条件で行なわれている。磨耗により生成した粉は微量であっても大きな表面積をもっているため、溶出速度が大きい可能性がある。また、呑みこんだ場合pH1-2の胃液に数時間さらされる。このため、胃液による溶解の可能性も否定できない。これらの条件に対応した磨耗粉の溶出実験により溶出速度の確認を行なう必要がある。

## 4. 結論

市販の歯磨剤3種を用いて歯磨きをシミュレーションした実験を行ない、歯磨き後の歯磨剤を王水に溶解してICP分析することにより、金属歯冠の磨耗を測定した。

- 1) 磨耗速度は歯磨剤の種類によって差がある。今回実験した中では、オーラ2が最も磨耗速度が大きく10分間の歯磨きで約0.1mg磨耗した。ガムはオーラ2の1/2程度、ホワイト&ホワイトは1/5程度の磨耗速度であった。
- 2) 磨耗量は歯磨き時間に比例して増加する。
- 3) 本実験結果からみて、金属歯冠の磨耗による寿命は十分長く磨耗により金属歯冠の寿命が決まることはないと考えられる。
- 4) オーラ2の磨耗速度が大きい理由は研磨剤としてのシリカが小さいため、小さい力でも大きい応力が金属にかかりやすいためと推定し

歯磨剤による金属歯冠の磨耗

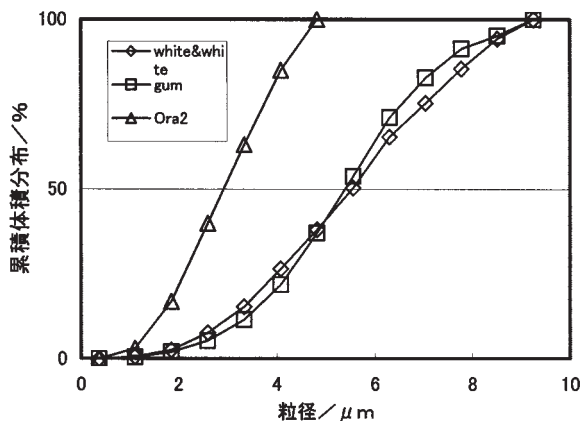


図3. 歯磨剤中の固形物累積粒度分布

た。

- 5) 磨耗粉を飲み込んだときの胃液による溶解性等健康への影響評価が今後の課題である。

文献

- 1) 佐々木雄太；私信（平成15年度卒業研究）
- 2) 山本雄二，兼田禎宏；トライボロジー，p198（1998）
- 3) John M.Powers, Stephen C. Bayne: Friction

and wear of dental materials, Handbook of Metals and Materials, 9th ed., vol.18, 665-681 (1985)

- 4) 鶴田昌三，尾関順子，可児寿英，谷川博伸，長谷川龍貴，長谷川二郎；歯磨剤による歯科用合金の磨耗，愛知学院大歯学会誌，35，265-271（1997）
- 5) 鶴田昌三，尾関順子，可児寿英，谷川博伸，長谷川龍貴，長谷川二郎；アパタイト含有歯磨剤による合金の磨耗，愛知学院大歯学会誌，35，273-280（1997）
- 6) A. Yamamoto, R. Homma, M. Sumita; Cytotoxicity evaluation of 43 metal salts using murine fibroblasts and osteoblastic cells J.Biomed. Mater. Res., 39（1998），331-340
- 7) Herbert J. Mueller: Tarnish and corrosion of dental alloys, Handbook of Metals and Materials, 9th ed., vol.13, 1336-（1985）
- 8) Yoshimitsu Okazaki and Emiko Nishimura; Corrosion Resistance of Dental Alloys in Pseudo-Oral Environment, Materials Transactions, 42, 350-355（2001）
- 9) 高田雄京；溶出イオンを中心とした歯科用合金の耐食性評価，材料と環境，49，454-462（2000）