

ふりがな氏名	みやけ あきこ 三宅 晃子
学位の種類	博士（歯学）
学位記番号	甲 第 782 号
学位授与の日付	平成 28 年 3 月 11 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項に該当
学位論文題目	Adsorption of Saliva Related Protein on Denture Materials An X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Quartz Crystal Microbalance Study (義歯材料への唾液関連タンパク質の吸着 XPS と QCM に よる研究)
学位論文掲載誌	Advances in Materials Science and Engineering 第 2016 巻 平成 28 年
論文調査委員	主査 岡崎 定司 教授 副査 松本 尚之 教授 副査 今井 弘一 教授

論文内容要旨

現在臨床で使用されている義歯材料にはレジン系（PMMA:ポリメチルメタクリレート）と金属系（Au:金, Ti:チタン）が存在する。各種材料への唾液関連タンパク質の吸着を定量することは汚れのメカニズム等を解明するためには重要である。そこで今回は各種義歯材料を模倣したバイオセンサを作製し水晶発振子マイクロバランス（QCM）および X 線光電子分光分析装置（XPS）によって異なる唾液関連タンパク質の吸着挙動を明らかにした。本研究では、ナノグラム程度の物質が吸着すると物質の質量に比例して共振周波数が減少するという性質を微量天秤とした QCM システムを用いて行った。イニシウム社製 Au QCM センサ表面をピランハ溶液にて洗浄後、酢酸エチル溶液に溶解した PMMA（0.1g/ml）を用いてスピコート法で PMMA QCM センサを作製した。さらに、ターゲットとの距離は 50 mm, スパッタリングチャンバーは 7×10^4 , スパッタリングガスは Ar gas, スパッタ圧は 0.2 Pa, 放電電圧は 200 W の条件下でのスパッタ法にて Ti QCM センサを作製した。コーティング前後の薄膜表面の観察を走査型プローブ顕微鏡（SPM）、表面の元素解析を XPS、ぬれ性の分析を接触角測定にて行った。また唾液関連タンパク質であるウシ血清アルブミン（BSA）とウシ血清ムチン（BSM）の吸着挙動を QCM および XPS にて解析した。QCM の計測値は Sauerbrey の式にて数値変換を行った。なお計測は各 3 回ずつ、一元配置分散分析にて統計解析を行い、有意水準は 5%未満とした。SPM の結果から、QCM センサ表面には PMMA および Ti が均一に成膜されていることが明らかとなった。表面粗さについては材料間に差は認められなかった。XPS の結果では、Au センサでは Au に特有のピークである Au4f を、PMMA センサでは構成元素である炭素（C）に特有の C1s と酸素（O）に特有の O1s

のそれぞれのピークを, Ti センサでは Ti 特有の金属 Ti と酸化 Ti のそれぞれの Ti2p のピークを認めた. 接触角の結果では, 各種金属材料においては接触角に有意差は見られず, それと比較して PMMA QCM センサは接触角が有意に大きく, 疎水性であることが明らかとなった. 以上より, Au センサ上に PMMA と Ti が成膜されている事が明らかとなった. また, QCM の結果から, 両タンパク質の吸着量は PMMA QCM センサでは他のセンサと比較して統計学的に有意に高い値を示した. またタンパク質吸着後の XPS による分析で, 吸着前後に炭素 (C) と窒素 (N) の明らかなピークの変化を認めた. QCM の結果から示される通り, PMMA の吸着量が最多であった事は, 今回の接触角と XPS の結果から, 材料表面上の汚れの吸着には, 濡れ性と化学的組成が関与していると考えられる. 従って, 今回作製した PMMA 及び Ti QCM センサは義歯材料表面を模倣し, 義歯の汚れの吸着を定量する上で有用である事が明らかとなった.

論文審査結果要旨

今回は各種義歯材料を模倣したバイオセンサを作製し水晶発振子マイクロバランス (QCM) および X 線光電子分光分析装置 (XPS) によって異なる唾液関連タンパク質の吸着挙動を明らかにした. 本研究では, ナノグラム程度の物質が吸着すると物質の質量に比例して共振周波数が減少するという性質を微量天秤とした QCM システムを用いて行った. イニシウム社製 Au QCM センサ表面をピランハ溶液にて洗浄後, 酢酸エチル溶液に溶解した PMMA (0.1g/ml) を用いてスピンコート法で PMMA QCM センサを作製した. さらに, ターゲットとの距離は 50 mm, スパッタリングチャンバーは 7×10^4 , スパッタリングガスは Ar gas, スパッタ圧は 0.2 Pa, 放電電圧は 200 W の条件下でのスパッタ法にて Ti QCM センサを作製した. コーティング前後の薄膜表面の観察を走査型プローブ顕微鏡 (SPM), 表面の元素解析を XPS, ぬれ性の分析を接触角測定にて行った. また唾液関連タンパク質であるウシ血清アルブミン (BSA) とウシ血清ムチン (BSM) の吸着挙動を QCM および XPS にて解析した. QCM の計測値は Sauerbrey の式にて数値変換を行った. なお計測は各 3 回ずつ, 一元配置分散分析にて統計解析を行い, 有意水準は 5%未満とした. SPM の結果から, QCM センサ表面に PMMA および Ti が均一に成膜されていることが明らかとなった. XPS の結果では, 各種センサにおいて, 成膜している材料の構成元素に特有のピークをそれぞれに認めた. 接触角の結果では, 各種金属材料においては接触角に有意差は見られず, それと比較して PMMA QCM センサは接触角が有意に大きく, 疎水性であることが明らかとなった. また, QCM の結果から, 両タンパク質の吸着量は PMMA QCM センサでは他のセンサと比較して統計学的に有意に高い値を示した. またタンパク質吸着後の XPS による分析では, 吸着前後に炭素 (C) と窒素 (N) の明らかなピークの変化を認めた. QCM の結果から示される通り, PMMA の吸着量が最多であった事は, 今回の接触角と XPS の結果から, 材料表面上の汚れの吸着には, 濡れ性と化学的組成が関与していると考えられる.

以上のことより, 義歯表面を模倣した PMMA, Ti QCM センサは義歯の汚れの吸着を定量する上で有用であることを明らかにした点において, 本論文は博士 (歯学) の学位を授与するに値すると判定した.