

## 「戦略活用プログラム課題利用報告書」

- ① 実施課題番号：2005B0960
- ② 実施課題名：  
二剤型歯磨剤処理で歯質に形成される  $\text{CaF}_2$  ナノ微粒子および歯質の構造解析
- ③ 実験責任者所属機関及び氏名：花王株式会社 構造解析センター 若狭正信
- ④ 使用ビームライン：BL19B2
- ⑤ 実験結果：

### 1. 研究目的

むし歯を効果的に予防するため、 $\text{CaF}_2$  微粒子を歯の表面に凝集させる技術を検討している。フッ化ナトリウムとグリセリン酸カルシウム(GPCa)/モノフルオリン酸ナトリウム (MFP) の2剤処理により、ハイドロキシアパタイト (HAP) 粉末表面に  $\text{CaF}_2$  ナノ微粒子が均一に被着する事を見出した。微粒子の被着により、むし歯の発生する酸性条件下でフッ化物の供給量が現在行われている処理に比べ高くなり、耐酸性が向上する事を報告した<sup>1)、2)、3)</sup>。本研究では、2剤処理による  $\text{CaF}_2$  ナノ微粒子生成機構を明らかにする。更に、ヒト歯においても  $\text{CaF}_2$  ナノ微粒子の生成と、酸性条件下でのヒトエマルの構造変化を明らかにする事を目的とした。

### 2. 実験

各成分を 0.05M 含む A, B, C, D の4種類の溶液を調製した。NaF (A)、乳酸カルシウム (B)、乳酸カルシウム+ MFP (C)、グリセリン酸カルシウム+ MFP (D)

(実験 1)

A と各溶液 B~D を等量ずつ混合し (A-B、A-C、A-D)、60 分間攪拌した。得られた微粒子を遠心分離により回収しエタノール洗浄し、乾燥したものを試料とした。

(実験 2)

歯質モデルとして HAP 粉末 (試薬) に A と各液を等量ずつ混合し (A-B、A-C、A-D)、60 分間攪拌処理した。粉末を濾別後、乾燥したものを試料とした。

(実験 3)

試験歯磨剤：NaF (剤 1)、グリセリン酸カルシウム/MFP (剤 2) を含有する 2 剤型歯磨剤と NaF のみ配合歯磨剤を調製した。ここで、フッ化物を配合した各ペースト中のフッ化物濃度は 950ppm、2 剤型歯磨剤の剤 2 のカルシウム濃度は 2000ppm に調製した。ヒトエマル質ブロックを作成し、脱灰ゲル (0.1M 乳酸, Ca:3mM, P:1.8mM, pH4.5) にて 37°C で 4 日間脱灰処置し初期虫歯を形成させた。その後、pH サイクリング処置 (歯磨剤 2 倍希釈液 3 分間→脱灰ゲル 4 時間→歯磨剤 2 倍希釈液 3 分間→プラークフルイドモデル酸性溶液 (0.04M 乳酸, Ca:2mM, P:10mM, pH5.5) 10ml 浸漬 16 時間) を計 12 回行った。

測定：イオンクロマト法により微粒子に吸着している剤を定量した。2 剤歯磨剤/酸処理後のヒトエマルの F の存在は XPS で解析した。また、結晶構造は、BL19B2 にて、X 線回折法 (XRD) により行った。試料をキャピラリーに充填し、ビームサイズ 0.2mm×3mm 波長 0.9985Å、5 分間測定した。

### 3. 結果と考察

(実験 1)

調製した微粒子は XRD より  $\text{CaF}_2$  であり、A-B は乳酸、A-C では乳酸と MFP、A-D ではグリセリン酸と MFP が  $\text{CaF}_2$  に吸着していた (表 1)。XRD よりシェラー式から求めた結晶子サイズと各剤

の  $\text{CaF}_2$  への吸着量との関係を見ると、グリセリン酸、MFP のリン酸塩は、乳酸に比べ  $\text{CaF}_2$  に多く吸着し微粒子化効果が大きい事が分かった。これは、Ca キレート能の高いグリセリン酸、MFP が、 $\text{CaF}_2$  結晶成長抑制に強く働き、微粒子化すると考えられた。

(実験 2)

HAP 上に生成した粒子は、XRD より  $\text{CaF}_2$  微粒子であり (図 1-a)、ピーク分割 (図 1-b) により求めた  $\text{CaF}_2$  の結晶子サイズは、単独に生成させた  $\text{CaF}_2$  と同様であり、グリセリン酸、MFP のリン酸塩は、乳酸に比べ微粒子化効果が大きい事が分かった (表 1)。これらの結果から、水溶性リン酸 Ca 塩が  $\text{CaF}_2$  のナノ微粒子形成に寄与し、歯質上に均一に  $\text{CaF}_2$  を被着させると考えられた。

(実験 3)

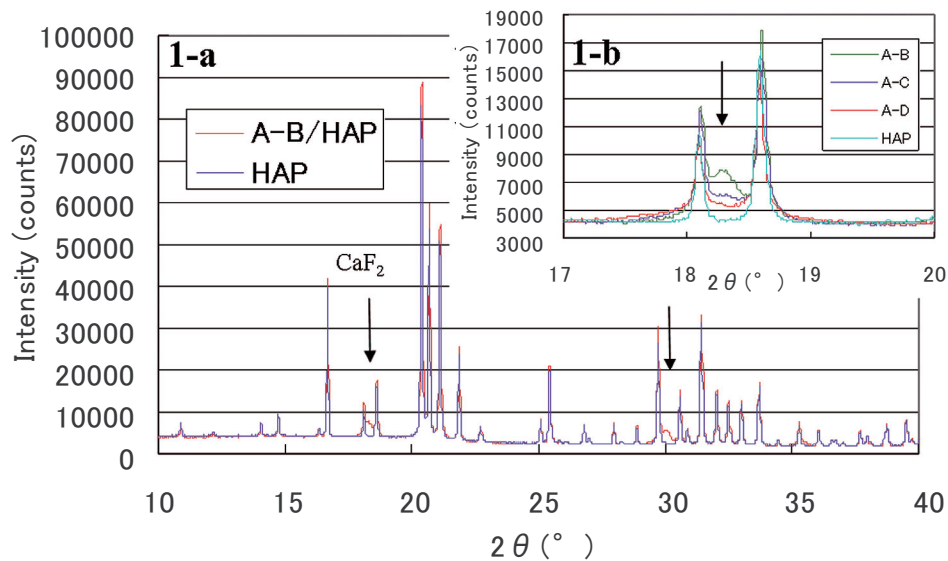
2 剤型歯磨剤/酸処理、および NaF 歯磨剤/酸処理のエナメルにおいて XPS より F 元素が確認された。しかしながら、XRD より 2 剤型歯磨剤/酸処理のエナメルのみ  $\text{CaF}_2$  ナノ微粒子の形成が確認された (図 2-a)。更に、酸処理により、 $\text{CaF}_2$  から溶出した F イオンのエナメル (HAP) への供給でフルオロapatite (FAP) 結晶の生成が予想されたが確認できなかった (図 2-b)。これは、HAP 表面のみが FAP 化され、FAP/HAP 比が非常に小さかったためと考えられた。今後、歯表面を選別した試料を調製し解析していく。

#### 4. 参考文献

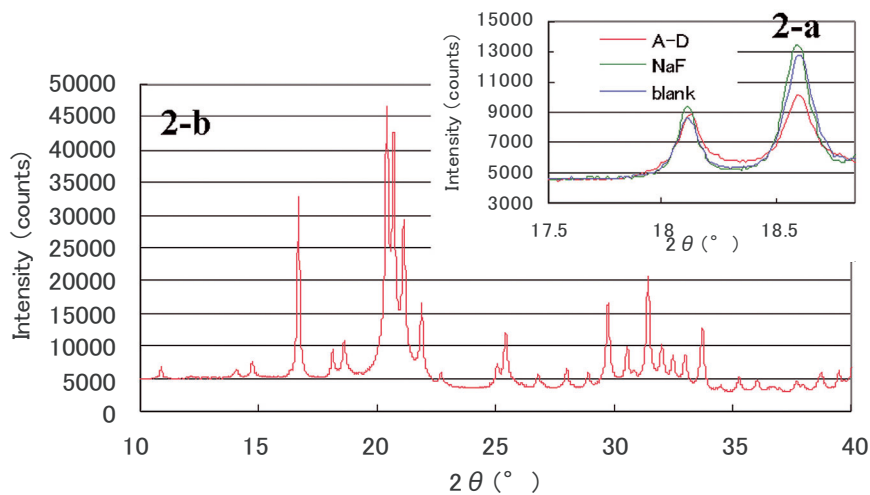
- 1) 若狭正信、中西邦之、岡本昌幸、山岸敦、第 56 回コロイドおよび界面化学討論会要旨集、394(2003)。
- 2) 若狭正信、中西邦之、岡本昌幸、真砂賢次、山岸敦、坂田孝夫、森博太郎、第 57 回コロイドおよび界面化学討論会要旨集、464(2004)。
- 3) 若狭正信、中西邦之、岡本昌幸、真砂賢次、山岸敦、坂田孝夫、森博太郎、第 58 回コロイドおよび界面化学討論会要旨集、439(2005)。

**Table 1. Properties of CaF<sub>2</sub> particles**

Sample	Adsorption content (m mol/g CaF <sub>2</sub> )			Crystallite size (nm)	
	Lactate	MFP	Glycerophosphate	CaF <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub> / HAP
A-B	0.10	-	-	19	18
A-C	0.05	0.75	-	7	7
A-D	-	0.37	0.55	5	5



**Fig. 1 XRD profile of HAP powder treated with the reagents of (Ca source+MFP) and NaF.**



**Fig. (2-a ) XRD profile of Human enamel powder (A-D; treated with acid solution after with the reagents of (GPCa+MFP)+NaF, NaF; treated with acid solution after with the reagents of NaF, blank; non treated ).**  
**(2-b) XRD profile of Human enamel powder treated with acid solution after with the reagents of (GPCa+MFP) and NaF.**