

論 文 要 旨

Preparation and antibacterial evaluation of silver-doped zirconia for enhanced dental restoration performance

〔 歯科修復材料の性能向上に向けた
銀複合ジルコニアの調製と抗菌評価 〕

東中尾 忠洋

【序論及び目的】

歯科用ジルコニアは、従来の陶材と比べて高い靱性を有し、金属の補強なしに審美性に優れた補綴装置を製作可能である。また、金属アレルギーのリスクがないことや貴金属価格が高騰していることと相まって、これまで多用されてきた金属にかわる材料として需要が増加している。

超高齢化社会の到来に伴って補綴装置の使用が長期化していることから、補綴装置の衛生状態を長期間良好に保つことが求められている。ジルコニアの主な用途であるクラウンやブリッジにおいては、辺縁漏洩による二次う蝕への防止機構の付与が強く望まれる。二次う蝕防止のため抗菌性モノマーを付与した歯科用接着剤が実用化されているが、長期にわたる抗菌性モノマーの徐放による抗菌性の低下が問題となる。そのため、表面からの抗菌物質の徐放によらない抗菌機構が望まれている。その一例として、抗菌物質の複合による接触性の抗菌機構が挙げられる。具体的には、ジルコニアに接触性抗菌を発揮する物質を強固に複合することが考えられる。一方、銀は古くから抗菌元素として知られており、*S. mutans* をはじめとする多くの口腔常在菌に対して優れた抗菌性を発揮することが知られている。

そこで本研究では、接触性抗菌をバルクとして発揮する材料の開発を目的として、銀とジルコニアの複合化の条件を検討するとともに試作銀複合ジルコニアの抗菌性を調べた。

【材料及び方法】

①銀複合ジルコニアの調製

Zirconium Chloride Oxide Octahydrate と AgNO_3 を用い、ゾルーゲル法にて銀の濃度 (モル比) が $\text{Zr:Ag} = 100:0, 100:0.1, 100:0.5, 100:1, 100:3$ 、または $100:5$ (以後それぞれ $\text{Ag-0}, \text{Ag-0.1}, \text{Ag-0.5}, \text{Ag-1}, \text{Ag-3}, \text{Ag-5}$ と呼称する) となるよう粉末を調製し、 400°C で仮焼した。仮焼後の粉末をそのまま、または $500, 600, 700, 800, 900, 1,000^\circ\text{C}$ のいずれかの温度で 2 時間焼成した粉末を試料とした。

②結晶構造解析

試料の結晶構造について X 線回折装置 (XRD) を用いて、 $2\theta: 20^\circ\text{--}80^\circ$ の条件で測定した。得られた XRD パターンを機械学習の 1 種である MCR-ALS でデコンボリューションし、相の比率を求めた。

③元素分析

試料の組成をエネルギー分散型蛍光 X 線装置 (XRF) により分析した。得られた結果に対して一元配置分散分析を行った ($\alpha=0.05$)。

④表面観察

試料を Os でスパッタリングした後、電界放出形走査電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて試料表面の観察を行った。

⑤測色

粉末状の試料 0.3 g を内径 10 mm の円筒と外径 10 mm の丸棒からなるステンレス鋼製金型に入れ、加圧機で 8 MPa の圧力を加えて直径 10 mm のディスク状に成型した。得られたディスク状試料の $L^*a^*b^*$ 値を分光測色計にて求めた。

⑥溶出試験

400℃で焼成した Ag-1、Ag-3、および Ag-5 に対して溶出試験を行い、1 日および 3 日経過の溶液を採取し、銀の溶出量を誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-OES）にて測定した。

⑦抗菌試験

抗菌試験は ISO 22196:2011 に準拠してグラム陽性の黄色ブドウ球菌とグラム陰性の大腸菌を使用した。菌液中に Ag-0、Ag-0.1、または Ag-0.5 を添加後、寒天プレート上で 1 日培養した。その後、CFU を計測し、抗菌活性値を求めた。JIS Z 2801 では抗菌活性値が 2.0 以上の場合に抗菌効果を有すると規定されている。

【結 果】

試料の結晶構造は、焼成温度が 600℃以下で正方晶もしくは正方晶と単斜晶であった。また、700℃以上では、単斜晶のみであった。XRF の結果から、銀の含有率は 900℃以上で減少する傾向が見られた。1,000℃の Ag-1 の SEM 画像では輝点が多数認められた。

試料の色調は、銀の濃度が高いほど暗くなり、 L^* 値は低くなった。また、600℃以下では白色～灰白色を呈していた。溶出試験において銀の溶出は Ag-5 を除いて検出限界値以下だった。

大腸菌を用いた抗菌試験では、Ag-0.1 の抗菌活性値が 3.85 であり、抗菌効果が認められた。また、Ag-0.5 はコロニーが形成されなかったことから、明らかに抗菌効果を有していた。黄色ブドウ球菌を用いた抗菌試験では、Ag-0.5 の抗菌活性値が 4.02 であり、抗菌効果を認められた。したがって、試作銀複合ジルコニアは、Ag-0.5 以上でグラム陽性菌とグラム陰性菌の両方に対し抗菌効果を示すことが分かった。

【考察及び結論】

本研究では、銀複合ジルコニアの焼成温度と銀含有量を変化させることで、結晶構造に与える影響と抗菌性を明らかにした。焼成温度が 500℃以下では主に低結晶性正方晶ジルコニアが形成され、700℃以上では単斜晶のみとなった。銀の融点が 962℃であることから、焼成温度が 900℃を超えると銀の蒸散が生じ、試料の銀含有量が減少したと考えられる。1,000℃の Ag-1 の SEM 画像で見られた輝点は、銀ナノ粒子と思われた。

Ag-0.5 は、大腸菌と黄色ブドウ球菌に対して抗菌効果を示したが、溶出試験の結果から、銀イオンの放出によるものではなく、接触抗菌によると考えられた。Ag-0.5 は、色調への影響も少なかったことから、臨床応用しやすいと考えられる。銀含有ジルコニアの結晶相は、歯科用ジルコニアと一致しており、補綴装置の内面への強固な結合が期待される。以上のことから、銀含有ジルコニアは、歯科用補綴物の抗菌ライニング材として有望な材料であることが示唆された。