



Title	金属イオン溶出抑制を目的とした矯正用ステンレスワイヤーへの化学修飾について〔論文内容及び審査の要旨〕
Author(s)	土屋, 聡
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(歯学)
Dissertation Number	甲第12593号
Issue Date	2017-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/65527
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Satoshi_Tsuchiya_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（歯学） 氏 名 土 屋 聡

主査	特任教授	飯 田	順 一 郎
審査担当者	副査	教授	吉 田 靖 弘
	副査	教授	山 口 泰 彦

学 位 論 文 題 名

金属イオン溶出抑制を目的とした矯正用ステンレスワイヤーへの化学修飾について

審査は、審査担当者全員の出席の下、はじめに申請者より提出論文の概要の説明が行われ、審査担当者が提出論文の内容および関連した学問分野について口頭により試問する形式で行われた。はじめに申請者から本論文の概要として以下の内容について論述された。

ステンレススチール（SUS）は、常態では不動態被膜による高い耐食性を有するが、口腔環境に置かれる場合においてはクロムイオンやニッケルイオンなどの不完全抗原（ハプテン）が溶出し、IV型アレルギー発症の原因になるとされている。矯正歯科用 SUS ワイヤーやブラケットなどは数か月から数年に亘って口腔内に保持されることから、ハプテンに起因するIV型アレルギーの発症リスクは高いものと考えられる。そこで、本研究においてはこのリスクを軽減するために、矯正歯科用 SUS ワイヤーにオクタデシル酸を化学修飾（SAM 形成）することでワイヤー表面の改質を試み、その金属イオン溶出の抑制効果を評価することを目的とした。試料としては、実際に臨床で用いている SUS ワイヤー、また同組成の SUS プレートを用い、ワイヤーの腐食試験、また SAM 形成した SUS プレート表面のぬれ性の試験、さらに形成された膜厚測定試験を行った。次に、各種浸漬液に対する金属イオンの溶出量を、ICP（プラズマ誘導発光分光分析機）を用いて測定した。まず、ワイヤー腐食試験を行い実際にどのように腐食が生じているのかを観察した。試験は、SUS ワイヤーを 0.1M、0.2M、0.5M 塩酸に 7 日間浸漬し、腐食の様子を走査型電子顕微鏡で観察した。0.1 M の塩酸に浸漬した試料では顕著な孔食は見られず、浸漬前の試料に類似した像が観察された。一方、0.2M の塩酸では孔食が確認された。0.5M 塩酸に浸漬した試料では、ワイヤー表面が繊維状に腐食されていた。すなわち濃度の増加に伴い、局所的な不動態被膜の破壊にとどまらず全腐食していることが推察された。次にぬれ性の試験、すなわち蒸留水の接触角試験を行った。アルキルホスホン酸の一種であるオクタデシルホスホン酸、パーフルオロオクチルホスホン酸、10-カルボキシデシ

ルホスホン酸で SAM 形成した SUS304 プレートおよび非修飾の SUS プレートに対し、蒸留水 10 μ l、垂直滴下の条件で接触角計を用いて蒸留水とプレート界面の接触角を測定した。その結果、コントロールでは 52° であった接触角が各々、65°、89°、27° へと変化し SAM の形成が示唆された。また、エリプソメーターで膜厚測定した結果、約 1.5 $\pm$ 0.2 nm の被膜の形成を認めた。更に金属イオン溶出試験では、ワイヤーにオクタデシルホスホン酸の SAM 形成を行うことで、金属アレルギーを惹起する可能性のあるクロムイオン、ニッケルイオン共に溶出量が有意に減少することが明らかとなり、ギ酸、塩酸など強い酸に浸漬した場合でも金属イオンの顕著な低下が見られた。このことから、SAM が強い有機酸や塩素イオンによる不動態皮膜の破壊を緩和したことが示唆された。今後はより口腔環境を想定した溶液の使用、成膜した SAM の機械的強度、生体為害性の確認など、臨床応用できうるかを念頭に検討していく予定である。

引き続き論文内容及び関連事項について、以下の項目を中心に質疑応答がなされた。

- (1) 金属アレルギーについて
- (2) 自己集積化被膜 (SAM) について
- (3) 溶解試験に塩酸を用いた理由について
- (4) SEM-EDS の結果について
- (5) 接触角測定試験について
- (6) 今後の研究の展開について

本研究は、矯正歯科治療などにおいて口腔内で多く用いられる SUS からの金属イオンの溶出をできるだけ抑制し、金属アレルギーの発症を防ぐことを目的とした研究であり、研究の目的は歯科臨床に直結する有意義な研究テーマである。申請者は SUS の表面に形成されている不動態被膜の表面に、金属の溶出を防ぐ金属酸化物の表面処理・改質剤として注目されているアルキルスルホン酸の一種であるオクタデシルスルホン酸の単層膜の自己集積化の現象 (SAM) を生じさせることに着眼した。そしてその現象を誘導すると、Ni、Cr など金属アレルギーの原因となる金属イオンの溶出が抑制できることを確認した。本研究の成果は今後の歯科臨床、とりわけ SUS を用いた装置を長期間口腔内に装着する矯正歯科治療において、金属アレルギーの発症を抑制することに重要な情報を提供しており、今後の歯科医学の発展に寄与する成果であると高く評価された。

申請者は上記の質問に対して、適切な説明によって回答し、本研究の内容を中心とした専門分野はもとより、関連分野について十分な理解と幅広い知識を有していることが確認された。本研究の内容は、歯科医学の発展に十分に貢献するものであり、審査担当者全員は、学位申請者が博士 (歯学) の学位を授与するに値するものと認めた。