

金属アレルギー患者に対する低侵襲の原因金属迅速分析器具の開発

宇尾 基弘 [北海道大学大学院歯学研究科／助教授]
横山 敦郎 [北海道大学大学院歯学研究科／教授]
田村 一央 [北海道大学大学院歯学研究科／学振特別研究員]
戸塚 靖則 [北海道大学大学院歯学研究科／教授]
北川 善政 [北海道大学大学院歯学研究科／教授]
亘理 文夫 [北海道大学大学院歯学研究科／教授]
赤坂 司 [北海道大学大学院歯学研究科／助手]
馬渕 亜希子 [北海道大学・北海道大学病院／医員]

背景・目的

金属アレルギーは金属製のアクセサリーや歯科・医療用材料から汗、唾液、体液などに金属イオンが溶出し、体内のタンパク質と結合してアレルゲンとなることにより発生する。歯科修復物の場合には、金属床や矯正線など可撤性のものであれば問題はないが、大部分の歯科修復物は合着・固定されており一時的な撤去は困難である。歯科用の回転切削器具で修復物の一部を削り、その小片を元素分析する方法もあるが、金属修復物の機能や形態を損なうだけでなく、切削時に飛散する粉末がアレルギー反応を悪化させる可能性もある。また多くの場合、口腔内の修復箇所は複数箇所あり、数例から十数例の試料を効率よく元素分析しなければならない。そこで金属修復物の機能・形態を損なうことなく、必要最小限の試料を採取し、多数の試料を短時間で簡便に分析する方法が求められている。

内容・方法

著者らは歯科材料研磨用の微粒シリコーンポイントを低速で回転させて対象となる金属修復物を僅かに擦過し、金属が付着した部位をX線分析顕微鏡と呼ばれる装置で蛍光X線分析を行って、成分元素を特定する方法を開発した。試料採取用器具として歯科材料研磨用のポイントを使用し、これらを電気エンジンを用いて低速で回転させて、各種歯科用合金を研磨し、ポイント上の対象金属付着部位をX線分析顕微鏡（堀場製作所:XGT-2000V）により蛍光X線分析を行った。同装置はX線を100μm程度に集光して特定部位の分析を行うことが可能であり、試料を大気中に置いたまま元素分析可能である。そのため分析に要する時間が短く、試料をセットして早ければ1～2分で蛍光X線スペクトルが得られる。本実験では一試料につき100～200秒の分析を行って、得られた蛍光X線スペクトルから合金成分の特定を行った。

結果・成果

最初に歯科用として一般的な研磨用ポイントの蛍光X線スペクトルを調査した。これらは実際の金属分析時のバックグラウンドとなるため、低い方が良く、また歯科用合金に一般に含まれ

る元素がないことが望ましい。最も優れているのはダイヤモンド砥粒を用いたポイント（商品名セラマスター：以後 Cera）であった。これはダイヤモンドは炭素からなるため、その蛍光X線は試料室内の大気で吸収され検出器に届かないためである。アルミニウムを主成分とするホワイトポイント（以後、White）もアルミニウムと僅かにシリコン、カルシウムが検出される程度で、バックグラウンドが低い。アルミニウムは金属元素としては最も軽元素の部類に属し、その蛍光X線は低エネルギーであるため試料室内の大気に吸収され検出器に到達しにくいため、バックグラウンドが低くなるためである。2種類のシリコーンポイント（以後、Type MとType P）は炭化珪素と酸化チタンを研磨剤として含むため、シリコンとチタンのピークがバックグラウンドとして出現する。但し、歯科用チタンを除いて主成分としてこれらの元素を含む歯科（生体）用合金はないため、いずれのポイントも合金成分の分析を阻害することはないと考えられた。

実際に各ポイントで金銀パラジウム合金を同一条件で採取した後の蛍光X線スペクトルを比較したところ、CeraとSi-Mでは合金に由来するパラジウム、銀、銅、金のピークが明瞭に観察される。Si-Pではこのピークがやや弱くなり、Whiteでは合金由来のピークが全く見られなかった。これはポイントの特性からWhiteでは研磨した合金との付着力が弱く、研削した金属粉末をポイント上に保持できないためであった。この結果から金属試料採取用にはCeraとSi-Mが有効であることが分かった。バックグラウンドが最も低いCeraは合金成分のピークを明瞭に示し、元素分析に最も優れていた。しかし、このポイントはダイヤモンド砥粒を用いるため高価（Si-Mの約5倍）であるため、汎用には適さない。Si-Mはややバックグラウンドが高いが、合金成分すべてのピークを明瞭に示し、バックグラウンドは成分の特定を阻害しない。そのため安価なSi-Mが汎用の分析には有効と考えられ、特に精密な分析にCeraを用いるのが適当と考えられた。

シリコーンポイントType-Mを用いて、貴金属合金3種（金パラジウム銀合金、18k金合金、白金加金）、及び非貴金属合金3種（ニッケルクロム合金、銀合金、アマルガム）を採取して蛍光X線スペクトルを測定し、それら合金中の濃度が2～3%以上の主要合金元素が明瞭に検出可能であり、これより各種歯科用合金の種類を同定するに十分であると考えられた。さらに実際に金属アレルギーが疑われる患者の口腔内の金属補綴物をシリコーンポイント（M-type）で採取・分析した。この例では10ヶ所の金属修復物を分析し、それらはアマルガム、金銀パラジウム合金、ニッケルクロム合金、2種類の非貴金属系銀合金に分類することができあり、本方法を臨床応用可能であることが判明した。

今後の展望

現在も引き続き北海道大学病院歯科診療センターに来院した金属アレルギーを疑われる患者の、口腔内の金属補綴物の分析を診療各科と共同で行っており、本研究の知見を元に更に精度の高い分析を行って金属アレルギーの治療に貢献することを目指している。