

高濃度フッ化物処理されたアパタイト表層の結晶構造解析 Crystallographic analysis of hydroxyapatite surface treated with topical fluoride agent

高塚 勉^a, 倉光 祥平^a, 曾野 良平^a, 太田 昇^b, 本間 徹生^b
Tsutomu Takatsuka^a, Shohei Kuramitsu^a, Ryohei Sono^a, Noboru Ohta^b, Tetsuo Honma^b

^aサンスター株式会社 研究開発部, ^b(財)高輝度光科学研究センター
^aSunstar Inc. R&D Department, ^bJASRI

今回の実験では、高濃度フッ化物処置後に再石灰化処理を行うことによって、アパタイト内部の結晶構造がどのように変化するか検証した。エナメル質は hidroキシアパタイトで構成されており、脱灰・再石灰化後の結晶内部で生成している可能性のある物質として、リン酸オクタカルシウム、 β -リン酸三カルシウムが予想されたが、どの部位においても全て HAP のピークと一致し、HAP 以外の結晶は観察されなかった。

キーワード： hidroキシアパタイト、高濃度フッ化物処置、結晶構造解析

背景と研究目的：

むし歯予防のために歯科医院で行われる高濃度フッ化物処置は、エナメル質表層でフッ化物を徐放することにより再石灰化を促進すると言われているが、これまでにエナメル質内部のむし歯予防メカニズムについては結晶学的な見地から研究されたものはない[1]。そこで、今回の実験では、高濃度フッ化物処置後に再石灰化処理を行うことによって、内部の結晶構造の変化がどのように起こるか検証することとした。エナメル質は hidroキシアパタイト(以下；HAP)で構成されており、脱灰・再石灰化後の結晶内部で生成している可能性のある物質として、リン酸オクタカルシウム(以下；OCP)、 β -リン酸三カルシウム(以下； β -TCP)が挙げられる。これらの結晶の回折ピークは HAP($d=5.26 \text{ \AA}$)、OCP($d=18.7 \text{ \AA}$)、 β -TCP($d=6.49 \text{ \AA}$)となり、それぞれ判別可能であると予想されることから、これらの結晶を深さ方向に解析することを試みた。

実験：

・試料作製

まず、アパタイトを初期脱灰液(7%メチルセルロースゲル、1%乳酸溶液(pH 4.6))に 37℃、7日間浸漬し、脱灰したアパタイトを得た。

続いて、中性及び酸性の高濃度フッ化物(フッ化物 9000 ppm 含む)で 4 分間処理した後に、再石灰化液(1.5 mM Ca、0.9 mM P、pH=7)に 14 日間浸漬し、再石灰化させ、試料ブロックを得た。その後、試料ブロックを表面に垂直に厚さ約 100 μm に薄切し、切片を作製した(図 1)。

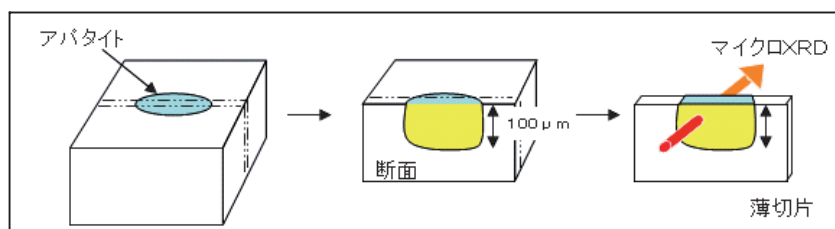


図 1. 試料の作製方法 (アパタイトを包埋したブロックを厚さ約 100 μm に切り出し、測定に使用した)

・測定方法

使用ビームライン；BL40XU

検出器；X線イメージインテンシファイア

カメラ長；145mm

測定はピンホールを用い直径約 $5\mu\text{m}$ に集光した X 線マイクロビーム(15KeV)を切片断面の表層から深層に向かって、 $5\mu\text{m}$ 毎に照射し行った。そして、各部位 (健全部、脱灰部、再石灰化部) で小角及び広角散乱パターンを記録した。また、結晶内部で生成している可能性のあるリファレンス試料(HAP、OCP、 β -TCP、無水リン酸水素カルシウム、リン酸水素カルシウム二水和物)についても小角及び広角散乱パターンを記録した。

結果および考察：

リファレンス試料の測定結果では、OCP($d=18.9 \text{ \AA}$)または β -TCP($d=6.40 \text{ \AA}$)については、HAP($d=5.17 \text{ \AA}$)でピークが観察されない領域にピークが検出されたことから判別可能であることが分かった(図 2a-c)。しかし、アパタイト試料の測定結果では、どの部位においても HAP 以外のピークは検出されなかった (図 2d)。検出されなかった理由としては、HAP 以外の物質が生成していたとしても、今回の測定条件ではピーク検出されるほどの量ではなかったためと考えられる。今回の測定に用いた検出器は X 線イメージインテンシファイアであり、一定量以上の X 線が到達すると出力が飽和するため、強度の低いピークを検出するには限界があったと考える。

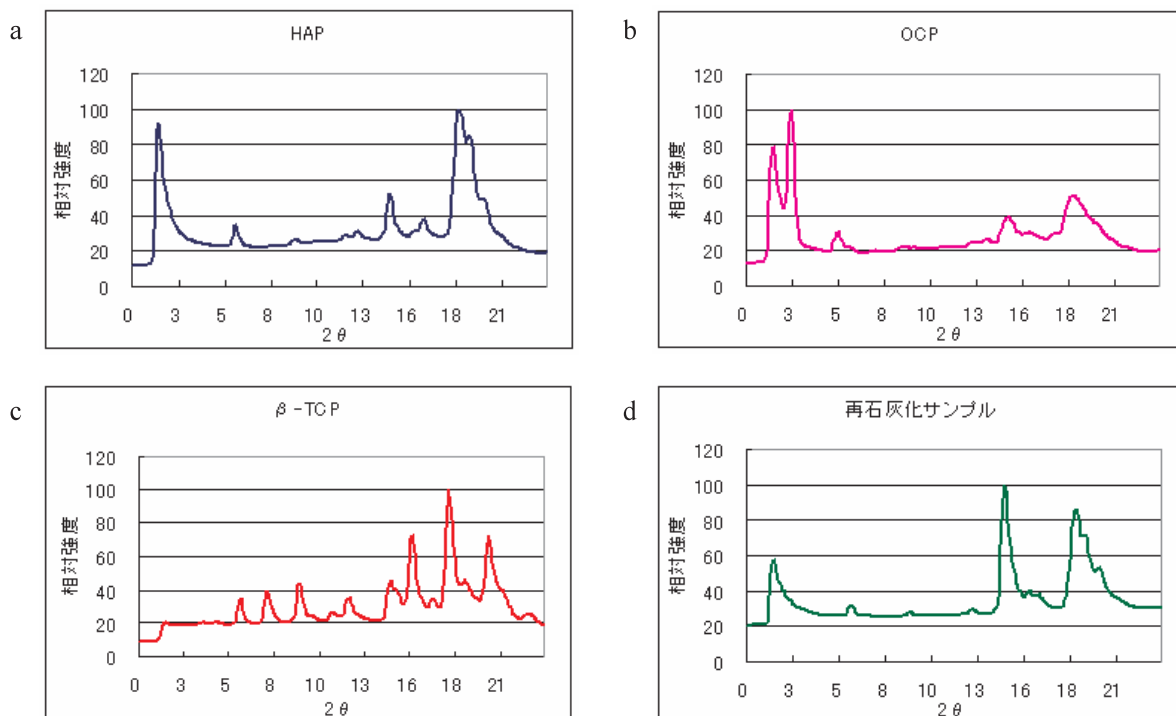


図 2. XRD プロファイル(a : HAP、b : OCP、c : β -TCP、
d : 中性高濃度フッ化物処置後に再石灰化処理した試料)

今後の課題：

今回の実験では、HAP 以外の結晶は検出限界以下の量であったと考える。そのため、脱灰・再石灰化の処理方法及び X 線回折の検出方法の最適化が必要である。特に、検出方法の最適化においては、微量物質の出力を拾えるようにするために、検出器をもっとダイナミックレンジの広いイメージングプレート(IP)などに変更し検討する必要がある。また、目的とする結晶構造のピークを判別しやすい小角領域に絞った測定も可能であると考えられる。

参考文献：

[1] ten Cate JM. Review on fluoride, with special emphasis on calcium fluoride mechanisms in caries prevention. Eur J Oral Sci. 1997, 105, 461-5.