

放射光 XRF による口腔内での歯科矯正用材料からの金属溶出の評価 Estimation of metal erosion from dental orthodontic appliances in the oral cavity using SR-XRF

宇尾 基弘^{1,*}, 和田 敬広¹, 今村俊博², 簡野瑞誠², 小野 卓史²

¹ 東京医科歯科大学先端材料評価学分野, 〒113-8549 文京区湯島 1-5-45

² 東京医科歯科大学咬合機能矯正学分野, 〒113-8549 文京区湯島 1-5-45

Motohiro Uo^{1,*}, Takahiro Wada¹, Toshihiro Imamura¹, Zusei Kanno¹, and Takashi Ono¹

¹Tokyo Medical and Dental University, 1-5-45 Yushima, Bunkyo-ku, 113-8549, Japan

1 はじめに

歯科矯正用材料としてステンレス鋼、Co-Cr 合金、Ni-Ti 合金等が多用されている。特に Ni-Ti 超弾性合金はその特異な弾性変形特性から、一定の矯正力を持続的に付与する装置として重用されている。しかしながら Ni, Co, Cr など、これら材料の主要合金元素は金属アレルギーの原因としてしばしば問題となるものであり、金属アレルギー患者の矯正治療には懸念がある。安定した矯正治療のためには、矯正用金属材料からの口腔内環境での溶出挙動を明らかにし、その防止策を検討することであるが、特に口腔粘膜への微量溶出金属元素の浸透の検出は困難である。そこで本研究では BL-4A のセミマイクロビームによる蛍光 X 線分析により、マウスの口腔粘膜に流出した微量金属元素の分布の可視化を試みた。

2 実験方法

実験群として、Wistar 系雌性ラットの右側頬粘膜に純 Ni, 矯正用の Ni-Ti および Co-Cr 合金線を絹糸にて縫合し、2 週間留置した後に金属と接触していた部位の粘膜を採取した。コントロール群として、非縫合側の左側頬粘膜および絹糸のみの縫合を行ったラットの頬粘膜を採取して比較を行った。

採取粘膜中の SR-XRF による分析は PF BL-4A にてポリキャピラリー集光 (励起エネルギー: 12.9keV, ビーム径≒30 μ m) により行った。粘膜標本は 50 μ m 厚の凍結切片を作成し、12.5 μ m 厚のカプトンフィルムに貼付して、分析に供した。元素分布測定は 40 μ m 間隔、1 点当たり 2~4 秒で行い、PyMCA (version 4.7.3) により元素分布像を作成した。金属元素の局在が得られた部位においては、XANES 測定も併せて行い、元素の局在状態の評価を行った。

3 結果および考察

Fig.1 に純 Ni に接触したラット口腔粘膜中の S および Ni 分布像を示す。S 分布像は組織全体の概形を示しており、上方が粘膜上皮側となる。Ni 試料中央の粘膜上皮に一層、Ni の局在が認められた。矯正用 Ni-Ti 合金でも Fig.2 のように若干の Ni の粘膜中への局在が認められたが、純 Ni に比べると極めて限局されたものであった。矯正用 Ni-Ti 合金は超弾性特性

を発揮させるため Ni:Ti≒1:1 に近い組成であり、Ti との合金化により、耐食性が大きく向上していることが推定された。Fig.3 はこれら粘膜中の Ni の XANES スペクトルを示しており、組織中の Ni がデブリなどの混入ではなく、水和イオン状態であり、金属試料から粘膜に溶出したものと推測された。また矯正用 Co-Cr 合金線でも微量の Cr と Co の粘膜中への局在が確認された(Fig.4)。

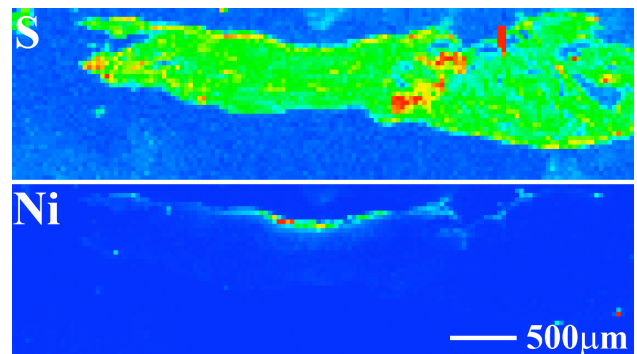


Fig.1 純 Ni に接触したラット口腔粘膜の S および Ni 分布像

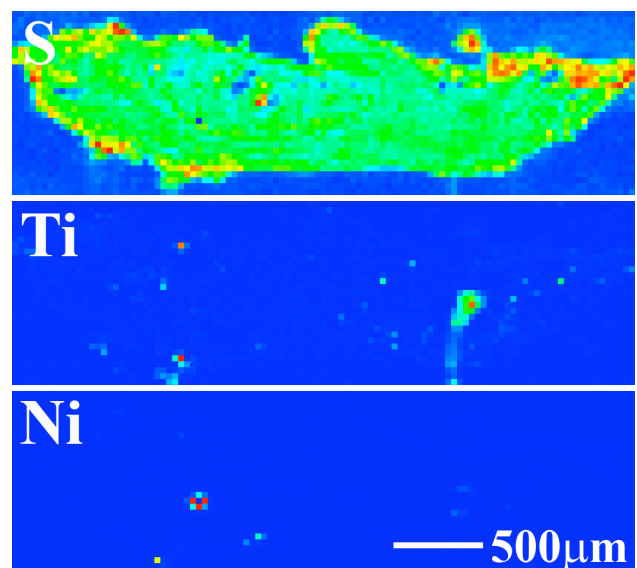


Fig.2 矯正用 Ni-Ti 合金線に接触したラット口腔粘膜の S, Ti および Ni 分布像

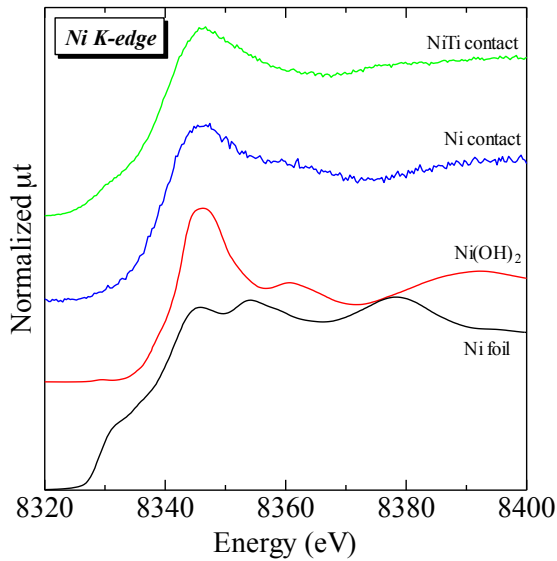


Fig.3. 純NiおよびNi-Ti矯正線に接触した口腔粘膜中のNiおよび標準物質のNi K端XANESスペクトル

た。Co-Cr合金は歯科用非貴金属合金の中でも最も耐食性が高いものの一つであるが、極微量の成分元素が粘膜上皮付近に局在していることが判明した。

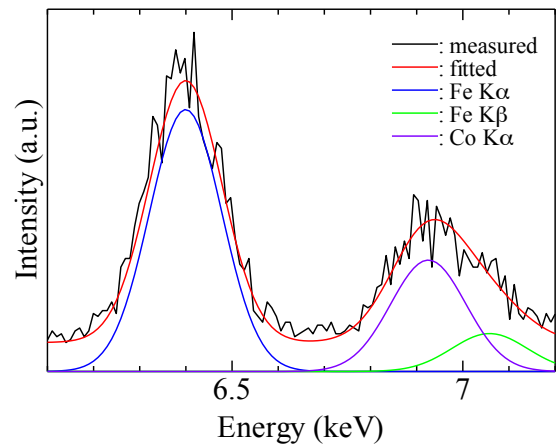


Fig.5. Co-Cr合金線接触粘膜中のFeとCoの蛍光X線のdeconvolutionの一例

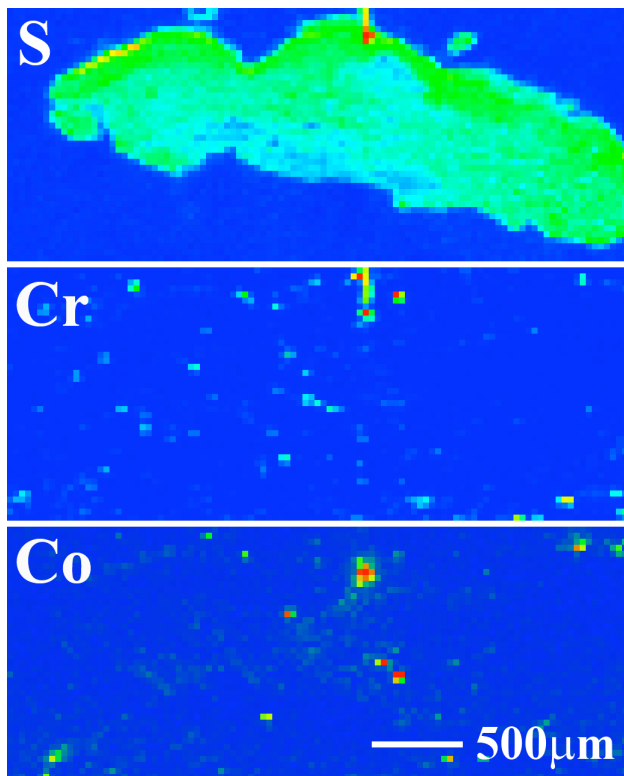


Fig.4. 矯正用Co-Cr合金線に接触したラット口腔粘膜のS, CoおよびCr分布像

Co Kα (6.924keV)はFe Kβ (7.057keV)とエネルギーが極めて近い。生物試料では試料中に豊富にFeを含むため、通常のエネルギー弁別ではFeの分布に強く影響を受け、正確なCo分布像の確認が困難である。そこでFig.5に示すようにFeとCoの蛍光X線スペクトルの分離を行うことで、Fig.4に示すような正確なCoの分布像を得ることが可能であることが示され

本実験において各種金属材料をラットの口腔粘膜に接触させて、金属から口腔内環境で溶出する微量金属元素の粘膜中への浸透・局在状況をSR-XRFで評価した。positive controlとして用いた純Niでは粘膜上皮層に明らかなNiの局在が認められた。矯正用Ni-TiおよびCo-Cr合金線でも僅かに粘膜中への成分元素の局在が認められたが、純Niと比較すると極めて微量であった。またXANES測定により、組織中のNiが水和イオン状態であり、物理的に脱落した金属粒子ではなく、溶出に起因するものと推定された。¹⁾

本実験により、口腔内での種々の歯科用金属材料の安全性を評価する上でSR-XRFによる組織中微量金属元素の分布測定が有用であることが示唆された。

4 参考文献

- 1) Imamura T. et al., Infiltration of trace metal ions in the oral mucosa of a rat analyzed using SRXRF, XAFS, and ICP-MS. *Dental Materials Journal* 2015; **34**(6): 814-821.

* uo.abm@tmd.ac.jp