

## 研 究

象牙質変色に対する漂白効果の  
色彩学的検討

牧田眞一郎

岩手医科大学歯学部歯科補綴学第二講座

(指導 : 石橋 寛二 教授)

(受付 : 2005年11月25日)

(受理 : 2005年12月19日)

**Purpose** : This study examined the color analysis of 3% hydrogen peroxide on organic and inorganic chromogen sources in bovine dentin.

**Materials and Methods** : 21 bovine dentin samples with a thickness of 0.5mm were prepared. Samples were divided into 7 groups discolored by organic chromogen sources (Maillard reaction using a glucose; GL solution), inorganic chromogen sources (trace metal elements; Ni, Cu, Fe) and by mixture of both the Maillard reaction and trace metal elements. Spectrophotometric measurements were taken before the samples were subjected to 3% hydrogen peroxide and throughout the bleaching process at 10 seconds intervals (total 120 seconds). Color changes on dentin samples of 7 groups were analyzed for color difference  $\Delta E$ ,  $L^*$ ,  $a^*$  and  $b^*$  values.

**Results** : Samples discolored via the Maillard reaction responded best by increasing their  $\Delta E$  values while decreasing the  $b^*$  values. In contrast, samples discolored by trace metal elements of Cu were not responsive, and samples discolored by Fe were darkened greatly. Ni indicated a slightly positive response.

**Conclusion** : Hydrogen peroxide was effective in bleaching samples discolored by Glucose and Ni. However, the peroxide bleaching decreased the value of  $L^*$ , and worsened the effect for samples discolored by Fe. This study suggests that the type of chromogen that discolors teeth has a great role in determining the efficacy in peroxide bleaching.

**Key word** : Maillard reaction, Bovine dentin, Discolor, Color, Hydrogen peroxide

## 緒 言

口腔の健康に対する意識の向上により、明るく健康的な白い歯を求める社会的傾向が強くなっている。加齢による歯の変色、テトラサイ

クリンなどの薬物による重度の変色歯だけでなく、一般的により白い歯を好むようになってきた。漂白は歯質を削合することなく審美性を得られる点で有効な治療法として評価されている。米国においては、それまで主流であったオ

Color analysis of dentin discoloration on bleaching efficacy

Shinichiro MAKITA

Department of Fixed Prosthodontics, School of Dentistry, Iwate Medical University

1-3-27 Chuo-dori, Morioka, Iwate 020-8505, Japan

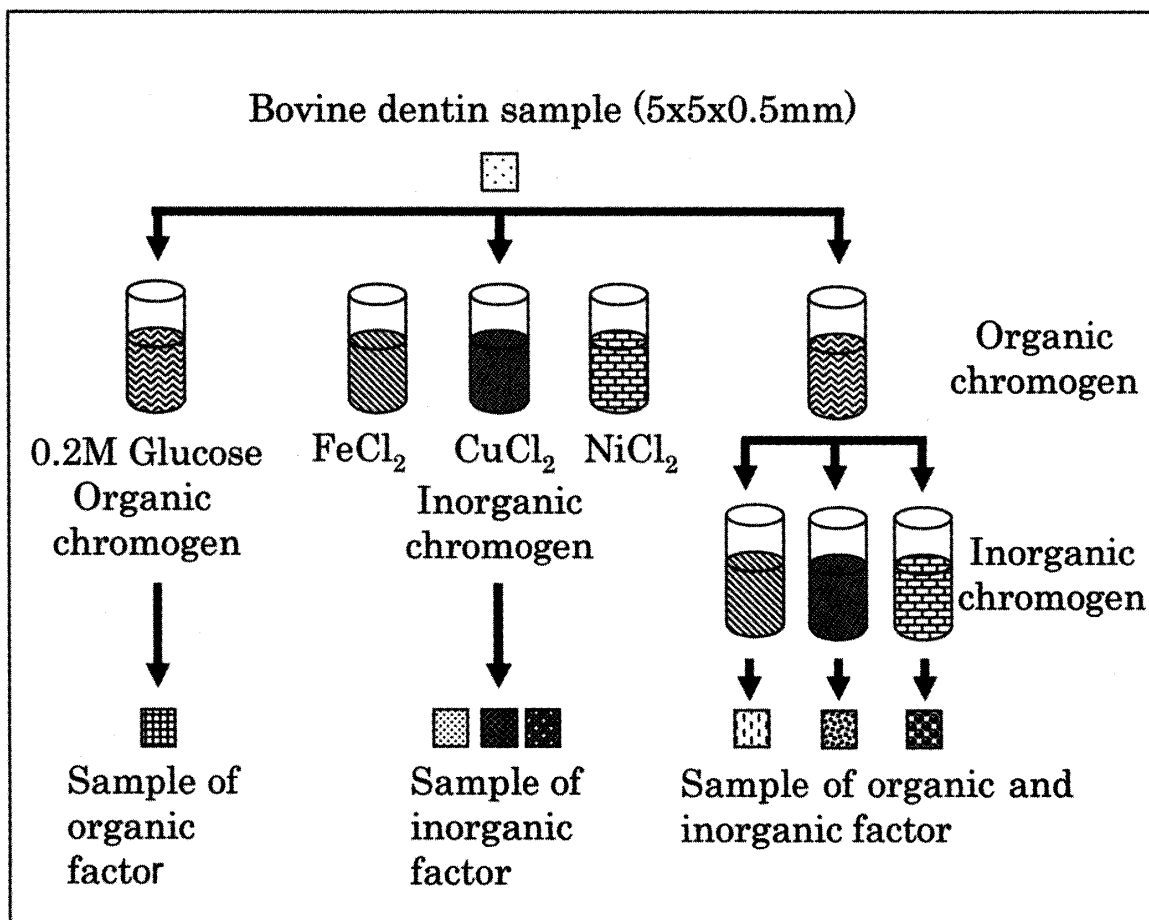


Fig. 1. Fabrication of discolored sample

フィスブリーチに変わり、チェアタイムの短いこと、手技の簡便さから、ホームブリーチ法<sup>1)</sup>が漂白治療の主流になっている。日本においても10%過酸化尿素を使用した歯の漂白剤が認可され、今後ますます普及するものと思われる。

漂白治療を臨床で行うにあたっての問題点の一つとして、漂白効果の予測が困難なことが挙げられる。漂白効果に関する調査<sup>2)</sup>から、漂白の効果は歯種、部位、個体で差が認められること、漂白前の天然歯の持つ色調により効果が異なることが示唆された。しかし、変色の因子による漂白効果の違いに関する研究は少ない。テトラサイクリンによる変色歯に対する漂白の可能性について分類をしているが<sup>3)</sup>、色の濃さを視感的にとらえたもので明確に数値化されたものではない。

そこで変色因子の違いによる漂白効果を明確にすることが漂白治療の指針を立てる上で必要

であると考え、象牙質変色に対する漂白効果について色彩学的に検討した。

## 研究 方 法

### 1. 標本の作製 (Fig. 1)

#### 1) ウシ象牙質標本の前処置

生後30ヶ月以上経過したウシの下顎中切歯を実験材料として用いた。採取した牛歯の歯冠部をダイヤモンドディスクで切断後、頬舌方向から板状に切削した。その表面を高速研磨機（ドクターラップ、マルトー社製）にて耐水ペーパー#1200まで研磨し、縦横5mm、厚さ0.5mmのウシ象牙質標本を作製した。

作製したウシ象牙質標本は、超音波洗浄器（VS-100, Iuchi社製）で15分間洗浄した後、実験開始まで蒸留水中で保管した。

#### 2) 変色標本の作製法

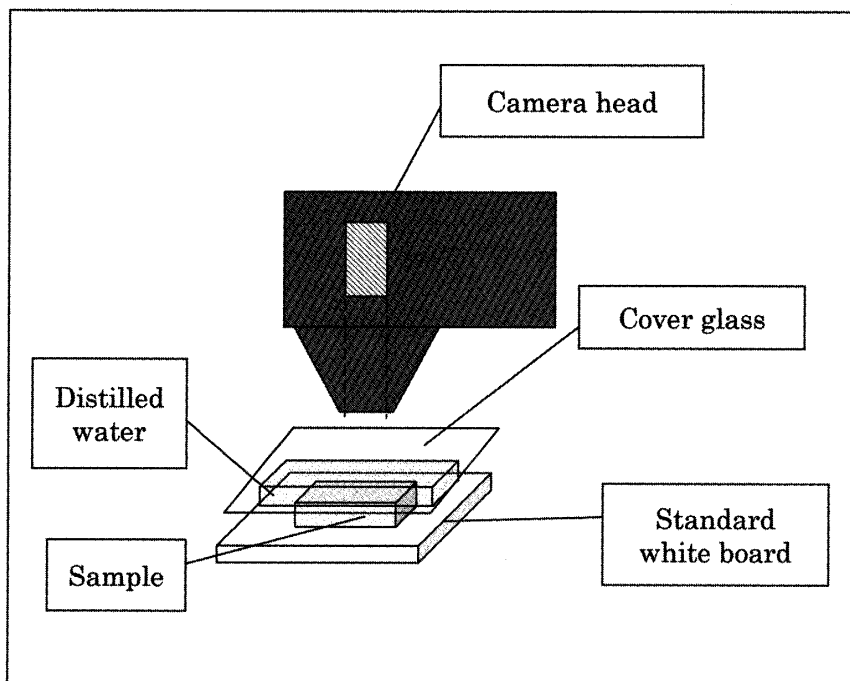


Fig. 2. Measuring method

異なる色調を単一の基準値により定量的に評価するため、変色標本をヒト天然歯の持つ視感色濃度 B 値の範囲内<sup>4)</sup>とした。

ウシ象牙質標本の変色程度を検定した予備実験に基づいて、反応時間および水溶液の濃度を設定し、変色因子ごとに3標本を作製した。作製した各変色標本は超音波洗浄した後、漂白開始まで蒸留水中に保管した。

#### (1) 有機的な変色因子による標本

Ten Cate の実験方法<sup>5)</sup>に基づき0.2M のグルコース溶液を用意した。そして容量5 mlのポリプロピレン製のチューブに入れた後、10% NaOH 水溶液0.1mlを加えた。そのチューブ内にウシ象牙質標本を浸漬し、37°Cの恒温槽中で3日間反応させた。

#### (2) 無機的な変色因子による標本

Zn, Cu, Ni, Fe, Mg の各金属元素の塩化物から水溶液を作製し、ウシ象牙質標本を浸漬した。その中で変色が明確な  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$  の水溶液を用いて変色標本を作製した。各溶液の濃度は  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$  を0.6M,  $\text{NiCl}_2$

を1.0M とし、37°Cの恒温槽中で反応させた。浸漬した標本が、ヒト天然歯の持つ視感色濃度 B 値の範囲内に収まるのに要した時間は標本により差が認められたが、Cu, Fe の標本で平均4時間、Ni の標本で平均6時間であった。

#### (3) 有機的・無機的な変色因子による標本

前述の方法でメイラード反応を起こした変色標本を各種金属溶液に浸漬し、37°Cの恒温槽中で2時間反応させ、2つの変色因子を併せ持つ標本を作製した。

### 2. 漂白方法

3%過酸化水素水10mlをポリプロピレン製のチューブに入れ、37°Cの恒温槽中で保管した。各種変色標本をチューブ内の3%過酸化水素水に10秒間浸漬し漂白を行った。標本を蒸留水で洗浄し撮像した。

### 3. 変色標本のマルチスペクトル撮像および色彩学的データの算出

#### 1) 測色方法

測色装置はマルチスペクトルカメラシステム

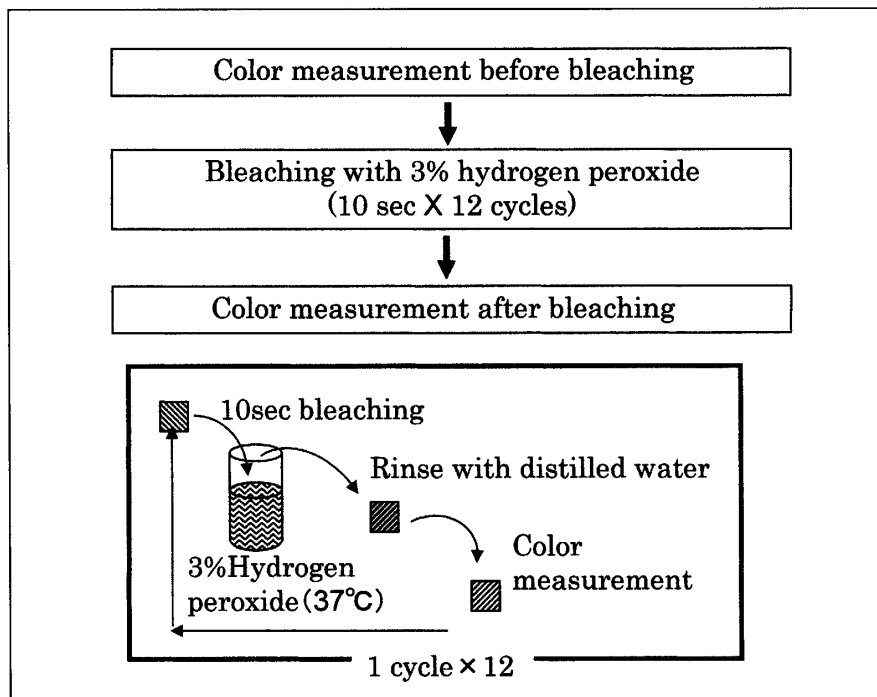


Fig. 3. Procedure of determination

(オリンパス社製)で、セミコンタクトタイプの分光光度計である。撮像部は本体とカメラヘッド部から構成されるヘッド分離型のマルチスペクトルカメラである。

はじめに漂白前の各種変色標本をマルチスペクトル画像として撮像した。撮像時には標準白色板を背景に分光反射率を測定した。撮像は標本とレンズの間にカバーガラスと蒸留水を介して両者を密着させた状態で行った (Fig. 2)。

各標本を3%過酸化水素水で漂白した後、再び撮像した。この工程を1標本12回行った (Fig. 3)。

記録されたマルチスペクトル画像から変色標本の中央部3 mm × 3 mmの範囲で色彩学的データを抽出し、その分光反射率を基に光源 D65、視野角度2°の条件で3刺激値 X, Y, Z および CIELAB 表色系の明度成分である L\*, 色味成分である a\*, b\* を算出した。

## 2) 視感色濃度の算出

作製した各変色標本の色調を単一の基準値により定量的に評価するため、Gall の式<sup>6,7)</sup> (式

1) を用いて視感色濃度 B 値を以下の条件で算出した。

光源 D65, 視野角度2°

$$B = \sqrt{Y \cdot (s \cdot a(\phi) - 10) + K}$$

$$S = 10 \sqrt{(x - x_0)_2 + (y - y_0)_2} \dots \dots \text{(式 1)}$$

Y: CIE 表色系における明度, s: 飽和度

a(φ): Hue に対する補正值

K: 標準色濃度に対する補正值

(x, y): x, y 色度図上の色度点

(x<sub>0</sub>, y<sub>0</sub>): x, y 色度図上の原点

## 結 果

1. 有機的な変色因子による標本について (Fig. 4, 5)

グルコースを用いたメイラード反応による変色標本に対する漂白効果は、ΔE 値で27.0の変化が認められた。漂白後の色調は L\*, a\* の増加, b\* の低下が認められた。その結果、視感色濃度 B 値は23.5低下した。全ての色調変化は漂白後10秒から30秒にかけて大きく、その後は小さくなった。

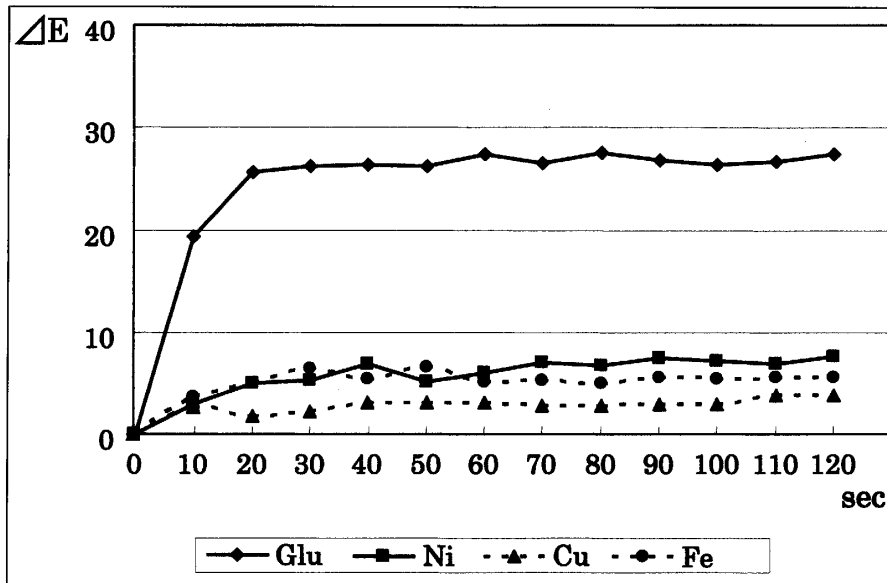
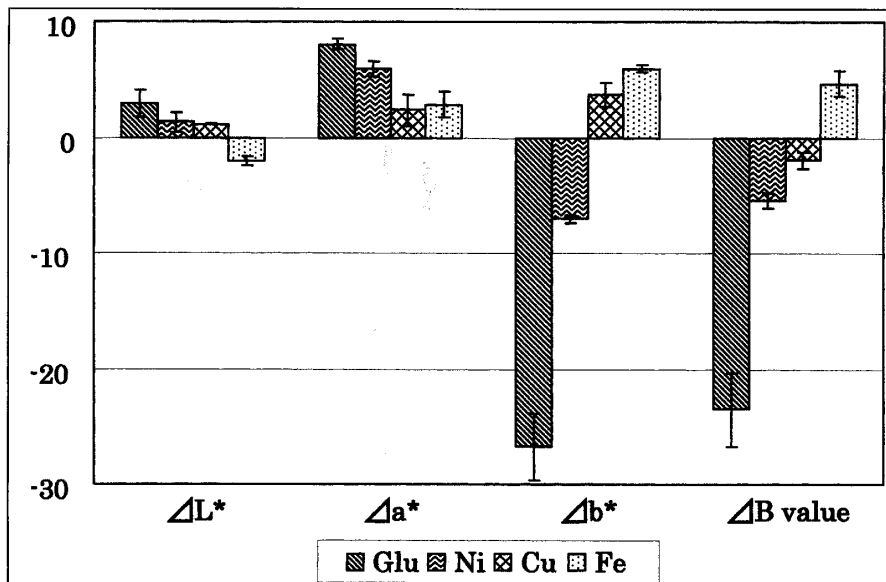
Fig. 4.  $\Delta E$  of organic chromogen and inorganic chromogen

Fig. 5. Maximum value and minimum value of change in color according to bleaching on organic and inorganic sample

2. 無機的な変色因子による標本について (Fig. 4, 5)

1) Ni による変色標本

Ni による変色標本に対する漂白効果は、 $\Delta E$  値で7.6の変化が認められた。L\* に変化は認められなかったが、a\* がやや増加、b\* が低下する傾向が認められた。視感色濃度 B 値は5.3低下した。

2) Cu による変色標本

Cu による変色標本に対する漂白効果は、 $\Delta E$  値で3.8の変化が認められた。L\* と a\* に変化はなく、b\* はわずかに増加した。視感色濃度 B 値に顕著な変化は認められなかった。

3) Fe による変色標本

Fe による変色標本に対する漂白効果は、 $\Delta E$  値で5.5の変化が認められた。L\* と a\* に顕著な変化は認められず、b\* は増加、視感色濃度 B 値は4.7増加した。

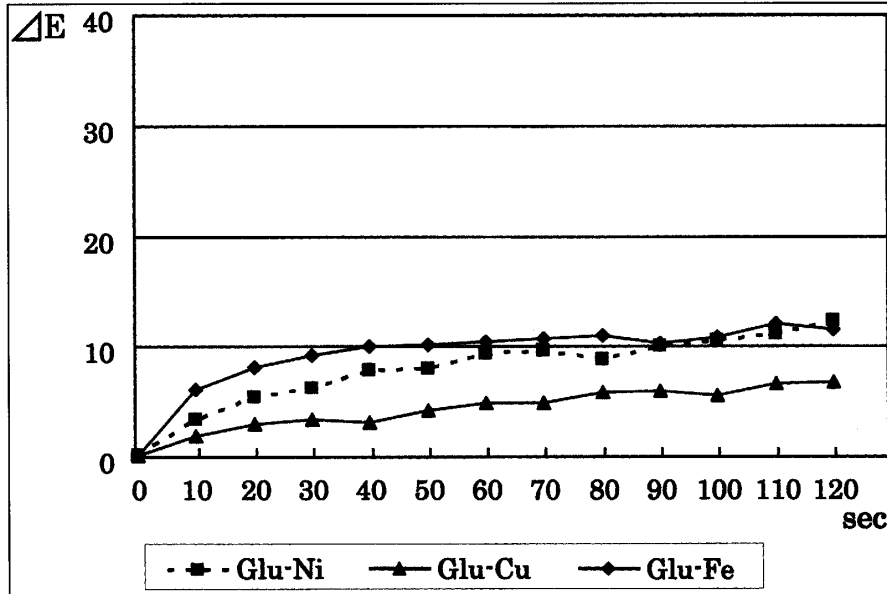


Fig. 6.  $\Delta E$  of organic chromogen mixed inorganic chromogen

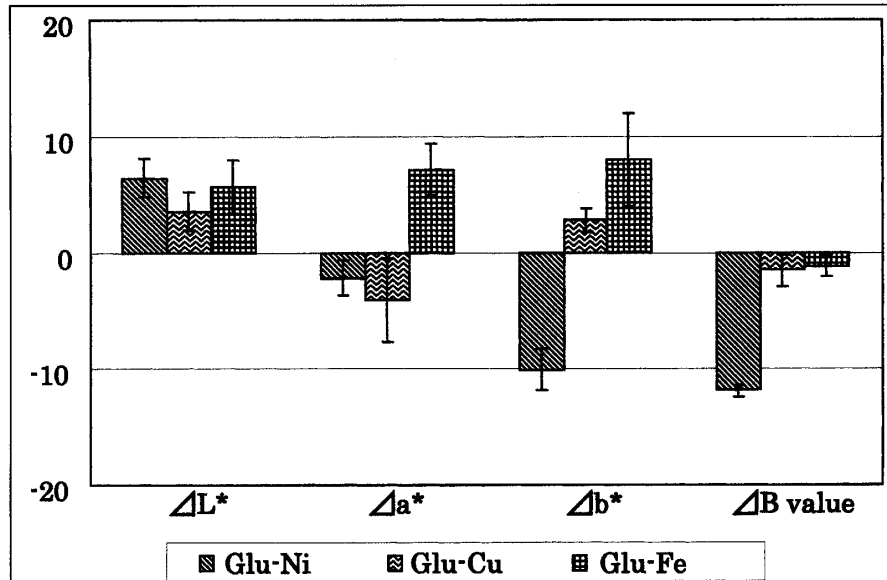


Fig. 7. Maximum value and minimum value of change in color according to bleaching on organic mixed inorganic sample

3. 有機的・無機的な変色因子による標本 (Fig. 6, 7)

1) グルコースおよび Ni による変色標本

グルコースおよび Ni による変色標本では  $\Delta E$  値で 12.2 の変化が認められた。  $L^*$  が増加,  $b^*$  は低下, 視感色濃度 B 値は 11.9 低下した。  $a^*$  に顕著な変化は認められなかった。

2) グルコースおよび Cu による変色標本

グルコースおよび Cu による変色標本では,

$\Delta E$  値で 6.7 の変化が認められた。  $L^*$  と  $b^*$  が増加し,  $a^*$  は低下したが, 標本間に差が認められた。 視感色濃度 B 値には顕著な変化が認められなかった。

3) グルコースおよび Fe による変色標本

グルコースおよび Fe による変色標本では  $\Delta E$  値で 11.4 の変化が認められた。  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  ともに増加したが, 視感色濃度 B 値に顕著な変化は認められなかった。

## 考 察

### 1. 実験について

本実験では象牙質を標本として選択した。漂白剤が歯のどの部位に作用しているのかは、マスキング説と浸透説の2つがある。マスキング説は過酸化水素水がエナメル質内部には浸透せず、表層部のみの有機質と水分含有量の変化により、表面の屈折率を変化させることで内部の色調を目立たなくする<sup>8)</sup>。浸透説はエナメル質内部に浸透し、内部の色調を変化させる。漂白剤の歯質への到達深度を調べた実験<sup>9)</sup>では、漂白剤がエナメル-象牙境に近い象牙質のみでなく、歯髄付近の象牙質の色調も変化させたとの報告があり、漂白剤がエナメル質を透過することを示している。また、漂白治療中に知覚過敏症状が現れるとの報告もあり<sup>10)</sup>、歯質の深部まで浸透していると考えられる。

本実験の結果では、10秒から30秒において色調の変化量が多かった。エナメル-象牙境付近の象牙質に漂白効果が現れるまで約1週間を要しているが<sup>9)</sup>、本実験では極めて短時間で変色標本が漂白されている。この時間差について、エナメル質を透過するのに時間がかかること、象牙質に達するまでに過酸化水素水の濃度が低下することが考えられる。

歯の変色因子には内因性と外因性がある<sup>11)</sup>。これらは更に有機的な変色因子 (Organic chromogen) と無機的な変色因子 (Inorganic chromogen) に分類される。本実験では有機的な変色因子としてメイラード反応を利用した。メイラード反応は、糖とアミノ酸・タンパク質間での非酵素的褐変反応である。ビールの黄褐色、果物の変色などがこの反応で、主に食品化学の分野で研究されてきた。近年医科学の分野で糖尿病患者のヘモグロビン異常、白内障などがメイラード反応であることが証明されている<sup>12,13)</sup>。

歯科の分野では、齲蝕歯質の褐色変化、加齢による歯質の黄色変化などが、この反応によるものと考えられている<sup>5,14)</sup>。

10%NaOH 溶液0.1mlを各チューブに加えたのは、pH値が上昇すると遊離型カルボニル基が多くなり、メイラード反応を促進することが可能となるためである<sup>12)</sup>。

無機的な変色因子として、象牙質に含有される微量金属元素があげられ、Cu, Zn, Ni, Fe, Mgの存在が確認されている<sup>15)</sup>。その量は、Cuが最も多く、ついでFe, Niである<sup>15)</sup>。

本実験で使用した金属溶液の濃度は生体内に含まれる微量金属に比べると極めて高い。これは象牙質にこれらの金属が含まれていた場合、漂白によってどのような色彩学的変化の傾向が認められるかを調べることを目的としたためである。また、単一の基準値を用いて定量的に評価するために、異なる色調をもつ各種変色標本を予備実験のデータに基づいて視感色濃度B値を揃えることが必要であった。

漂白剤として3%過酸化水素水を選択した理由は、臨床における漂白治療で最も多く用いられている10%過酸化尿素は口腔内で反応し、約3%の過酸化水素と約7%の過酸化尿素に分解して漂白効果を示すためである。

### 2. 結果について

変色の程度は、口腔内の天然歯を評価する際の色差の許容範囲は $\Delta E 3.6 \sim 3.8$ の範囲であるという報告から<sup>16,17)</sup>、本実験では色差3.6から明確に変化したと判断した。

有機的な変色因子による標本に対して $\Delta E$ の変化量が全ての標本の中で最も大きかった。 $L^*$ の変化量は小さく、 $b^*$ の低下が顕著であった。これは、黄色味の強い歯に対して漂白効果が認められ、明るさを改善する効果は低いことを示している。

視感色濃度B値は顕著な低下が認められ、変色の有機的な変色因子と考えられているメイラード反応に対して、3%過酸化水素水は効果があると考えられた。

Niによる標本では、視感色濃度B値と $b^*$ が減少し、3%過酸化水素水での漂白効果が認められた。Niイオンは淡緑色の色調を持ってお

り、3%過酸化水素水により黄色味が低下したと考えられる。

Feによる標本では、視感色濃度B値が上昇した。これは漂白により色が濃くなったことを示す。これまで、金属による歯の変色に対する漂白剤の効果は明確にされていないが、Feイオンの存在下においては逆の効果が現れることがわかった。この反応は過酸化水素により $Fe^{2+}$ が $Fe^{3+}$ に酸化され、褐色化したものと考えられる。

Cuによる標本では3%過酸化水素水により、 $b^*$ がわずかに増加していた。データを示さないが実験時間の延長によりさらに $b^*$ が増加することが認められた。

有機的な変色因子と無機的な変色因子を併せ持つ標本では、グルコースおよびNiによる標本で視感色濃度B値の変化はNi単体の標本とグルコースの標本の間位置していた。Cu, Feの標本においても同様であった。このことから、象牙質に含まれる無機的な変色因子の種類によっては漂白の効果が低下すると考える。

## 結 論

3%過酸化水素水による象牙質変色に対する漂白効果を色彩学的に検討した結果、次の結論を得た。

1. 歯質内に含まれる変色原因物質によって漂白効果には差が生じた。
2. 有機的な変色因子に比べて、無機的な変色因子による標本では漂白効果が小さかった。
3. 含有される物質の種類により漂白されずに色濃度が高くなることが認められた。

この稿を終えるにあたり、終始ご懇篤なるご指導とご校閲を賜りました石橋寛二教授に深甚なる謝意を表します。また、懇切なるご指導をいただきましたハーバード大学歯学部永井成美先生に厚くお礼申し上げます。最後に多くのご支援を頂きました岩手医科大学歯学部歯科補綴学第二講座の方々に心よりお礼申し上げます。

なお、本論文の要旨は第83回 IADR（平成17年3月、ボルティモア）および第16回日本歯科審美学会学術大会（平成17年10月、大阪）において発表した。

## 文 献

- 1) Haywood VB, Heymann HO.: Nightguard vital bleaching. *Quintessence International* 20 : 173-176, 1989.
- 2) Ishikawa-Nagai S., Terui T., Ishibashi K., Weber HP., Ferguson M.: Prediction of optical efficacy of vital tooth bleaching using regression analysis. *Color Research and Application* 29 : 390-394, 2004.
- 3) Nathoo S., Santana E 3 rd., Zhang YP., Lin N., Collins M., Klimpel K.: Comparative seven-day clinical evaluations of two tooth whitening products. *Compendium of Continuing Education in Dentistry* 22 : 599-606, 2001.
- 4) 大平千之：視感色濃度を基準とした天然歯の色体系の作成，日本補綴歯科学会雑誌，46 : 83-92, 2002.
- 5) Kleter GA., Damen JJM., Buijs MJ., Ten Cate JM.: The Maillard reaction in demineralized dentin in vitro. *Euro. J. Oral. Sci.* 105 : 278-284, 1997.
- 6) Gall L., Friedrichsen K.: Ermittlung von Fabtfekennwerten. *Defazet* 28 : 158-164, 1974.
- 7) 村田幸男：色彩ハンドブック，総合技術センター，東京，206-222ページ，1990.
- 8) 中島勇人，小河宏行，姜 熙準，高 永和，日野年澄，中村隆志：バイタルブリーチングの効果に関する基礎的研究，*歯科審美*，4 : 8-13, 1992.
- 9) Mccaslin AJ., Haywood VB., Potter BJ., Dickinson GL., Russel CM.: Assessing dentin color changes from Nightguard vital bleaching. *J. Am. Dent. Assoc.* 130 : 1485-1490, 1999.
- 10) Haywood VB., Robinson FG.: Vital tooth bleaching with Nightguard vital bleaching. *Current Opinion in Cosmetic Dentistry* 4 : 45-52, 1997.
- 11) Nathoo SA.: The chemistry and mechanisms of extrinsic and intrinsic discoloration. *J. Am. Dent. Assoc.* 128 : 6 S-10S, 1997.
- 12) 並木 満夫：Maillard 反応とグリケーション研究の新展開—Namiki Pathway を中心に—，*生化学*，75 : 37-42, 2003.
- 13) M.A.M. Van Boekel.: The role of glycation in aging and diabetes mellitus. *Molecular Biology Reports* 15 : 57-64, 1991.
- 14) Kleter GA., Damen JJM., Buijs MJ., Ten Cate JM.: Modification of amino acid residues in carious dentin matrix. *J. Dent. Res.* 77 : 438-495, 1998.
- 15) 遠藤忠治：象牙質に関する色彩学的研究—含有金属元素による影響について—，*岩医大歯誌*，27 :



- 230-236, 2003.
- 16) O' Brien WJ., Groh CL., Boenke KM.: A new small-color-difference equation for dental shades. *J. Dent. Res.* 69 : 1762-1764, 1990.
- 17) Johnston WM., Kao EC.: Assessment of appearance match by visual observation and clinical colorimetry. *J. Dent. Res.* 68 : 819-822, 1989.