

光触媒技術を応用したセルフクリーニングデンチャーの開発

澤田 智史

Application of Photocatalytic Technology to Development of Self-cleaning Dentures

Tomofumi Sawada, DDS, PhD

抄 録

高齢者人口の増加に伴い、欠損補綴による義歯の需要増加が予想される。義歯を持続的に使用するには清掃管理は重要である。そこで、義歯清掃法に適した義歯床用材料の開発として光触媒技術を応用したセルフクリーニングデンチャーを考案し、本論文では、これまでの基礎的な研究成果と今後の展望について報告する。複合型二酸化チタン配合アクリルレジン（セルフクリーニングデンチャー）は、就寝時に取り外した義歯に紫外線照射するだけで、光触媒効果により汚れを分解し、カンジダのレジン表面への付着を阻害することが可能である。また、懸念される機械的性質も従来型と比較しても強度低下を抑制でき、臨床への応用が期待される結果であった。

和文キーワード

義歯, デンチャーブランクコントロール, 光触媒, 二酸化チタン, セルフクリーニング

I. 高齢社会における義歯の需要

高齢社会の日本において、2011年に高齢者人口は2,980万人（人口率の23.3%）を超え¹⁾、2025年には2000年時と比較し1.58倍にあたる3,473万人（人口率の28.7%）に高齢者人口が増加すると推計されている。また、高齢者人口の増加に伴い、要介護高齢者も増加し、2025年に702万人に増加すると推計されている²⁾。このような高齢者人口の増加は、有床義歯の需要を年々増加させると報告がされている^{3, 4)}。

従来から歯が欠損した場合の欠損補綴治療はブリッジ（架工義歯）、インプラント、有床義歯の3つの方法が挙げられる。そのなかで、有床義歯は主に粘膜負担であることから、残存歯や顎骨の骨量等の影響で制限を受けないため広く適応されている。

こうした背景から、「有床義歯治療と管理の新たな展開」として有床義歯治療を3つの座標軸として捉え、本学会第121回学術大会イブニングセッションで提唱した（図1）。そのなかで、診断・治療方法の確立から、

CAD/CAMを利用して作製された義歯を義歯装着者が長期間、持続的に使用していただくには、義歯清掃管理は最も重要なテーマである。近い将来には高齢者の5人に1人が要介護高齢者であり、自分自身で義歯清掃管理ができない、または、不十分になる恐れが考えられる。

II. デンチャーブランクコントロールの意義・重要性

近年、レジン床・金属床・ノンクラスプデンチャー等さまざまな義歯を取り扱うなかで、義歯の清掃管理は言うまでもなく義歯表面に付着した汚れ（主にデンチャーブランク）を取り除くこと（デンチャーブランクコントロール⁵⁾）であり、その方法としては、歯ブラシや超音波による機械的清掃法と義歯洗浄剤を使用した化学的洗浄法に大別される。この両方の組み合わせにより義歯の効果的な清掃が可能である⁶⁾。その一方で、日常の臨床の現場では汚れの付着した義歯と遭遇する経験も少なくはない（図2）。義歯床用材料として用いられるアクリルレジンには機械的性質を兼ね備える一方で、吸水性を有

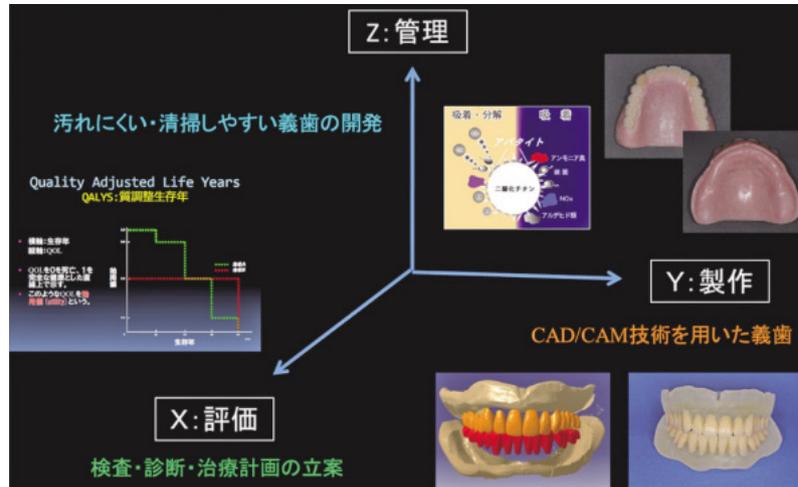


図1 有床義歯治療を構成する3つの座標軸



図2 日常の臨床で遭遇する汚れた義歯

する点があり、それゆえに、真菌や細菌がレジン表面に付着・内部へ侵入することで着色・不快臭・材料劣化の原因となる⁷⁾。汚れが取れないのは義歯の形態が複雑であることに加え、義歯装着者自身が正しい清掃方法を認識、理解していないことが原因の一つである⁸⁾。さらに、高齢者においては義歯を適切に清掃できる人の割合は16.7%しかいないという報告も見受けられる⁹⁾。

このような背景から、これまでに数多くの研究が行われ、義歯床用材料に抗真菌剤や抗菌剤を塗布や配合することも試みられている^{10, 11)}。しかし、材料劣化、費用や脱色等さまざまな要因により、実用化に至っていないのが現状である。

高齢者、要介護者および身体活動に制限のある人においては種々の反射機能・認識・判断力の低下が認められることから、義歯を「痛みがなく、安心して長く使える」ためにデンチャープラークコントロールを徹底すること

は必須であるが、義歯洗浄剤の誤飲も報告されており安全面に配慮を必要とする¹²⁾。そこで、義歯装着者がより簡便で安全な方法で義歯清掃が行える方法を確立するために二酸化チタン光触媒の義歯床用レジンへの応用を試みた。

III. 複合化二酸化チタン光触媒

光触媒は、「それ自身は反応の前後に変化がないものの、光を吸収することにより反応を引き起こすもの」と定義される。その代表的な光触媒である二酸化チタン(TiO_2)は、光として主に紫外線照射を受けることで二つの作用を引き起こす¹³⁻¹⁵⁾。一つは酸化分解効果であり、励起した二酸化チタン表面から種々の活性酸素種が産生され、そのなかでヒドロキシラジカルと呼ばれるものが強い酸化力を持ち、義歯に付着した汚れのような有機物質や細菌・ウイルスを最終的に水と二酸化炭素まで分解することを可能とする¹³⁾。もう一つの作用は、超親水性効果と呼ばれるもので、水になじみやすくなる(ぬれがよくなる)ことである¹⁵⁾。そして、この両方の効果を併せたものがセルフクリーニング効果である。しかし、二酸化チタンには優れた機能を有するが義歯床用材料も有機材料であることから、二酸化チタンを単独で義歯に応用することは、その機械的強度の低下を招くことがすでに報告されている¹⁶⁾。その改善策として、二酸化チタンの表面にアパタイトを被覆した複合型二酸化チタンが開発された^{17, 18)}。このアパタイト被覆二酸化チタン(HAp- TiO_2)は、無機材料であるアパタイトを二酸化チタンの表面に覆うことで、バインダーとして働き有機材料への応用を可能とし、また、二酸化チタンには

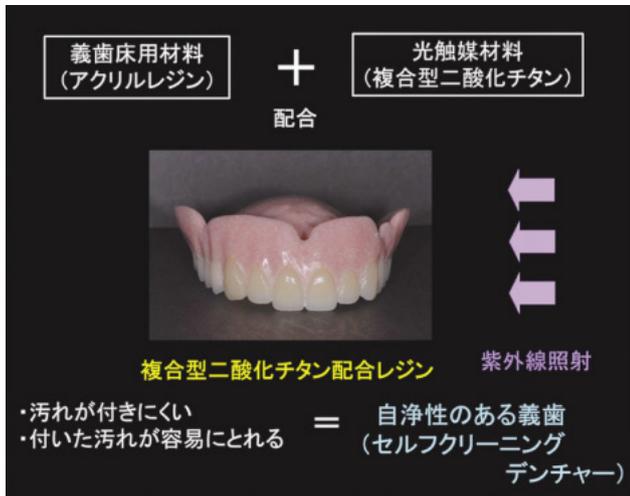


図3 セルフクリーニングデンチャーのコンセプト

ない吸着能からより効率的に光触媒効果が期待できる。さらに、耐久性を有するためにアパタイトをフッ素化することで口腔内のような酸性環境においても使用できるフッ素化アパタイト被覆二酸化チタン (FAP-TiO₂) が開発された¹⁹⁾。この FAP-TiO₂ はアパタイトの結晶構造変化により、従来型の HAp-TiO₂ より光触媒機能を亢進し¹⁸⁾、われわれの研究においても、FAP-TiO₂ 粉末からの ESR 法を用いた活性酸素種の検出でヒドロキシラジカルの産生量が増大し、メチレンブルー (MB) 分解試験においてより短時間に MB を分解し、また、義歯性口内炎や誤嚥性肺炎と関与する *Candida albicans* に対して抗真菌効果があること報告している^{20, 21)}。

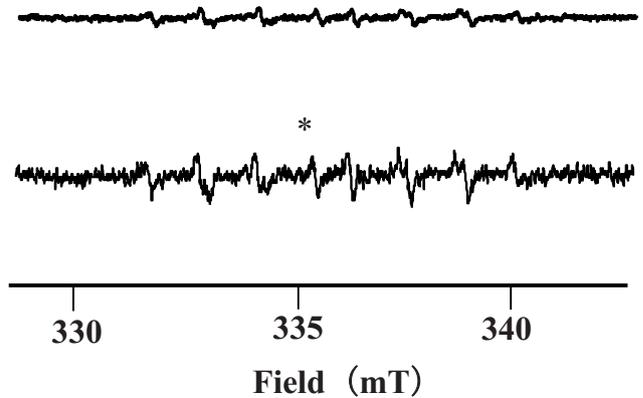


図4 活性酸素種の検出 (上段：レジンのみ、下段：複合型二酸化チタン配合レジ)
*：ヒドロキシラジカル

IV. セルフクリーニングデンチャー

セルフクリーニングデンチャー (super-denture) とは、義歯床用材料のアクリル樹脂に前述した FAP-TiO₂ を配合し、紫外線照射を行うだけで「汚れにくい、汚れが付いても容易に取り除くことができる」自浄性のある義歯である (図3)。

これまでに、FAP-TiO₂ 配合アクリル樹脂の基礎的な研究として光触媒機能評価 (酸化分解反応および親水性・セルフクリーニング効果) と理工学的評価 (機械的強度試験) を行った^{20, 22, 23)}。まず、酸化分解反応の効果を検証として活性酸素種の検出と細菌学的検討として *C. albicans* に対する抗真菌効果を評価した。その結果、ESR 法で殺菌効果のあるヒドロキシラジカル²⁴⁾ の検出・同定が確認され (図4)、また、抗真菌効果では2

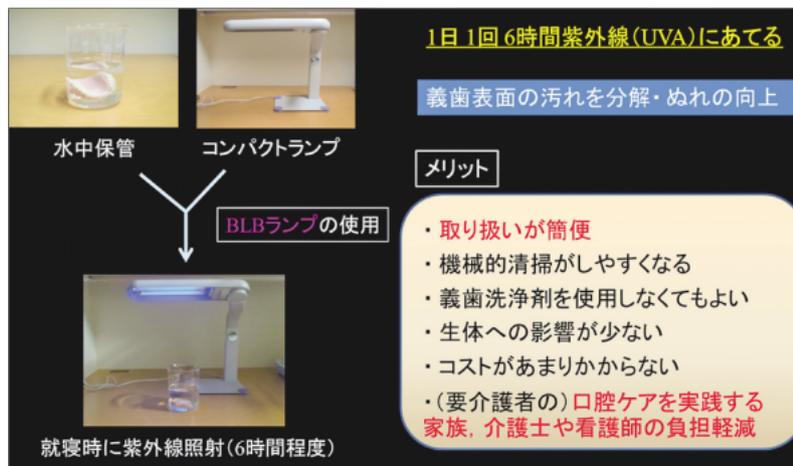


図5 セルフクリーニングデンチャーの特長

- メリット**
- ・取り扱いが簡便
 - ・機械的清掃がしやすくなる
 - ・義歯洗浄剤を使用しなくてもよい
 - ・生体への影響が少ない
 - ・コストがあまりかからない
 - ・(要介護者の) 口腔ケアを実践する家族、介護士や看護師の負担軽減

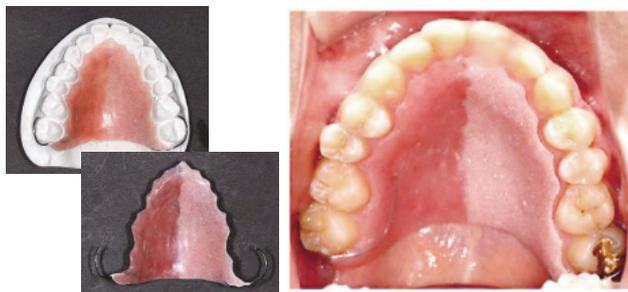


図6 試作口蓋プレート（左側：レジンのみ，右側：複合型二酸化チタン配合レジ）（左図：作業模型，右図：口腔内装着時）

時間の紫外線照射により生菌率が50%弱にまで減少することが確認された²⁰⁾。親水性・セルフクリーニング効果はMB分解試験と*C. albicans*の付着試験より検証した。その結果，MB分解試験はISO 10678に準拠して行い²⁵⁾，TiO₂には吸着能を有さないがFAP-TiO₂はアパタイトの吸着能を利用することで時間経過とともにMBの吸光度の減少が有意に認められた²³⁾。*C. albicans*の付着試験では，FAP-TiO₂が他の光触媒材料と比較し有意に菌の付着率の減少を認めた。FAP-TiO₂配合率の違いによる検討では，配合率の割合(0~10%)が表面粗さの影響がないことを，菌の付着率は5%以上では有意な差が認められなかった²²⁾。続いて，理工学的評価として3点曲げによる機械的強度試験では，各種光触媒材料をアクリルレジに5%の割合で配合することで有意に曲げ強さは減少するもの，FAP-TiO₂では最もその減少が少なかった²³⁾。また，長時間紫外線照射をすることによる検討でも，ISO 1567の定める基準値(>65 MPa)²⁶⁾を満たすものであった。

これらの結果より，FAP-TiO₂の最適な配合率は5%としたセルフクリーニングデンチャーは，就寝時に取り外した義歯に紫外線照射するだけで，光触媒効果による酸化分解反応により有機物質(汚れ)を分解すること，表面改質により細菌付着を抑制することが可能である。また，口腔内では光が届かないことから，義歯装着時の生体への影響は少ないものと考えられる(図5)。義歯管理の簡便性は，安全性・経済性・耐久性のニーズに応えられるとともに，口腔ケアを実践する患者本人，家族，コメディカルの負担軽減につながると考えられる。

今後の展望としてこれらの基礎的な研究成果をふまえ，現在，試作口蓋プレートを作製し臨床応用への第一歩として予備実験を行っている(図6)。

V. 結 語

高齢社会における有床義歯需要の増加において，光触媒技術を応用したセルフクリーニングデンチャーの開発は簡便で安全に取り扱うことのできる義歯清掃管理方法となることで，義歯装着者が安心して長く清潔な義歯を使用していただきQOLの向上に貢献できることを望む。

本研究の一部は平成23~24年度文部科学省研究補助金(課題番号:23792255)の援助を受け遂行した。

謝 辞

稿を終えるにあたり，本研究においてご指導いただいた豊田 實先生，澤田智慈先生，野浪 亨教授，李 昌一教授，浜田信城教授，木本克彦教授，および神奈川歯科大学顎口腔機能修復科学講座クラウンブリッジ補綴学分野医局員に御礼を申し上げます。

文 献

- 1) 総務省統計局. 統計からみた我が国の高齢者(65歳以上) — 「敬老の日」にちなんで —, <<http://www.stat.go.jp/data/topics/topi631.htm>>; 2012 [accessed 13.02.10].
- 2) エイジング総合研究センター(JARC). 認知症・要介護高齢者の将来推計, <<http://www.jarc.net/?p=294>>; 2006 [accessed 13.02.10].
- 3) 金谷 貢, 渡辺孝一, 宮川 修. 高齢者および要介護高齢者にかかわるブリッジ数と有床義歯数の将来推計の試み. 補綴誌 2001; 45: 227-237.
- 4) 金谷 貢. 高齢者および要介護高齢者にかかわる欠損補綴の将来推計. 明倫歯保健技工誌 2007; 10: 56-58.
- 5) 浜田泰三, 二川浩樹, 夕田貞行. 義歯の洗浄 デンチャープラーク・フリーの最前線. 東京: デンタルダイヤモンド社; 2002, 25-32.
- 6) Paranhos HF, Silva-Lovato CH, Souza RF, Cruz PC, Freitas KM, Peracini A. Effects of mechanical and-chemical methods on denture biofilm accumulation. J Oral Rehabil 2007; 34: 606-612.
- 7) Wendt S, Glass RT. The-infected denture: how long does it take? Quintessence Int 1987; 18: 855-858.
- 8) Jagger DC, Harrison A. Denture cleansing—the best approach. Br Dent J 1995; 178: 413-417.
- 9) Kanh A, Demirel F, Sezgin Y. Oral candidosis, denture cleanliness and hygiene habits in an elderly population. Aging Clin Exp Res 2005; 17: 502-507.
- 10) Kuroki K, Hayashi T, Sato K, Asai T, Okano M, Kominami Y et al. Effect of self-cured acrylic resin added with an inorganic antibacterial agent on *Strep-*

- tooccus mutans*. Dent Mater J 2010; 29: 277–285.
- 11) Regis RR, Zanini AP, Della Vecchia MP, Silva-Lovato CH, Oliveira Paranhos HF, de Souza RF. Physical properties of an acrylic resin after incorporation of an antimicrobial monomer. J Prosthodont 2011; 20: 372–379.
 - 12) van Zoelen GA, de Vries I, Meulenbelt J. Risks of ingesting cleansing tablets for dental prostheses. Ned Tijdschr Tandheelkd 1999; 106: 94–96.
 - 13) Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. Nature 1972; 238: 37–38.
 - 14) 橋本和仁, 藤嶋 昭. 図解光触媒のすべて. 東京: 工業調査会; 2003, 8–15.
 - 15) Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, Chikuni M, Kojima E, Kitamura A et al. Light-induced amphiphilic surface. Nature 1997; 388: 431–432.
 - 16) Shibata T, Hamada N, Kimoto K, Sawada T, Sawada T, Kumada H et al. Antifungal effect of acrylic resin containing apatite-coated TiO₂ photocatalyst. Dent Mater J 2007; 26: 437–444.
 - 17) 野浪 亨. 図解光触媒とアパタイト. 東京: 日刊工業新聞社; 2002, 10–13.
 - 18) Nonami T, Hase H, Funakoshi K. Apatite-coated titanium dioxide photocatalyst for air purification. Catal Today 2004; 96: 113–118.
 - 19) Nakane H, Aoki S, Nonami T, Tanaka K, Mori M, Tone K et al. Synthesis and characterization of fluoride apatite in a simulated body fluid. J Ceram Soc Jpn 2006; 114: 838–843.
 - 20) Sawada T, Yoshino F, Kimoto K, Takahashi Y, Shibata T, Hamada N et al. ESR detection of ROS generated by TiO₂ coated with fluoridated apatite. J Dent Res 2010; 89: 848–853.
 - 21) Sawada T, Sawada T, Takahashi Y, Shibata T, Okada S, Hoshi N et al. Characterization of fluoridated apatite-coated titanium dioxide photocatalyst. Bull Kanagawa Dent Coll 2009; 37: 111–116.
 - 22) Sawada T, Kimoto K, Takahashi Y, Sawada T, Hamada N, Shibata T et al. Adhesion of *C. albicans* to Acrylic Resin Containing Fluoridated Apatite-Coated TiO₂. Prosthodont Res Pract 2008; 7: 201–203.
 - 23) Sawada T, Sawada T, Kumasaka T, Hamada N, Shibata T, Nonami T et al. Self-cleaning effects of acrylic resin containing fluoridated apatite-coated TiO₂. Gerodontology 2013; in press.
 - 24) Cho M, Chung H, Choi W, Yoon J. Linear correlation between inactivation of *E. coli* and OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection. Water Res 2004; 38: 1069–1077.
 - 25) Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) -determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue. International Standards Organization 2010; ISO 10678.
 - 26) Dentistry -denture base polymers. International Standards Organization 1999; ISO 1567.

著者連絡先: 澤田 智史

〒238-8580 神奈川県横須賀市稲岡町 82

Tel: 046-822-8861

Fax: 046-822-8861

E-mail: tomofumi@kdcnet.ac.jp