

## 各種填塞・修復材の pH およびフッ素徐放性の経時的变化

大須賀 直 人   竹 内 瑞 穂   鬼 澤 良 子  
勝 木 完 司   岩 崎   浩   宮 沢 裕 夫  
伊 藤 充 雄\*

**要旨：**フッ素徐放性を有する各種填塞・修復材の pH およびフッ素徐放量の経時的变化を検討するために、pH メーターおよびイオンメーター使用し、各条件下で検討した結果以下の結論を得た。

1. 試験片を生理食塩水 50 ml 中に浸漬させたものは、填塞材の中で pH 値が著しく低下するものがみられ、フッ素も継続して徐放される傾向にあった。
2. 照射 5 日後に試験片をフッ素イオン濃度 1000 ppm の溶液に浸漬させたものは試験片を生理食塩水に浸漬したものに比べフッ素徐放量が増加する傾向にあった。
3. 試験片を照射直後から 1 日毎に 4℃ と 60℃ の温度変化を与えたものは、生理食塩水 50 ml 中に浸漬させたものに比べ pH の値が低く、フッ素徐放量も増加する傾向にあった。
4. 生理食塩水 50 ml 中に浸漬させ、照射 5 日後に試験片にサンドブラスト処理を行ったものは、フッ素徐放量が著しく上昇する傾向にあった。

以上の結果より、フッ素徐放性を有する材料は、温度負荷や表面構造の変化により、フッ素の取り込みと放出を繰り返していることが示唆された。また、口腔内において温度や pH 変化がみられる条件下でも同様な影響を受けることが推測できた。

**Key words：**pH 変化、フッ素徐放性、填塞材、修復材

### 緒 言

幼若永久歯の処置、管理は、口腔環境や解剖学的形態に加え歯質の未成熟性などにより、安定した予後を得ることは困難な場合が多い。特に萌出まもない時期は、歯質の問題やその周辺への条件を考慮し、萌出途上、直後の成熟過程を障害しないことを基本とした処置、管理を行うことが要求される。

幼若歯は長期にわたり低濃度のフッ素と接触することから、歯質が強化されることから、フッ化物の局所応用が頻繁に行われている。また、填塞材、修復材においても低濃度のフッ素を徐放する材料が幼若歯の条件を考慮し使用されている。現在、フッ素徐放性を有する光重合型填塞・修復材は、フッ化物の取り込みと放出を繰り返し、継続してフッ素を徐放することから、幼若永久歯の齲蝕

予防に極めて有効である<sup>1-3)</sup>。しかし、これらの経時的变化は材料間でさまざまであり、明確にされていない。そこで著者らは、始めに光源の異なる光照射器が、各種材料の重合時の影響やフッ素徐放量に与える影響を検討する目的で各試料の曲げ試験を行った。その後、ADA 規格に準じて試料を作製し、生理食塩水中 37℃ で保管したフッ素徐放性材料の pH の経時的变化とフッ素徐放量を測定した<sup>4)</sup>。本研究では、各種填塞・修復材の pH およびフッ素徐放性の経時的变化について継続して測定するとともに、サーマルサイクルによる温度負荷およびサンドブラスト処理により試料表面を粗造にした場合の pH の経時的变化とフッ素徐放量について測定し、両者の関連性について検討を行った。

### 方 法

#### 1) 試料

試料は 7 種類のフッ素徐放性材料を使用した。

填塞材は、試料 1 として光重合型シーラント用グラスアイオノマーセメント (GC FUJII LC<sup>®</sup>, GC 社製)、試料 2 として光重合型小窩裂溝填塞材 (TEETHMATE-F 1<sup>®</sup>, クラレ社製)、試料 3 としてフッ素徐放性光重合型小窩裂溝填塞材 (FLUOROSEALANT<sup>®</sup>, SHOFU 社製)

松本歯科大学小児歯科学講座  
塩尻市広丘郷原 1780  
(主任：宮沢裕夫教授)

\*松本歯科大学歯科理工学講座  
塩尻市広丘郷原 1780  
(主任：伊藤充雄教授)  
(2002 年 10 月 28 日 受付)  
(2003 年 1 月 28 日 受理)

を用いた。

修復材は、試料1としてワンパック光重合グラスアイオノマー (REACTMER®, SHOFU 社製), 試料2として光重合型レジン (SOLIDEX-F®, SHOFU 社製), 試料3として審美性歯科充填用コンポジットレジン (BEAUTIFIL®, SHOFU 社製), 資料4として光重合型充填用レジン強化グラスアイオノマーセメント (GC FUJI II LC®, GC 社製) を使用した (表1)。

なお、修復材の試料2 (SOLIDEX-F) 自体には、フッ素徐放性を有さないため、フッ素含有の特殊フィラーを配合したフルオロボンドを併用した。

## 2) 実験方法

試験片は、ADA 規格 No. 61 に準じた実験用金型 (20

mm×20 mm×1.5 mm) を使用し、各試料ともに2個ずつ作製した。

試験片の光重合はプラズマアークランプ光照射器 (アークライト®, AIR TECHNIQUES 社製) にてライトガイドチップシールドを取り外し、チップ (φ直径8 mm) を試料に接触させ、中央、左右に、照射設定時間5秒、照射設定光量100%で照射した。

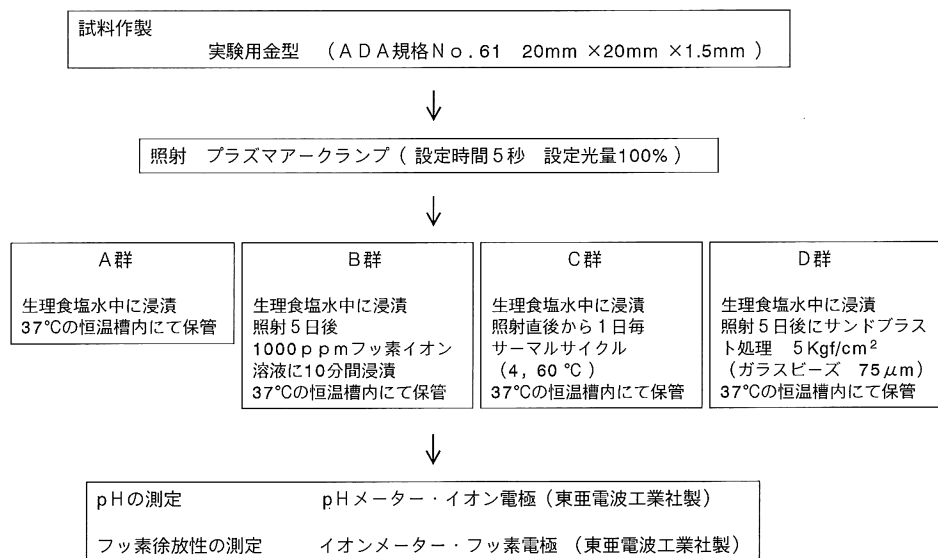
試験片を照射直後より生理食塩水50 ml中に浸漬させたものをA群、照射5日後に試験片を生理食塩水中より取り出し、フッ素イオン濃度1000 ppmの溶液に、10分間浸漬させた後、照射直後より浸漬させていた生理食塩水中に戻したものをB群、試験片を硬化直後より生理食塩水50 ml中に浸漬させ、1日毎にサーマルサイクル (4℃と60℃の温度変化) の負荷を与えたものをC群、試験片を硬化直後より生理食塩水50 ml中に浸漬させ、照射5日後にHI-BLASTER III® (SHOFU 社製) によりサンドブラスト処理を行ったものをD群とした。サンドブラスト処理はSHOFU 社製サンドブラスターを使用し、照射設定は照射圧5 Kg/cm<sup>2</sup>、照射距離は試料から50 mmに設定し正面より10秒間照射した。なお、ガラスビーズは平均粒径75 μmを使用した。

pHの測定は、pHメーター (東亜電波工業社製) にイオン電極 (東亜電波工業社製) を接続し、フッ素除放量の測定は、イオンメーター (東亜電波工業社製) にフッ素電極および比較電極 (東亜電波工業社製) を接続して行った (図1)。

なお、試料は37℃の恒温槽内に保管した。

表1 試料

充填材 1. 光重合型シーラント用グラスアイオノマーセメント GC FUJI III LC® 2. 光重合型小窩裂溝充填材 TEETHMATE-F I® 3. フッ素徐放性光重合型小窩裂溝充填材 FLUORO-SEALANT®	
修復材 1. ワンパック光重合型グラスアイオノマー REACT-MER® 2. 光重合型コンポジットレジン SOLIDEX-F® 3. 審美性歯科充填用コンポジットレジン BEAUTIFIL® 4. 光重合型充填用レジン強化グラスアイオノマーセメント GC FUJI II LC®	



## 結 果

各試料の pH の経時の変化を折れ線グラフ、フッ素徐放量の経時の変化を棒グラフで示す。

### 1. 填塞材の経時の変化

1) 試料 1 の pH は、4 群共に 2 週間後まで上昇し、その後はほぼ一定の値を示した。D 群の値は 4 群のなかで高い値を示した。

フッ素徐放量は、A、B、C 群共に 2 週間後まで経時的に増加し、その後、ほぼ一定量を示した。しかし、D 群の徐放量は照射直後から上昇し、2 週間後で 64 ppm と著しい上昇がみられ、以後減少したが、7 週間後より再び徐放量の増加がみられた (図 2)。

2) 試料 2 の pH は、4 群共に 2 週間後まで低下し、その後は pH 4-3 の間を推移した。フッ素徐放量は、A、B、C 群共に 2 週間後まで経時的に増加し、その後はほぼ一定

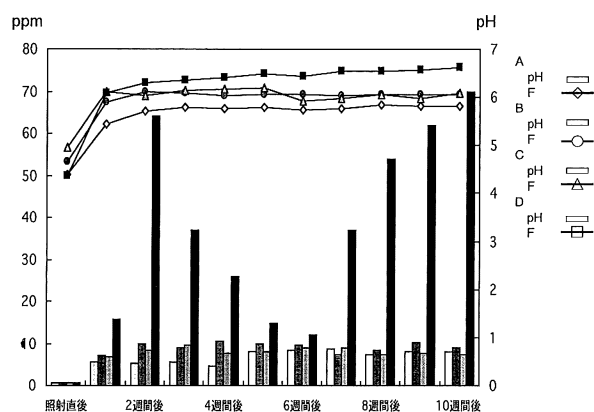


図 2 填塞材 試料 1 の pH およびフッ素徐放量の経時の変化

量を示した。D 群の徐放量は照射直後から上昇し試料 1 と同様に 2 週間後 220 ppm と著しく上昇し、5 週間後に減少したが、再び徐放量が増加した (図 3)。

3) 試料 3 の pH は 4 群共に 1 週間後まで経時的に低下し、以後 pH 5-4 の間を推移した。フッ素徐放量は、A、B、C 群共に 3 週間後まで経時的に増加し、その後一定の徐放量を示した。D 群の徐放量は試料 3 においても試料 1、2 と同様に増加する傾向がみられた (図 4)。

### 2. 修復材の経時の変化

1) 試料 1 の pH は照射 1 週間後まで低下しその後変動がみられたが、pH 7-5.5 の間を推移した。フッ素徐放量は A、B、C 群共に 1 週間後まで経時的に増加し、その後一定の徐放量がみられた。D 群の徐放量は 3 週間後で 63 ppm と著しく上昇し、填塞材と同様な傾向がみられた (図 5)。

2) 試料 2 の pH は 4 群共に照射直後 1 週間後まで低下

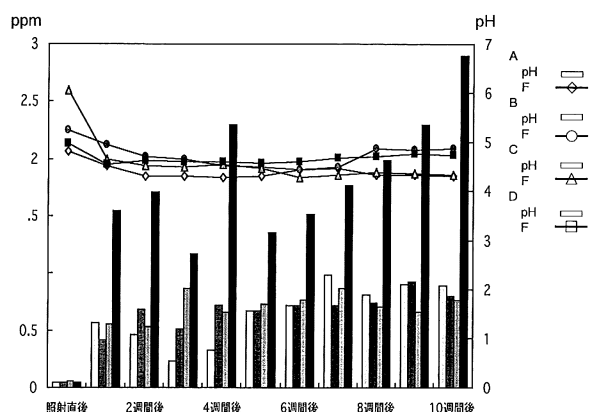


図 4 填塞材 試料 3 の pH およびフッ素徐放量の経時の変化

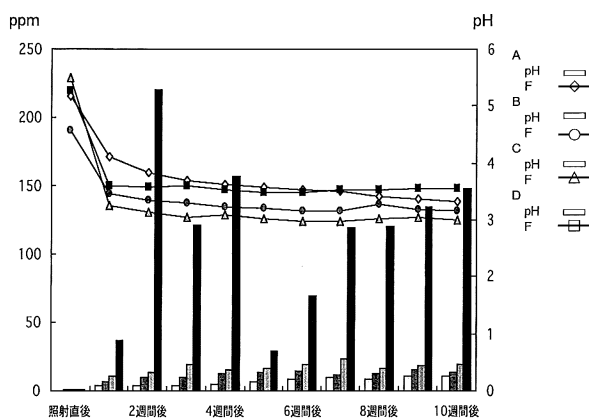


図 3 填塞材 試料 2 の pH およびフッ素徐放量の経時の変化

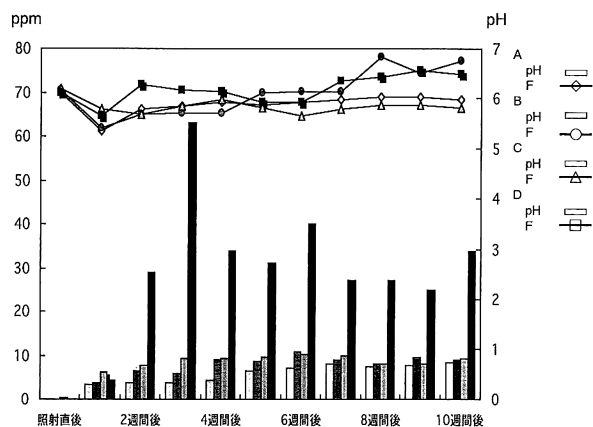


図 5 修復材 試料 1 の pH およびフッ素徐放量の経時の変化

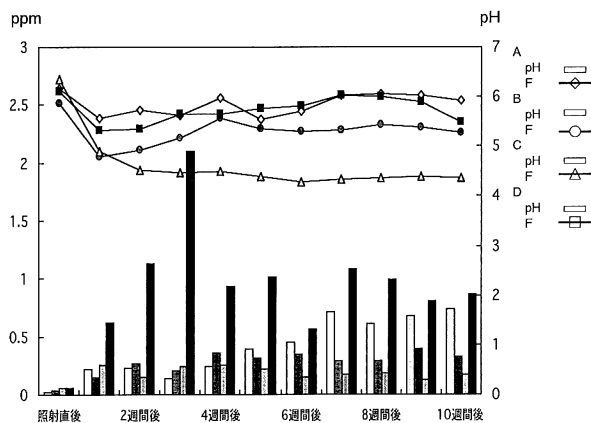


図6 修復材 試料2のpHおよびフッ素徐放量の経時的変化

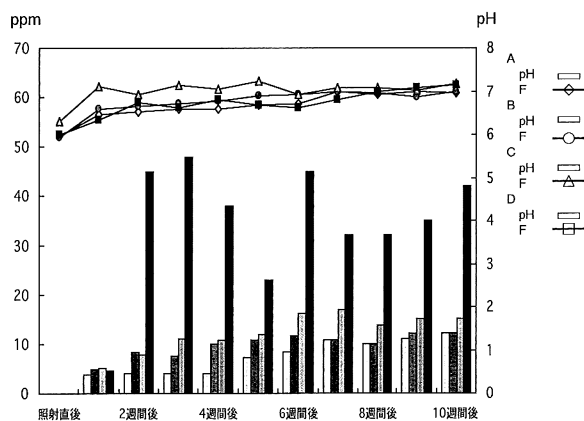


図7 修復材 試料3のpHおよびフッ素徐放量の経時的変化

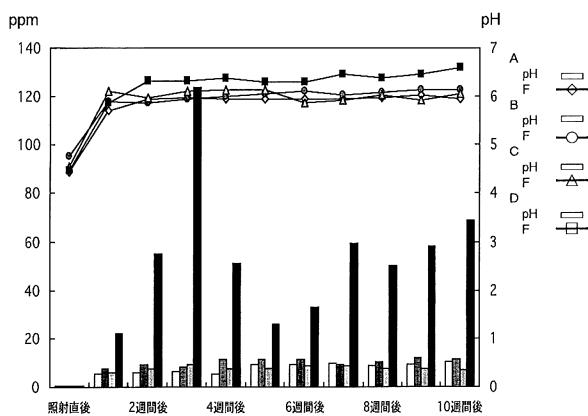


図8 修復材 試料4のpHおよびフッ素徐放量の経時的変化

した。A, B, D 群の pH は 1 週間後より上昇傾向したが、7 週間後から pH は 6-5 の間を推移した。C 群の pH は照射直後より 6 週間後まで低下し、その後 pH 5-4 の間を推移した。フッ素徐放性は、A, B, C 群共に照射直後より一定量を徐放した。D 群の徐放量は 3 週間後に

著しい上昇したが、その後も継続して徐放する傾向がみられた (図 6)。

3) 試料 3 の pH は、4 群共に照射直後より 1 週間後まですみやかに上昇したが、6 週間後から一定の値を推移した。フッ素徐放量は、A, B, C 群共に照射 7 週間後まで継続的に徐放したが、以後一定の徐放量を示した。D 群の徐放量は 3 週間後に 48 ppm と著しく上昇し、以後 5 週間後に減少したが、6 週間後より継続して徐放する傾向がみられた (図 7)。

4) 試料 4 の pH は、4 群共に 2 週間後までゆるやかに上昇し、その後 pH 7.5-5.8 の値で推移した。フッ素徐放性は、A, B, C 群共に 2 週間後まで徐放量が多く、以後一定の徐放量を示した。D 群の徐放量は 3 週間後に 124 ppm と著しく上昇し他の試料と同様な傾向がみられた (図 8)。

## 考 察

### 1. 材料について

フッ素徐放性材料は多種多様のものが市販されており、多く材料が小児歯科臨床において使用されている。各種フッ素徐放性材料のフッ素徐放性に関する研究<sup>2-16)</sup>は多くの報告がなされているが、物性の経時的な変化は材料間でさまざまであり、pH の経時的変化やフッ素徐放量についてどれだけの差異があるのか、徐放性との関係も明確にされていない。徐放されるフッ素の有用性は、1) 歯質の酸に対する脱灰抵抗性の向上による二次齲蝕予防効果、2) 微生物に対しての長期間にわたる抗菌的作用、微生物の糖代謝の抑制効果があげられる。しかし、小黒<sup>17)</sup>は、ヒト胎児由来 2 倍体細胞を用いた研究において、20 ないし 30 ppm 以上のフッ素イオン濃度における細胞の存在は不可能であると報告している。

そこで本研究では、幼若永久歯に使用する代表的な充填材、修復材の中でフッ素徐放を有する 7 種類の材料の pH の経時的変化およびフッ素徐放性の経時的変化について検討した。なお、試料は生理食塩水 50 ml 中に浸漬させた場合、試験片を生理食塩水中より取り出し、フッ素イオン濃度 1000 ppm の溶液に浸漬した場合、サーマルサイクルによる温度負荷を行った場合およびサンドブラスト処理により試料表面を粗造にした場合の関連性について検討を行った。

### 2. 方法について

試料を重合させる照射器は、キセノンランプを装備したプラズマアークランプ照射器を使用した。ハロゲンランプは低出力の光線を使用しており、可視光線重合型レジンでは緩徐に硬化させ、レジンの重合収縮量をレジン

ペーストの流動性において窩洞の開放面から補償して窩洞への適合性を改善し、内部応力の少ない修復を得るという構想に基づいている<sup>18)</sup>。しかし、関連研究において光源の異なる照射器が各種材料の重合開始時からの pH の経時的变化やフッ素徐放性に与える影響を検討した結果<sup>4)</sup>、曲げ試験において差異が認められなかったことを考慮すると、材料の物性に何ら影響がないと判断し、強力な光出力を誇り、硬化の速いキセノンランプを装備するプラズマアークランプ照射器を使用した。

試料は 37℃ の恒温槽内に保管し、pH の測定は pH メーター（東亜電波工業社製）にイオン電極を接続し、フッ素徐放性の測定は、イオンメーターにフッ素電極および比較電極を接続して行った。

### 3. 結果について

南ら<sup>15)</sup>のフッ素徐放性修復材に関する報告では、レジ強化型ガラスアイオノマーセメントではフッ素の溶出量が初期に多く、時間の経過とともに減少するが、重合後 180 日後まで緩徐に溶出し、フッ素徐放性のコンポジットレジンではごく微量のフッ素が経時的に 180 日間きわめて緩徐に溶出すると報告している。本実験結果では、試験片を生理食塩水 50 ml 中に浸漬させたものは、填塞材の中で pH 値が著しく低下するものがみられた。一般には pH 値 4.5 以下では細胞が死滅する値であり、歯垢中の pH 値も 4.5 以下で歯を脱灰する値であることから、使用に際しては、pH 値の低下による歯質の脱灰や歯髄組織への影響についても再検討する必要があることが示唆された。また、山本ら<sup>19)</sup>の報告では、pH 値が高くなるとフッ素徐放量が増加する傾向がみられたが、生理食塩水 50 ml 中に浸漬させたものは、pH 値とフッ素徐放量に差はみられなかった。

照射 5 日後に試験片をフッ素イオン濃度 1000 ppm の溶液に浸漬させたものは、照射直後から生理食塩水中に浸漬させたものに比べ、フッ素徐放量が高い傾向にあった。このことは、試験片のフッ化物の取り込みと放出が繰り返して行われていることが推測できる。

サーマルサイクルによる温度負荷の影響は、フッ素溶出量が初期に多くみられ、浸漬期間とともに減少するといわれている<sup>20)</sup>。また、4℃ と 60℃ の温度負荷を与えたものより、60℃ の一定の温度負荷を与えたものが溶出量が多いとの報告がある<sup>19)</sup>。稲用ら<sup>21)</sup>は、サーマルサイクルの負荷によってレジンの表面が劣化され表面粗さ、対摩耗性および硬度などの機械的性質が低下すると報告している。また、性状に及ぼす影響について、白歯用レジンをを用いた結果、全ての材料においてサーマルサイクルと水中浸漬による表面性状の劣化が認められ、特に

SEM 像による観察により、サーマルサイクルが水中浸漬による劣化を加速していることを報告している。しかし、本研究において試験片を照射直後から 1 日毎に 4℃ と 60℃ の温度変化を与えたものは、生理食塩水 50 ml 中に浸漬させ、37℃ の恒温槽内に保管したものに比べ pH の値が低く、フッ素徐放量も上昇する傾向にあった。おそらくサーマルサイクルの温度負荷をかけると試料表面の温度変化が起これ、その結果、試料表面の膨縮が繰り返されて内部応力が生じ、フッ素徐放量も増加することが考えられた。

山本ら<sup>19)</sup>は、フッ素徐放性レジンからのフッ素溶出量に関する研究において、どの保管期間においても研磨試料は未研磨試料に比べフッ素溶出量が有意に少ないと報告している。しかし、本研究において生理食塩水 50 ml 中に浸漬させ、照射 5 日後に試験片にサンドブラスト処理を行ったものは填塞材、修復材ともにフッ素徐放量が著しく上昇することから、サンドブラスト処理により試料表面が粗造になり、溶出量が増加するものと考えられた。

フッ素徐放性を有する材料は、温度負荷や表面構造の変化により、フッ素の取り込みと放出を繰り返しながら継続してフッ素を放出していることが考えられる。このことは口腔内のように温度、pH 変化がみられる条件下でも同様な影響を受けることが推測できる。よって填塞・修復後に歯冠の平滑面のフッ化物の局所応用することは、填塞・修復材料のフッ素徐放量も増加することが考えられ、幼若永久歯の齲蝕の予防効果も期待できることが示唆された。

## 結 論

フッ素徐放性を有する各種填塞・修復材の pH およびフッ素徐放量の経時的变化について各条件下で検討した結果以下の結論を得た。

1. 試験片を生理食塩水 50 ml 中に浸漬させたものは、填塞材の中で pH 値が著しく低下するものがみられ、フッ素放量も継続して徐放する傾向にあった。
2. 照射 5 日後に試験片をフッ素イオン濃度 1000 ppm の溶液に浸漬させたものは試験片を生理食塩水に浸漬したものに比べフッ素徐放量が増加する傾向にあった。
3. 試験片を照射直後から 1 日毎に 4℃ と 60℃ の温度変化を与えたものは、生理食塩水 50 ml 中に浸漬させたものに比べ pH の値が低く、フッ素徐放量も増加する傾向にあった。
4. 生理食塩水 50 ml 中に浸漬させ、照射 5 日後に試

験片にサンドブラスト処理を行ったものはフッ素徐放量が著しく上昇する傾向にあった。

本研究の一部は、平成 13, 14 年度科学研究費補助金（若手研究（B）13771290）の補助を受けて行われた。

なお、本論文の要旨は第 40 回日本小児歯科学会（2002 年 6 月 6 日、千葉市）において発表した。

## 文 献

- 1) JENKINS, G. N., 河村洋二郎訳：口腔の生理・生化学；第 4 版，医歯薬出版，東京，1983, pp. 353-379.
- 2) 小島克則，門磨義則，増原英一：歯科用フッ素徐放性ポリマーの研究（第 3 報）メタクリル酸フッ化物とメタクリル酸メチル共重合体の歯科材料としての性質，歯材器，1：131-137, 1982.
- 3) 西田幸二，山内淳一，門磨義則，増原英一：歯科用フッ素徐放性ポリマーの研究—第 7 報—フッ素イオン徐放性歯質コーティング材の研究，医器材研報，19：21-30, 1985.
- 4) Takeuchi, M., Osuga, N., Kida, A., Onizawa, Y., Katsuki, K., Iwasaki, H., Miyazawa, H., Yagasaki, H. and Ito, M.: Serial changes in pH and fluoride-recharge and release in various condensation and filling materials, *Ped. Dent. J.*, 2003 (in print).
- 5) 小松久憲：ガラスアイオノマーセメントの含有フッ素によるエナメル質耐酸性について，日歯保誌，24：32-45, 1981.
- 6) 棚瀬晴三：ガラスアイオノマーセメントの二次齲蝕抑制効果に関する基礎的研究，小児歯誌，21：426-440, 1983.
- 7) 吉田みどり，桜井 聡，斎藤 峻，神山紀久男：フッ素徐放性シーラントに関する実験的研究，小児歯誌，26：527-533, 1988.
- 8) 丸島 徹：コンポジットレジン修復におけるフッ素徐放性レジン応用の可能性について—病理組織学的研究および象牙質窩壁接合性—，日歯保誌，32：316-354, 1989.
- 9) DeScheppa, E. J., Berry III, E. A., Cailleteau, J. G. and Tate, W. H.: A comparative study of fluoride release from glass-ionomer cements, *Quintessence Int.*, 22：215-220, 1990.
- 10) Horsted-Bindslev, P. and Larsen, M. J.: Release of fluoride from light cured lining materials, *Scand. J. Dent. Res.*, 99：86-88, 1991.
- 11) Horsted-Bindslev, P. and Larsen, M. J.: Release of fluoride from conventional and metal-reinforced glass ionomer cements, *Scand. J. Dent. Res.*, 98：451-455, 1990.
- 12) Mitra, S. B.: In vitro fluoride release from a lightcured glass ionomer liner/base, *J. Dent. Res.*, 70：75-78, 1991.
- 13) 川島 正，池見宅司，木場秀夫，山本浩嗣，山崎宗与，並木勇次：各種ガラスアイオノマーセメントからのフッ素溶出について，日歯保誌，35：510-515, 1992.
- 14) Momoi, Y. and McCabe, J. F.: Fluoride release from light-activated glass ionomer restorative cements, *Dent. Mater.*, 9：151-154, 1993.
- 15) 讃井茂行，山田朋美，北谷 真，木ノ本喜史，竹重文雄，鳥居光男，土谷裕彦：フッ素徐放性レジンセメントに関する研究—とくにフッ素溶出と歯質への取り込みについて—，日歯保誌，36：837-844, 1993.
- 16) 南 晋介：各種フッ素徐放性修復材料から溶出したフッ素の象牙質への影響，岐歯学誌，24：225-237, 1997.
- 17) 小黒 章：ヒト 2 倍体細胞の増殖に与えるフッ素イオンの効果 (NaF)，新潟歯会誌，9：1-10, 1979.
- 18) 西川孝子：コンポジットレジン修復物の辺縁封鎖性，窩洞適合性の向上に関する研究—レジン重合法の検討を中心に—，日歯保誌，40：1296-1323, 1997.
- 19) 山本洋子，安永哲也，河合啓次，鳥居光男，土谷裕彦：フッ素徐放性レジンからのフッ素溶出量に関する研究，日歯保誌，33：720-727, 1990.
- 20) Mair, L. H.: Surface permeability and degradation of dental composites resulting from oral temperature changes, *Dent. Mater.*, 2247-255, 1989.
- 21) 稲用隆史，宮崎 隆，大峰由美子，鈴木 暎，宮治俊幸：サーマルサイクルが臼歯用コンポジットレジンの表面性状に及ぼす影響，歯科材料，5：644-652, 1986.

## Serial Changes in pH and Sustained ; Fluoride Release in Various Types of Condensation and Filling Materials

Naoto Osuga, Mizuho Takeuchi, Yoshiko Onizawa, Kanji Katsuki

Hiroshi Iwasaki, Hiroo Miyazawa and Michio Ito\*

*Department of Pediatric Dentistry, Matsumoto Dental University School of Dentistry*

*(Director : Prof. Hiroo Miyazawa)*

*\*Department of Dental Materials, Matsumoto Dental University School of Dentistry*

*(Director : Prof. Michio Ito)*

With regard to the serial changes in pH and the amount of sustained fluoride release in various types of condensation and filling materials with sustained fluoride release, the following results were obtained under various conditions.

1. Continuous sustained fluoride release was noted in the specimens immersed in 50 ml/ physiological saline, and marked decreases in pH were detected in some condensation materials.
2. Specimens immersed in 1,000 ppm ion concentration fluoride solution 5 days after irradiation showed Larger amounts of sustained fluoride release, in comparison with the specimens immersed in physiological saline.
3. Specimens, to which daily temperature changes between 4°C and 60°C were applied immediately after irradiation, showed lower pH values and increases in the amount of sustained fluoride release in comparison with the specimens immersed in 50 ml/ physiological saline.
4. Specimens immersed in 50 ml/ physiological saline, to which sand blast treatment was performed 5 days after irradiation, showed marked increases in the amount of sustained fluoride release.

These findings suggested that materials with sustained fluoride release continuously release fluorides, repeatedly recharging and releasing, according to temperature loading, and changes in the surface structure. It was speculated that the oral cavity with changes in temperature and pH is influenced in a similar way receives. It was therefore considered that topical application of fluorides to the smooth surface of the tooth crown after condensation and filling increases the amount of sustained fluoride release in the condensation and filling materials, and caries preventive effects on the immature permanent teeth are expected.

**Key words :** Changes in pH, Sustained fluoride release, Condensation materials, Filling materials