

歯科治療と希土類元素

大阪歯科大学 化学教室
教授 新池 孜



はじめに

10月中旬、編集委員長の大野 榮先生から突然お電話をいただき、同窓会報の原稿を頼まれました。以前から、親しくさせていただいておりましたので、お断りするの失礼かと思ひ、簡単にお引き受けいたしました。のちに、参考にしてくださいと、何号かを、お届けいただき、中を拝見いたしました。皆様、すばらしい内容の「学術」論文ばかりで、今では、お引き受けしたことを後悔しておりますが、私は歯科の専門家ではないので、前号までの執筆者に太刀打ちできると思うのは思い上がりであると開き直って、努めを果たすことにいたしました。大野先生も、私が3月で定年退職になるということで、最後の花を持たせてやろうという心遣いで、臨床にはあまり役立つとは期待されずに、執筆を依頼されたのではないかと気楽に考えることにいたしました。

本文に入る前に、私の履歴を簡単に紹介させていただきます。

本学の創立は、誰でもご存知の通り、1911年のことでもあります。私の誕生は1941年で、ちょうど本学の創立30周年にあたります。大阪大学工学部の修士課程を終了後、3年間化学会社に勤務し、その後、1971年に本学の化学教室助手として採用されました。創立60周年のことでもあります。したがって、私の年齢に30を加えますと本学の歴史がわかり、30を引きますと、私の勤務年数がわかります。

私の研究テーマは、学生時代から今日まで、一貫して「希土類元素」に関係するものであります。したがって、本稿も、希土類元素の解説および、それが歯科治療にどのようにかかわっているかを、紹介することでお役目を果たしたいと思ひます。

1. 私の研究歴

「希土類元素 (Rare Earth Elements)」という言葉、私自身学部3年生のとき、はじめて目にいたしました。今から45年前のことです。学部4年生になりますと、希望する講座に配属されて、卒業研究を行います。私自身希望する講座ではありませんでしたが、諸般の事情により、希土類元素を研究テーマとすることになりました。それ以来、会社勤めをしていた3年間を除き、希土類元素を、相手に研究を続けてまいりました。

学位論文のテーマは、「Studies on the Rare-Earth Vanadium Mixed Oxides」というものであります。希土類元素と種々の原子価を持つバナジウムの複合酸化物を合成し、それらの電気的、磁氣的、熱的などの物性を測定し、新しい機能性材料を開発しようとするものであります。バナジウムの原子価を調節するために、カルシウム、バリウムなどのアルカリ土類元素も加えました。新しい機能性材料を見つけることはできませんでしたが、10種類ほどの結晶のX線データが、新規物質としてASTMカードに採用されました。この研究で、1978年に博士(工学)の学位を授与されました。

その後、歯根材料の開発研究に移りましたが、やはり、希土類元素をベースにした研究を続けました。

1986年のことでもあります。突如として、希土類元素の世界に超伝導フィーバーが起こりました。超伝導は、1911年 オネスにより、4Kという低温状態の水銀で見いだされました。電気抵抗無く、電線を電気が流れる現象であります。しかしながら、超伝導をあらゆる温度(臨界温度)を高めるための努力が長年にわたって行われましたが、成果が現れず、液体ヘリウムで冷却して初めて超伝

導を示す状態が続きました。ところが、1986年スイスのベドノルツおよびミュラーにより30Kで超伝導をあらわす物質が合成され、さらに翌年アメリカのチューにより90Kという高温（液体窒素温度より高温）に臨界温度を持つ物質が発見され、翌年3人がノーベル物理学賞を受賞しました。

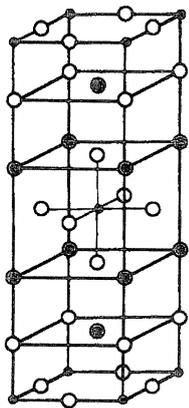


図1

超伝導体の結晶構造

- ：酸素
- ：希土類、アルカリ土類
- ：銅

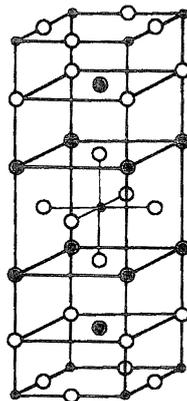


図2

K₂NiF₄型結晶の構造

- ：酸素
- ：希土類、アルカリ土類
- ：バナジウム

彼らが発見した物質の結晶構造を図1に示しました。ベドノルツらはこの図の希土類元素のところがランタン、チューのものは、イットリウムに

なっております。私の合成した物質の結晶構造を図2に示しました。図1と図2の違いは、私の合成したもののバナジウムのところが、ノーベル賞受賞のものは銅に変わっているだけです。私が研究テーマを選ぶとき、希土類元素の相手元素は、遷移元素であれば何でも良かったわけです。ドウ（銅）デモ良かったわけです。たまたま、私はバナジウムを選んだため、ノーベル賞を逃しましたが、銅を選んでおれば、1970年代にノーベル賞を受賞していたこととなります。私が小学生時代、湯川博士が日本人として始めてノーベル賞を受賞されたとき、すごいことだと憧れの気持ちを持っておりました。しかし、今回のことで、残念だったという気持ちではなく、ノーベル賞というものが運にも左右される要素もあり、身近に感じるようになりました。昨年、日本人が4人ノーベル賞を受賞しましたが、まだまだ、予備軍が控えており、今後も10月になると、この話題が新聞紙上をにぎわすのではないかと思います。

2. 希土類元素

2.1 希土類元素とは

1787年—ストックホルム近郊の寒村イッテルビー島の採石場で未知の黒い鉱石が発見された年で、これが希土類元素研究の歴史の元年であります。後にガドリニ石と命名されたこの鉱石から、ガドリニにより新しい金属元素イットリウムが発

族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
7	Fr	Ra	Ac															

はみ出し者かそれとも
突出した傑物か

図3 周期律表

(足立吟也監修、足立研究室編著、希土類物語、産業図書(1990)p.3)

見されました (1794年)。それ以後、1947年の核分裂生成物中からのプロメチウムの発見に至るまでの1世紀半にわたる希土類元素の発見の歴史は、多くの混乱と困惑の歴史でもありました。

図3に、元素周期律表を示しました。一般の周期律表では、ランタンからルテチウムまでは、欄外に置かれていますが、この図ではランタンのところから突き出ています。すなわち、セリウムからルテチウムまでの14元素がすべてランタンと同じ周期、同じ族に入っております。これは、これらの元素の化学的性質が、よく似ているということを表しております。ランタンからルテチウムまでの15元素に、イットリウムおよびスカンジウムを加えた17元素を希土類元素あるいは英語名そのままにレア・アースと呼んでおります。

表1 希土類元素の性質

原子番号	元素名	元素記号	原子量	外側電子配置 (3価イオン)	イオン半径 (nm)	クラーク数 (%)
21	スカンジウム	Sc	44.96	3s ² 3p ⁶	0.0885	5 × 10 ⁻⁴ (50)
39	イットリウム	Y	88.91	4s ² 4p ⁶	0.1040	3 × 10 ⁻³ (32)
57	ランタン	La	138.91	5s ² 5p ⁶	0.1172	1.8 × 10 ⁻³ (35)
58	セリウム	Ce	140.12	4f ¹ 5s ² 5p ⁶	0.115	4.5 × 10 ⁻³ (28)
59	プラセオジム	Pr	140.91	4f ² 5s ² 5p ⁶	0.113	5 × 10 ⁻⁴ (48)
60	ネオジム	Nd	144.24	4f ³ 5s ² 5p ⁶	0.1123	2.2 × 10 ⁻⁵ (33)
61	プロメチウム	Pm	[145]	4f ⁴ 5s ² 5p ⁶	0.111	
62	サマリウム	Sm	150.35	4f ⁵ 5s ² 5p ⁶	0.1098	6 × 10 ⁻⁴ (44)
63	ユーロピウム	Eu	151.90	4f ⁶ 5s ² 5p ⁶	0.1087	1 × 10 ⁻⁴ (58)
64	ガドリニウム	Gd	157.25	4f ⁷ 5s ² 5p ⁶	0.1078	6 × 10 ⁻⁴ (45)
65	テルビウム	Tb	158.92	4f ⁸ 5s ² 5p ⁶	0.1063	8 × 10 ⁻⁵ (59)
66	ジスプロシウム	Dy	162.50	4f ⁹ 5s ² 5p ⁶	0.1052	4 × 10 ⁻⁴ (52)
67	ホルミウム	Ho	164.93	4f ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	0.1041	1 × 10 ⁻⁴ (57)
68	エルビウム	Er	167.26	4f ¹¹ 5s ² 5p ⁶	0.1033	2 × 10 ⁻⁴ (56)
69	ツリウム	Tm	168.93	4f ¹² 5s ² 5p ⁶	0.1020	2 × 10 ⁻⁵ (66)
70	イッテルビウム	Yb	173.04	4f ¹³ 5s ² 5p ⁶	0.1008	2.5 × 10 ⁻⁴ (55)
71	ルテチウム	Lu	174.97	4f ¹⁴ 5s ² 5p ⁶	0.1001	7 × 10 ⁻⁵ (60)

希土類元素の原子量、イオン半径およびクラーク数¹⁾を表1に示しました。希土類元素は、ランタンからユーロピウムまでを軽希土、ガドリニウムからルテチウムにイットリウムを加えた一群の元素を重希土と呼んでいます。イットリウムが重希土に分類されておりますのは、表1からわかりますように、イットリウムのイオン半径がホルミウムと類似しており、重希土類とともに産出するからであります。また、サマリウムからジスプロシウムまでを中希土と呼ぶこともあります。

希土類元素の命名の由来を表2に示しました。最初、希土類元素の鉱石が発見された、ストック

ホルムの近郊の小さな島であるイッテルビー島(ゆっくり歩いて、1時間ほどで一周できます。)が、イットリウム、テルビウム、エルビウム、イッテルビウムと4個の元素名に名をとどめております。

表2 希土類元素の命名の由来

(N. E. Topp著、塩川二郎・足立吟也訳、希土類元素の化学、化学同人(1974)p.3)

元素名	発見年	発見者名	命名の由来 ^{a)}
スカンジウム	1879	L.F. Nilson	Scandinavia(Nilsonの故国名)にちなむ
イットリウム	1794	J. Gadolin	地名 Ytterby にちなむ
ランタン	1839	K.G. Mosander	(セリウム)“かくれている”の意
セリウム	1803	J.J. Berzelius M.H. Klaproth	1801年に発見された小惑星 Ceres を記念して命名
プラセオジム	1885	A. von Welsbach	“緑色のジジム”の意 ^{b)}
ネオジム	1885	A. von Welsbach	“新しいジジム”の意
プロメチウム	1947	J.A. Marinsky L.E. Glendenin C.E. Coryell	ギリシア神話の神 Prometheus にちなんで命名
サマリウム	1879	L. de Boisbaudran	鉱石名 Samarskite にちなむ
ユーロピウム	1901	E.A. Demarçay	Europe にちなんで命名されたものと悪われる
ガドリニウム	1880	J.C.G. de Marignac	J. Gadolin を記念して命名
テルビウム	1843	K.G. Mosander	地名 Ytterby にちなむ
ジスプロシウム	1886	L. de Boisbaudran	(ホルミウムから)“得がたい”の意
ホルミウム	1879	P.T. Cleve	スウェーデンの首都 Stockholm にちなむ
エルビウム	1843	K.G. Mosander	地名 Ytterby にちなむ
ツリウム	1879	P.T. Cleve	Scandinavia の古名 Thule にちなむ
イッテルビウム	1878	E.C.G. de Marignac	地名 Ytterby にちなむ
ルテチウム	1905	G. Urbain A. von Welsbach ^{c)}	Paris の古名 Lutetia にちなむ

a) 由来の欄中の “ ” を付した語はギリシア語名の訳語。

b) ジジム: (ランタンと) “双子” の意。これからネオジムとプラセオジムが分離された。

c) Welsbach はこれに星座 Cassiopeia にちなんでカシオペイウム(Cassiopeium, Cp)と命名した。ドイツでは今でもルテチウムのほかにカシオペイウムとも呼んでいる。

希土類元素の特徴は、(1) 3価イオンの外側電子配置が表1に示しましたように、すべてs²p⁶になっていること、(2) イオン半径が、Y³⁺、La³⁺~Lu³⁺では0.12nm~0.10nmで極めて近い値を有していること、および(3) Ce~Ybについては内部軌道である4f軌道の電子が不完全に充填されていることであります。

電子配置が同じで、しかもイオン半径がよく似ていることから、これら希土類イオンは化学的性質がよく似ております。このイオン半径は、歯になくはならない元素でありますカルシウムイオンのイオン半径(0.125nm)とも近似していますので、希土類イオンの化学的性質はカルシウムイオンの性質ともよく似ており、歯科治療にこの特性が利用されております。

希土類イオンの化学的性質はよく似ておりますが、4f軌道に電子が不完全に充填されており、しかも元素によって電子数が異なっておりますので、イオンの色、磁性など物理的性質は各イオン

に特有なものを有しており、その性質がレーザー素子などの光学材料や永久磁石に応用されております。

イットリウム発見以来200年余り経過しましたが、その間、ガスマントル、ライター石、ガラスの研磨剤などに細々と利用されておりました。“希”という字がついているように、以前は存在量が極めて希少であると考えられておりました。さらに、前に示しましたように、17元素の化学的性質がよく似ており、相互分離が困難でありました関係から、新しい用途の開発が遅れておりました。しかしながら、第2次世界大戦末期、希土類鉱石中に存在するウラン、トリウムを分離使用する必要性が生じ、希土類鉱石処理技術が進歩し、現在では高純度の希土類酸化物および金属の大量生産が可能となり、用途開発が進展し、1960年代にはカラーテレビの赤色蛍光体にユウロピウムが用いられるようになったのをかわきりに、超強力磁石にサマリウム、ネオジムが、レーザー素子にネオジム、エルビウムが使われるようになり、用途は急速に拡大しております。

^{※1} 気圏、水圏および地下16kmまでの岩石圏の表層部中における元素の平均存在量の重量百分率

2.2 希土類元素の資源

希土類元素といわれることから、存在量が非常に少ないと考えられがちですが、クラーク数からわかりますように、この地球上での存在量は、セリウム、イットリウムなどのように上位に位置するものもあります。地殻中での存在量は、セリウムはコバルト、亜鉛、鉛などと同程度存在し、一番少ないトリウムでも金、白金よりはるか

に多量に存在しております。

希土類元素は、ほとんどの岩石に含有されておりますが、工業的に重要と思われるのは、バストネサイト【(Ce,La)(CO₃)F】、モナザイト【(Ce,La,Th)PO₄】、ゼノタイム【(Y,Ce,Er)PO₄】、アパタイト【(Ce,Ca)₅(PO₄)₃F】、アラナイト【(Ce,Fe,Ca,Al)Si₃O₁₂】およびイオン吸着型鉱(化学式は不明であります、モナザイトとゼノタイムの混合したものと伝えられている)であります。以上の鉱石のうち、バストネサイト、モナザイト、ゼノタイム、イオン吸着型鉱の組成を表3に示しました。バストネサイトおよびモナザイトはランタン、セリウムなど軽希土類元素を主体とする鉱石であり、ゼノタイムはイットリウム、ジスプロシウムなど重希土類元素に富む鉱石であります。

イオン吸着型鉱の特徴は、セリウムの含量が少なく、ユウロピウムを多量に含み、さらに他の鉱石と異なり、軽希土、重希土と含有量に片寄りが無いことあります。

希土類元素の主な鉱床を図4に示しましたが、この図でわかりますように、鉱床は全世界的に分布しております。しかし、わが国の場合は、工業的に利用できる資源は皆無といってよい状態で、すべて輸入に頼っております。これらの資源の酸化物換算埋蔵量および酸化イットリウムの資源を表4に示しました。この表からわかりますように、中国が希土類の鉱石の埋蔵量は最大であります。

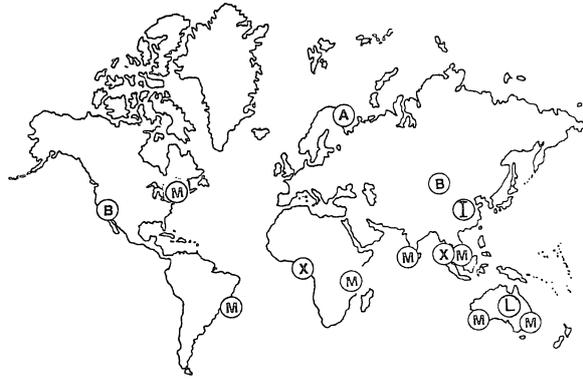
しかし、中国で希土類の資源が発見されたのは(埋蔵量が公表されたのは)、1970年代のことあります。表5は、種々の金属について、確認された埋蔵量を毎年の生産量で割って求めた可採年数

表3 鉱石中の希土類元素組成例(%,酸化物換算)
(足立吟也・新池 孜著、希土類元素の資源、化学工業39、18(1988)化学工業社)

鉱石名	バストネサイト		モナザイト	ゼノタイム	イオン吸着型鉱
	カリフォルニア	中国包頭*	オーストラリア	マレーシア	中国江西省
全希土	73	60以上	61	54	60
La ₂ O ₃	32	23.0	24	0.5	30
CeO ₂	49	50.1	46	5.0	7.2
Pr ₆ O ₁₁	4.4	6.2	5.0	0.7	7.1
Nd ₂ O ₃	13.4	19.5	17.4	0.7	30
Sm ₂ O ₃	0.5	1.2	2.5	1.9	6.3
Eu ₂ O ₃	0.1	0.2	0.05	0.2	0.5
Gd ₂ O ₃	0.5	0.5	1.5	4.0	4.2
Tb ₂ O ₃				1.0	0.5
Dy ₂ O ₃				8.7	1.8
Ho ₂ O ₃				2.1	0.3
Er ₂ O ₃	0.4	0.2	1.2	2.1	0.9
Tm ₂ O ₃				0.9	0.1
Yb ₂ O ₃				6.2	0.6
Lu ₂ O ₃				0.4	0.1
Y ₂ O ₃	0.1	0.3	2.4	61	10

*バストネサイトが多くその他ゼノタイムも含んでいる

を示したものであります。たいていの金属が計算上では、2桁の年数か、多くても100年余りで枯渇することになります。希土類元素に関しましては、1000年以上の寿命があります。ここに示しました金属は、新しい鉱床の開発の努力が行われると思いますし、資源が少なくなれば回収、再



(B)：バストネサイト、(M)：モナザイト、(X)：ゼノタイム、(A)：アバタイト、(I)：イオン吸着型、(L)：アラナイト

図4 主要な希土類鉱床

(足立吟也・新池 孜著、希土類元素の資源、化学工業39、19 (1988) 化学工業社)

表4 希土類鉱石の埋蔵量とイットリウムの資源量 (酸化物換算、1000トン)

(足立吟也・新池 孜著、希土類元素の資源、化学工業39、19 (1988) 化学工業社)

	埋蔵鉱石量	Y ₂ O ₃ 資源量
アメリカ	6,500	130
オーストラリア	380	7.6
ブラジル	73	1.5
カナダ	200	4
インド	1,900	38
マレーシア	35	21
タイ	1	0.6
中国	36,000	720
その他	2,200	44
合計	47,000	967

(Mineral Commodity Summaries 1987年版)

表5 希土類はあと何年採掘できるか

(足立吟也監修、足立研究室編著、希土類物語、産業図書 (1990) p.10)

元素名	あと何年採掘できるか	
ビスマス Bi	20年	いるもの レア・メタルと呼ばれて
バリウム Ba	30年	
タンタル Ta	30年	
モリブデン Mo	60年	
ニッケル Ni	80年	
クロム Cr	130年	
リチウム Li	230年	
希土類元素	1200年	
亜鉛 Zn	30年	いるもの コモン・メタルと呼ばれて
銅 Cu	40年	
鉄 Fe	100年	

利用のいわゆるリサイクルが行われますので、この表のような単純なものではないと思いますが、希土類元素につきましては、長寿命であることは、疑う余地がありません。

3. 希土類元素の歯科治療以外への応用

希土類元素が私たちの日常生活にどのようにかかわっているかを概観してみたいと思います。表6に、少し古いですが希土類の国別消費量と用途別比率を示しました。欧米では、触媒への用途が最大を示しておりますが、中国では冶金への用途が半分以上を占めております。それにたいして、わが国では、他国とは異なり、カラーテレビのブラウン管製造を中心とするガラス、セラミックが多く、磁性材料への応用（この表ではその他に分類されております。）がこれに続いております。触媒への用途には、石油精製および自動車の排気ガス浄化用に用いられるものであり、冶金への用

表6 希土類の1989年国別消費量と用途別比率

(足立吟也監修、足立研究室編著、希土類物語、産業図書 (1990) p.17)

	希土類消費量 酸化物換算(t)	冶金	ガラス、セラミックス	触媒	その他
アメリカ	10000 (28%)	22%	18%	53%	7% (100)
ヨーロッパ	7000 (20%)	22%	13%	51%	14% (100)
日本	5700 (16%)	6%	54%	7%	33% (100)
中国	5700 (16%)	57%	6%	27%	10% (100)
ソ連	3200 (9%)	22%	31%	43%	4% (100)
その他	3900 (11%)				
合計	35500 (100%)				

消費比率は欧米はほぼ同一だが、カラーTVが強い日本は「ガラス用」が突出。また、磁気記録など高機能材を含む「その他」が多いのが目立っている。

途は、ステンレス鋼などの製造に用いられるもので、特に耐酸化性の向上が計られております。

前にも述べましたように、希土類元素は化学的に性質がよく似ている関係上、相互分離が困難でありました。触媒への応用、冶金への応用あるいはガラス、セラミックへの応用に関しましては、それほど高純度を必要としませんでした。希土類鉱石中には、ウラン、トリウムが含まれております。それらを分離使用する必要性から、希土類鉱石処理技術が進歩し、EDTAを用いるイオン交換法、有機リン酸を用いる溶媒抽出法により、希土類元素の相互分離技術が発達し、高純度の酸化物や金属が容易に入手できるようになったことに加え、1963年にカラーテレビの赤色蛍光体として、Eu³⁺が用いられるようになったことを契機に、SmCo₅、Nd₂Fe₁₄Bなどの希土類磁石の発明と、希土類元素でなければ達成できないような機能的

材料の開発が行われました。このような特徴を生かして、すでに実用化されたか、あるいは開発途上にある機能性材料の主なものを表7に示しました。

4. 希土類元素の歯科治療への応用

4.1 予防歯科領域への応用

(1) ウ蝕予防¹⁾

歯のエナメル質の無機成分は、ヒドロキシアパタイト $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ であります。また、ウ蝕を化学の言葉で説明しますと、口中に産生した酸によって、アパタイトの結晶が溶解される現象と捉えることができます。したがって、ウ蝕を予防するためには、アパタイトの溶解度積の値を小さくし、酸に溶けにくいものにすればよいわけであり、そのために、現在とられている方法が、

フッ化物処理であります。溶解度積の値を小さくするイオンは、フッ素だけではありません。希土類元素を含む鉱石の大半が、リン酸塩であることからわかりますように、リン酸希土の溶解度積は、リン酸カルシウムより小さな値であります。しかも、希土類イオンのイオン半径が、カルシウムイオンと近似している関係上、アパタイトのカルシウムイオンと希土類イオンは容易に置き換わることができます。図5は、硝酸ランタン水溶液に歯牙を浸漬後、pH4.0の酢酸緩衝液に浸し、液中に溶け出すカルシウムイオンの量を定量したものであります。図中にコントロールと示しましたのは、硝酸ランタン溶液に浸漬しなかったものであります。図からわかりますように、硝酸ランタン溶液で処理したものは液中に溶け出すカルシウムイオンの量が少なく、溶解度が小さくなっております。

表7 希土類元素を含むおもな機能性材料

(足立吟也・新池 孜著、希土類はなぜおもしろいか、ニューセラミックス3、37(1990) オプトロニクス社)

4f電子との関係	含まれている希土類元素の役割	機能	具体例	素子, デバイス	
4f電子の性質を利用する材料	4f電子スピンの配列	磁気光学特性	ガーネット [(Y, Sm, Lu, Ca) ₃ (Fe, Ge) ₅ O ₁₂] アモルファス合金 [GdCo, GdFe]	磁気バブルメモリー 光アイソレーター 光磁気記録材料	
		磁気異方性	希土類金属間化合物 (SmCo ₅), (Nd ₂ Fe ₁₄ B)	永久磁石	
		エントロピー制御	ガーネット (Dy ₃ Al ₅ O ₁₂ , GGGなど)	磁気冷凍	
		超電導と磁気配列の共存	シェレル化合物 (Dy _{1.2} Mo ₆ S ₈ など)	高臨界磁場超電導体	
	4f軌道内の電子遷移 一部4f-5d遷移を含む	蛍光体付活	4f-4f	Eu ³⁺ [Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ , Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ など] Tb ³⁺ [LaPO ₄ :Tb ³⁺ , Ce ³⁺ など]	赤色蛍光体 緑色蛍光体
			4f-5d	Eu ²⁺ [BaMg ₂ Al ₁₆ O ₂₇ :Eu ²⁺ など] Ce ³⁺ [YAlO ₃ :Ce ³⁺ など]	青色蛍光体 短残光蛍光体
		レーザー発光中心	4f-4f	Nd ³⁺ [YAG:Nd ³⁺ , Ndガラスなど] Er ³⁺ [YAG:Er ³⁺ , Ga-As:Er ³⁺] Er ³⁺ ファイバーレーザー	赤外線レーザー 光増巾器
直接4f電子には関係せずイオン半径や電荷。 化学的性質などの都合のよい部分を利用する材料	付活イオンとのイオン半径の近似	母結晶	YAG (Y ₃ Al ₅ O ₁₂), Y ₂ O ₃ S LaOBr, Y ₂ O ₃ , YLiF ₄ など	蛍光体ホスト レーザーホスト	
		基板	GGG (Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂)	バブルメモリー基板	
	3価が安定 格子欠陥導入 イオン半径や化学的性質があまりかわらず電荷のみ異なることを利用	化合物固溶体のイオン伝導	La ₂ S ₃ -CaS ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ (安定化ジルコニア)	硫黄センサー 酸素センサー	
		化合物固溶体の電子伝導	La _{1-x} CaxCrO ₃	発熱体	
		触媒作用	ペロブスカイト [La _{1-x} SrxCoO ₃]	NO _x 酸化触媒	
	高反応性	脱硫脱酸	La-Fe, Y-Al	金属改質	
	焼結性向上 誘電特性向上	焼結助剤 誘電誘電性	Si ₃ N ₄ -Y ₂ O ₃ , ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ PLZT [(Pb, La)(Zr, Ti)O ₃] La ₂ Ti ₂ O ₇	高強度セラミックス 光変調セラミックス 透光性セラミックス	
	高配位数	高屈折率, 低分散	La ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -ZnO	光学ガラス	
	ガラス形成	低損失光ファイバー	GdF ₃ -BaF ₂ -ZrF ₄	光ファイバー	
	構造特異性	水素との親和	水素吸蔵能	LaNi ₅	水素吸蔵合金
		仕事関数	電子放射	LaB ₆	電子ビーム陰極材料
核物性を利用する材料	核の中性子吸収断面積がきわめて大	超電導, 電波吸収 強磁性共鳴幅が小	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} , (La _{1-x} Srx) ₂ CuO ₄ YIG (Y ₃ Fe ₅ O ₁₂)	酸化物超電導体 マイクロ波吸収体 光アイソレーター	
		中性子吸収	Eu ₂ O ₃ , Eu, EuB ₆ , Gd, Gd ₂ O ₃	原子炉材 しゃへい	

すなわち、ランタンイオンを導入することにより、ウ蝕予防効果が現れることを示しております。希土類イオンのウ蝕予防効果発現の原因は、歯質の耐酸性向上だけでなく、希土類イオンが、口中で酸を産生する細菌が歯の表面に付着するのを抑制するためであるという報告もあります。²⁾

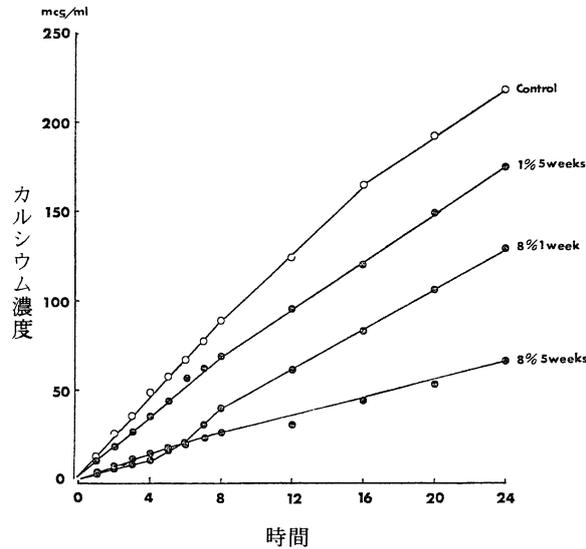


図5 酢酸緩衝液中に解け出したカルシウムイオン量¹⁾

(2) フッ素保持力の向上³⁾

皆様方ご存知のごとく、ウ蝕予防のためにフッ素イオン導入が臨床的に応用されておりますが、フッ素イオンによるウ蝕予防効果発現の原因は、ヒドロキシアパタイトよりフロロアパタイトのほうが、酸に対する溶解度積が小さいためであると説明されております。フッ素を導入する方法としては、フッ化物歯面塗布法、フッ素洗口法およびフッ素含有歯磨剤の利用などがありますが、いずれの方法でもいったん取り込まれたフッ素イオンが、時間がたつにつれて徐々に溶出してしまうという欠点があります。そこで、フッ素イオンの溶出を抑制する手段として、希土類イオン塗布が検討されました。図6は、合成ヒドロキシアパタイトを1%NaF溶液に10分間浸漬後、pH5.2に調整した希土類元素の硝酸塩溶液に浸した後、蒸留水中に1週間浸漬した試料中に残留しているフッ素イオンを定量したものであります。図中コントロールと示してあるものは、希土類元素の硝酸塩溶液に浸さなかったものであります。図からわかりますように、希土類イオンで処理を行いますと、フッ素イオンの残留量が多くなっております。希土類イオンが、フッ素イオン溶出抑制効果を有する

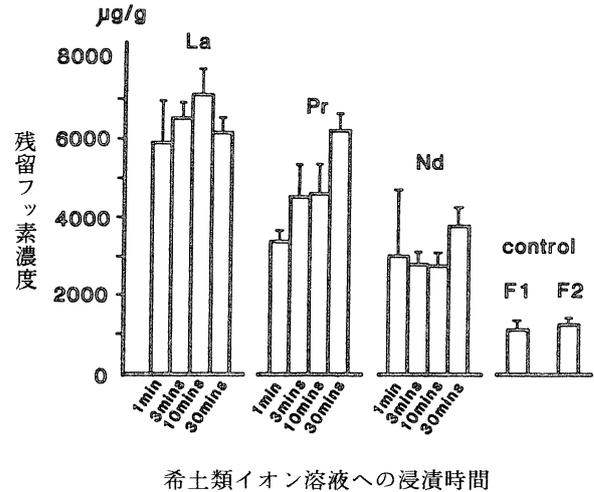


図6 合成ヒドロキシアパタイト中への残留フッ素濃度³⁾

理由は、希土類イオンとフッ化物イオンとの結合力が強いこと、および希土類イオンのフッ化物の溶解度積が小さく、酸に溶けにくいことで説明できます。

4.2 歯科治療領域への応用

(1) 陶材への添加物⁴⁾

陶材は人工歯冠の製造に広く用いられておりますが、天然歯に色調を合わせるために着色剤が加えられております。着色剤として、クロム(ピンク)、コバルト(青)、マンガン(紅色)などのイオンのほかに、希土類イオンであるプラセオジムイオンが黄色の着色剤として用いられております。

天然歯に紫外線を照射すると、450nm付近に極大を持つ幅広い青色の蛍光を発します。この蛍光が太陽光のもとで白い輝きを与えるわけですが、陶材で製作された陶歯にも天然歯と同じ輝きを与えるために、蛍光剤が配合されております。その蛍光剤として、希土類元素であります酸化セリウムおよび酸化サマリウムが添加されております。希土類元素による蛍光は、希土類元素の特徴(3)に示しました4f軌道に電子が不完全に充填されていることにより、4f軌道内の電子エネルギー遷移に基づくものであります。

4.3 治療用補助具

(1) クッション付き磁性アタッチメント⁵⁾

義歯をレジン製義歯床に装着する方法は種々検討されておりますが、クッション付き磁性アタッチメントが目ざされているようであり、義歯の維持装置として用いられております磁性体は、

希土類磁石であります。希土類磁石は、1970年代にサマリウム系が、1980年代にネオジム系が開発されました。表8にそれ以前から使用されていたアルニコ磁石およびフェライト磁石とともにその特性を示しました。

表8 各種永久磁石の特性比較

(新池 孜著、歯科治療における希土類イオンの利用、化学工業47、1 (1995) 化学工業社)

磁石	Br(T)	Hc(kA/m)	B×H(kJ/m ³)
アルニコ磁石 (FeAlNiCo)	1.15	130	88
フェライト磁石 (BaO·6Fe ₂ O ₃)	0.44	230	37
サマリウム系磁石 (SmCo ₅)	1.12	520	250
ネオジム系磁石 (Nd-Fe-B)	1.25	890	350

この表でBrは残留磁化、Hcは抗磁場、B×Hは最大エネルギー積を示し、永久磁石としての性能を表しております。維持装置として検討されている材料は、ネオジム系磁石であります。歯冠部を製造する際に、あらかじめ磁石をはめこむ空洞を作っておき、歯冠部が出来上がったのちに、磁石を空洞内に挿入します。ネオジム系磁石は、耐蝕性に劣るため、磁石の表面はポリパラキシレンなどの薄膜で被覆する必要があります。磁石付きの歯冠は、金属製歯根にそのまま取り付けるか、あるいはクラスプなどの機械的維持装置と併用して用いることも可能であります。

(2) レーザー切削⁶⁾

私たちにとしまして、虫歯の痛みは耐え難いものであります。室生犀星の短編「歯の生涯」の書き出しに、「私の生涯は、歯痛に悩まされ通してあった。仕事を始めると、歯痛も始まる。歯が燃え、歯ぐきが常態を逸してきて、歯と呼応し、口の中の歯が一さいがたがたに不揃えに凸凹になる。熱が出る。」(朝日新聞：天声人語より) これだけの苦痛がありながら、なかなか歯医者さんのもとへ訪れるのには一大決心が必要であります。私たちに歯医者さん嫌いにさせる原因は何でしょうか。歯を削るときの、ガリガリという音、耐え難い痛みではないでしょうか。そこで、機械的に歯を研磨するのではなく、レーザー光で研磨する方法が開発されました。

最近の医療方面へのレーザーの応用技術の進歩は目覚ましいものがあり、レーザーの持つ集光性、干渉性という特質を十分に生かして、診断に治療にと応用分野が広がっております。

レーザーの集光性すなわち微小部分へ高エネルギーを集中できるという特徴を生かした応用には、凝固と切開があります。生体にレーザーを照射したとき、熱エネルギーが、周囲に拡散しビーム径よりも広い部分の組織を炭化、固化させるのが凝固であります。YAG^{注2}:Nd³⁺が用いられております。一方、狭い部位について、水分を急激に蒸発させ組織を破壊するのが切開で、いわゆるレーザーメスであります。レーザーメスに用いるレーザーは、水による吸収が大きい波長のレーザー光を発するレーザーが適しております。図7に、水の光波長による吸収特性を示しました。現在、

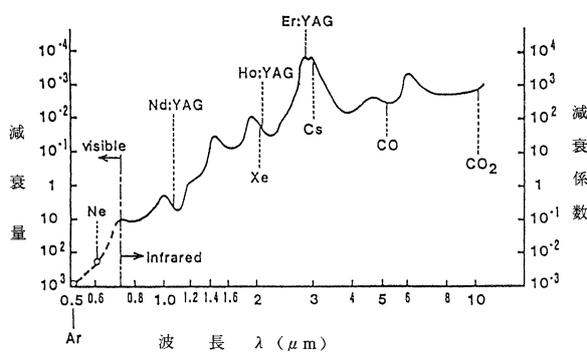


図7 水による光吸収波長特性⁶⁾

レーザーメスに使われているのはCO₂レーザーであります。それは、このレーザーの波長が10.6μmであり水による吸収が大きいためであります。しかしながら、YAG:Er³⁺レーザーは、レーザー波長が2.94μmであり、CO₂レーザーの10.6μmの波長より、水による吸収が10倍程度強く、レーザーのエネルギーが照射面に局限され、それだけ水分の蒸発が早いことが期待できます。したがって、皮膚などの軟組織の切開だけではなく、歯、骨などの硬組織の破壊にも適用できます。さらに、レーザー照射面に存在する知覚神経終末のタンパク質を凝固させるため、知覚神経終末をブロックし、痛みの伝導を阻止し、痛みの少ない歯科治療が可能となります。レーザー装置の販売が、平成8年度認可され、さらに、平成20年4月の診療報酬改定からレーザーによる窩洞形成加算が導入されました。しかし、現在のところ、レーザーでは精密な窩洞の形成が不可能であり、形成後機械研磨による修復が不可欠であり、無痛研磨には至っていないようであります。⁷⁾

^{注2} YAG (Yttrium Aluminum Garnet : Y₃Al₅O₁₂)

おわりに

以上、私がこれまでかかわってきた希土類元素を紹介させていただき、この元素のどの性質が歯科治療のどの分野へ応用できるか、または応用されているかを述べさせていただきました。これ以外にもX線フィルムの増感剤など多方面に応用されています。さらに、希土類元素に対する認識が深まりますと、新しい応用分野が開けてくるものと期待しております。永年希土類元素に携わってまいりました筆者にとりまして、拙稿が、歯科領域への希土類元素利用の拡大への第一歩となれば、幸いです。

参考文献

- 1) 小林やす子, 尾関正美, 八木利治, 細井辰起, 武井 盈, 口腔衛生学会雑誌, 30(4), 82 (1980).
- 2) 宮内憲一, 山口正人, 島野僚祐, 希土類, 26, 412.
- 3) 白石雅照, 歯科医学, 49(4), 475 (1986).
- 4) 東 節男, 山賀禮一編, “最新歯科材料学” p.302, 学建書院, (1984).
- 5) 細見洋泰, 日本歯科評論, 677, 5 (1999).
- 6) 渡辺 久, 日歯医学会誌, 20, 38 (2001).
- 7) 山本一世, 大阪歯科大学同窓会報, 178, 58 (2008).

その他、以下に示しました著書および総説を参考にいたしました。

足立吟也監修, 足立研究室編著. 希土類物語. 産業図書 (1990).

足立吟也, 新池 孜. 希土類元素の資源. 化学工業 1988;39:17.

足立吟也, 新池 孜. 希土類元素－その特徴と応用－. NEW GLASS 1989;3:37.

足立吟也, 新池 孜. 希土類はなぜ面白いか. ニューセラミックス 1990;3:35.

新池 孜. 歯科治療における希土類イオンの利用. 化学工業 1996;2:1.