原 著

フッ化物と各種歯磨剤成分との適合性 に関する基礎的研究

第1報 エナメル質粉末を用いた成績

赤 田 弘 正* 樋 出 守 世* 岡 田 昭 五 郎**

概要 フッ化物と歯磨剤配合成分との適合性を検討するために、フッ化物溶液と基剤その他の配合成分を混和した場合の、可溶性フッ素量およびスズ量、エナメル質粉末へのとりこみフッ素量、スズ量、ならびに作用後エナメル質粉末の耐酸性効果を比較検討した。

1) 歯磨基剤の影響

① 0.2%NaF, ② 0.2%NaF-0.1M・H₃PO₄, ③ 0.2%NaF-0.1M・H₃PO₄-1%Sn₂P₂O₇, ④ 0.4%SnF₂, ⑤ 0.4%SnF₂-1%Sn₂P₂O₇ の各フッ化物溶液に、歯磨基剤成分であるピロリン酸カルシウム (Ca₂P₂O₇) を加えて放置した場合には、いずれのフッ化物溶液中の可溶性フッ素、スズも急速かつ著明に減少した。しかし、不溶性メタリン酸ナトリウム (IMP), ポリ塩化ビニール (PVC) などの基剤は、大きな影響を示さなかった。

2) 基剤以外の歯磨剤成分の影響

上記②0.2%NaF-0.1M・H₃PO₄ および ④0.4%SnF₂ 溶液にGlycerin, CMC, SLS, アルギン酸ナトリウム, ベントナイト, 溶性サッカリンを添加して、これらをエナメル質粉末に作用させた結果、ベントナイトを添加した NaF-H₃PO₄ 溶液の場合はフッ素のとりこみ量の減少がみられたが、その他の場合は顕著な影響を示さなかった。しかし、これらの成分をすべて混合した溶液の場合には、とりこみフッ素量およびスズ量は著明な低下が認められた。

3) フッ化物溶液と基剤, その他の成分を混合して煉歯磨剤の状態としてエナメル質粉末に作用させた場合は、同濃度のフッ化物水溶液作用時に比べて、とりこみフッ素量、スズ量はかなり低下した。また、この作用後のエナメル質粉末の耐酸性試験の結果では、IMP 基剤添加歯磨剤は Ca₂P₂O₇ 基剤のものよりも酸に対する抵抗性の大きいことが認められた。

Abstract: Studies on the Compatibility of Fluorides and Common Toothpaste Components:

I. Experiments Using the Powdered Enamel, Hiromasa AKADA*, Moriyo HINOIDE* and Shoogoro OKADA**. The compatibility of some fluoride solutions (0.2% NaF, 0.2% NaF-0.1 M H₃PO₄, 0.2% NaF-0.1 M H₃PO₄-1 % Sn₂P₂O₇, 0.4% SnF₂, 0.4% SnF₂-1 % Sn₂P₂O₇) with different components of toothpastes, and the fluorine (F) and tin (Sn) uptake by powdered enamel from these experimental toothpastes were investigated.

* 国立予防衛生研究所歯科衛生部 (部長: 荒谷真平, 指導: 故大西栄蔵博士 (前国立予防衛生研究所歯科衛生部長))

** 現在, 北海道大学歯学部予防歯科学教室

* Department of Dental Research, National Institute of Health, Tokyo (Chief: Dr. Shinpei Araya, Director: The late Dr. Eizo Onishi (Ex-Chief of Department of Dental Research, National Institute of Health, Tokyo))

** Present address: Department of Preventive Dentistry, School of Dentistry, Hokkaido University
昭和47年8月4日受付

The results were as follows :

1) F and Sn uptake by insoluble abrasives from the above fluoride solutions.

When the fluoride solution was added to the insoluble abrasive, the loss of soluble F and Sn was rapid and very great to calcium pyrophosphate ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$). However, insoluble sodium metaphosphate (IMP) and polyvinyl chloride (PVC) were less reactive.

2) Influence of toothpaste components except for the insoluble abrasives on F and Sn uptake by powdered enamel.

0.2% NaF-0.1 M H_3PO_4 and 0.4% SnF_2 solutions containing toothpaste components (glycerin, CMC, SLS, Na-alginate, bentonite, and Na-saccharin), respectively, were applied to the powdered enamel. Uptake amounts of F and Sn were compared with the water solution treated enamel. It was evident that bentonite reduced F uptake from NaF- H_3PO_4 solution. Although other ingredients did not show appreciable reduction of uptake amounts individually, the solution containing all of the above ingredients reduced F and Sn uptake considerably.

3) The enamel uptake of F and Sn from the aqueous slurry of these fluoride toothpastes was much less than from the water solutions of these fluoride compounds. The fluoride toothpastes containing IMP abrasive afforded enamel much more protection against acid than the pastes containing $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ abrasive.

I. 結 言

われわれは、これまでフッ化物の局所応用によるう蝕予防効果について、フッ化ナトリウム（以下、NaF）ならびにフッ化第1スズ（以下、 SnF_2 ）を主にとりあげ、エナメル質粉末へのフッ素、スズのとりこみ量、耐酸性効果を検討した。その結果、 SnF_2 を作用させた場合は、フッ素のとりこみ量は多くないが、スズがすぐれた耐酸性を発揮することを知った^{1)~4)}。しかし、 SnF_2 は水溶液として放置すると次第に白濁して、溶液中の2価のスズが減少し、不安定な性状となることが認められた^{5)~6)}。NaF を作用させた場合は、高濃度では、とりこまれるフッ素量は比較的多く、繰り返して作用させると著しく増加したが、0.5%以下の低濃度では SnF_2 よりも少なく、反復作用させても僅かに増加したに過ぎなかつた⁶⁾。

Brudevold らは、NaF にリン酸を添加した所謂酸性フッ素リン酸溶液（以下、NaF- H_3PO_4 ）の局所塗布法が NaF の単純水溶液や SnF_2 水溶液よりもすぐれた効果のあることを報告している⁷⁾。その理由として、フッ化物溶液の pH を低くすることによりフッ素のとりこみ量が増加し、しかも、リン酸イオンが歯のリン酸カルシウムと共通であ

るため作用時の pH が低くても歯質の溶解が抑制されるためであろうと述べている。われわれは、0.2%NaF-0.1M- H_3PO_4 が明らかにフッ素のとりこみを増加させることを追試により確認した⁸⁾。そこで、この NaF- H_3PO_4 の効果と、先のスズの耐酸性効果に着目して、より効果的な局所塗布液の処方を検索し、さらに歯磨剤に添加した場合の適合性を検討するため以下の実験を行なった。

II. 実験方法

1. 実験材料

エナメル質粉末：ヒト永久歯抜去歯牙の歯根部を切断し、う蝕部分、象牙質部を可及的に除去して、鉄製乳鉢で磨砕した。混入した鉄粉を磁石で除去した後、標準篩により100~150meshの粉末を集めた。これをブROMホルムを用いて Floation method⁹⁾ によりエナメル質を分離し、アセトン、四塩化炭素で洗条後、空气中で乾燥したものを使用した。

フッ化ナトリウム (NaF)：森田化学製、特級試薬。

フッ化第1スズ (SnF_2)：森田化学製、純度97%以上。

ピロリン酸スズ ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$)：Metal & Thermit

Chemicals Inc. 製。

ピロリン酸カルシウム ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) : Victor Chemical Co. 製。

ポリ塩化ビニール (Polyvinyl chloride=PVC) : 住友化学製。

不溶性メタリン酸ナトリウム (Insoluble sodium metaphosphate=IMP) : Monsanto Chemical Co. 製。

2. 実験方法

歯磨剤成分は現在一般に使用されている煉歯磨の処方参考にして次の実験を行なった^{10) 11)}。

1) フッ化物水溶液と粉末基剤の混和物中の可溶性フッ素, スズ量の測定 (実験 1)

フッ化物溶液として ①0.2%NaF, ②0.2%NaF-0.1M $\cdot$ H₃PO₄, ③0.4% SnF₂, ④0.4% SnF₂-1% Sn₂P₂O₇, ⑤0.2% NaF-0.1M $\cdot$ H₃PO₄-1% Sn₂P₂O₇ の 5 種類を調製した。どれもフッ素濃度はほぼ 1,000ppm である。粉末基剤は $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, PVC, IMP の 3 種類である。フッ化物溶液に対して基剤を $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 25% (w/v), IMP 25% (w/v), PVC 10% (w/v) の割合で混和して, 口のしまるポリエチレン袋に入れ室温放置した。対照として基剤を添加しない薬液を用いた。薬液の pH は②, ⑤については基剤と混和直後に pH4.2 に調整し, その他は特に調整しなかった。混和して 30 分, 24 時間, 30 日後に 10,000rpm, 15 分間遠心分離して, 上清についてフッ素, スズ量の測定を行なった。フッ素は上清 1 ml を過塩素酸で水蒸気蒸留し, SPADNS-Zr 法により比色定量した。スズは上清 1 ml を 1N-HCl で 50 ml に希釈し, その 1 部を交流ポーログラフ法により定量した。

2) NaF $\cdot$ H₃PO₄-Sn₂P₂O₇ 系薬液中の可溶性フッ素, スズ量とエナメル粉末へのとりこみ量の測定。(実験 2)

① 0.2%NaF-0.1 M $\cdot$ H₃PO₄, ② 0.2%NaF-0.1 M $\cdot$ H₃PO₄-1 %Sn₂P₂O₇, ③ 0.2%NaF-0.1M $\cdot$ H₃PO₄-1 % Sn₂P₂O₇-25% IMP の 3 種類の薬液を調製し, 10, 30 日後にエナメル粉末に作用させて, とりこまれたフッ素, スズの量を定量し, 同時に薬液中の可溶性フッ素, スズ量の測定も行なった。薬液の pH は調製時に 4.2 とした。作用方法

は, エナメル粉末 300mg を 50ml 容のポリエチレン遠沈管に秤取し薬液 10g を加えて毎分 140 回, 15 分間振盪作用させ, 水洗, 乾燥後, 100mg をフッ素, 20 mg をスズの定量に供した。エナメル粉末の, フッ素は過塩素酸に溶解後蒸留し, スズは 1N $\cdot$ HCl 4 ml に溶解して (1) と同様に定量した。

3) 基剤以外の歯磨剤成分がフッ素, スズ量のとりに及ぼす影響について (実験 3)

歯磨剤成分として基剤のほかに湿潤剤, 発泡剤, 結合剤, 香味料等の可溶性成分が配合されている。そのうちで, 代表的な次の 6 種を選び, これらがフッ素, スズのとりに及ぼす影響を検討した。

湿潤剤 : Glycerin,

発泡剤 : Sodium lauryl sulphate (SLS),

結合剤 : Carboxymethyl cellulose-Na (CMC), Sodium alginate, Bentonite,

香味料 : Saccharin-Na.

これらを 0.2% NaF-0.1 M $\cdot$ H₃PO₄ (pH 4.2), 0.4%SnF₂ 溶液に通常の配合量添加して, エナメル粉末に作用させたときのとりこみ量を測定した。作用方法は (2) と同様である。SnF₂ 溶液については, 薬液調製 15 日後にも同様の操作を行なった。

4) フッ化物配合歯磨剤中の可溶性フッ素, スズ量およびエナメル粉末のとりに及ぼす影響について (実験 4)

以下の歯磨剤を試作し, 室温で 5 カ月経過後の可溶性フッ素, スズ量およびとりこみ量と, 耐酸性について検討した。試作した歯磨剤は次の通りである。① フッ化物を配合しない $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 基剤の歯磨剤, ② H₃PO₄ のみを配合した IMP 基剤の歯磨剤の 2 種類を対照として, フッ化物を配合したものは, ③ 0.4% SnF₂-1 % Sn₂P₂O₇, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 基剤, ④ 0.4% SnF₂-1 % Sn₂P₂O₇, IMP 基剤, ⑤ 0.2% NaF-0.1M $\cdot$ H₃PO₄, IMP 基剤, ⑥ 0.2% NaF-0.1 M $\cdot$ H₃PO₄-1 % Sn₂P₂O₇, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 基剤, ⑦ 0.2% NaF-0.1 M $\cdot$ H₃PO₄-0.5% Sn₂P₂O₇, IMP 基剤, ⑧ 0.2% NaF-0.1 M $\cdot$ H₃PO₄-1 %Sn₂P₂O₇, IMP 基剤の 6 種類である。

作用方法は, 歯磨剤 10 g に純水 30ml を加え,

よく懸濁させ、エナメル粉末300mgを加え、30分間振盪したもので、これを水洗、乾燥し、測定試料とした。可溶性フッ素、スズ量は懸濁液を12,000 rpm、15分間遠心し、上清について測定したが、スズは Cacotheline による比色法⁴⁾で定量した。歯磨剤の pH は懸濁液をガラス電極 pH メーターで測定した。耐酸性試験は試料50mgに pH 4.0、0.2N 酢酸緩衝液100mlを加え、37°C でマグネチックスターラーで攪拌し、10、20、30分後に、その10mlをとって Ca、P の溶出量を測定した。Ca は EDTA 滴定法、P はリンモリブデン酸アンモンの発色による比色法によった²⁾。

5) フッ素の定量法

a) 蒸留法

フッ素蒸留装置⁴⁾に試料を洗い入れ、過塩素酸(水で倍量に希釈し、加熱して白煙を発するまで

濃縮し、冷後等量の水で希釈する) 40ml、50%過塩素酸銀溶液 2 ml を加え、135~140°C で水蒸気蒸留を行ない留液200ml を採取する。

b) 比色定量法

Bellack ら¹²⁾の SPADNS-Zr を用いた比色定量法によった。NaF 標準原液より作成した標準系列(0, 10, 20, 30, 40, 50 $\mu\text{gF}/50\text{ ml}$)と試料留液 50ml に SPADNS-Zr 試液10 ml を加え、2時間室温放置後、日立光電光度計 EPO-B 型を用いて、波長 590 m μ 、液槽 20 mm で比色定量を行なった。SPADNS は Dotite 試薬を使用した。

6) スズの定量法

a) ポーラログラフ法による定量¹³⁾

Tin metal (特級、関東化学製)を HCl に溶解して調製したスズ標準溶液(5, 10, 25, 40 μg Sn/ml, 1N-HCl) 4 ml を電解びんにとり、25°C の

図1 歯磨基剤とフッ化物との適合性(遠沈上清中の F, Sn 濃度)

図2 [NaF·H₃PO₄·Sn₂P₂O₇] 薬液の上清中の F, Sn 量とエナメル粉末へのとりこみ F, Sn 量

図3 歯磨剤成分を配合した NaF·H₃PO₄ 溶液作用によるエナメル質粉末へのとりこみ F 量(15分, 1回作用)

- 0.22% NaF, 水溶液 (pH は調整せず)
- 0.22% NaF, 0.1 M-H₃PO₄ (pH 4.0, 以下同じ)
- 0.22% NaF, 0.1M-H₃PO₄, 33.86% glycerin添加
- 0.22% NaF, 0.1M-H₃PO₄, 1.62% SLS 添加
- 0.22% NaF, 0.1M-H₃PO₄, 1.11% CMC 添加
- 0.22% NaF, 0.1M-H₃PO₄, 0.56% alginate·Na 添加
- 0.22% NaF, 0.1M-H₃PO₄, 0.28% bentonite添加
- 0.22% NaF, 0.1M-H₃PO₄, 0.29% saccharin·Na 添加
- 0.22% NaF, 0.1 M-H₃PO₄, 上記 3 ~ 8 のすべてを混和した場合

図4 歯磨剤成分を配合した SnF₂ 溶液作用によるエナメル質粉末へのとりこみ Sn, F 量(15分, 1回作用)

- 0.4% SnF₂, 水溶液
- 0.4% SnF₂, 33.86% glycerin添加
- 0.4% SnF₂, 1.62% SLS 添加
- 0.4% SnF₂, 1.11% CMC 添加
- 0.4% SnF₂, 0.56% alginate·Na 添加
- 0.4% SnF₂, 0.28% bentonite 添加
- 0.4% SnF₂, 0.29% saccharin·Na 添加
- 0.4% SnF₂, 上記 2 ~ 7 のすべてを混和した場合

恒温槽に入れて窒素ガスを15分間通気して溶存酸素を除去する。これを柳本ポーラログラフ PA-102型を用いて Sensitivity 4.0 μV/mm, Pararell capacitance 0.3 μF でポーラログラムをとり、半波電位-0.47Vの波高(mm)から検量線を作成する。同じ条件で試料溶液のポーラログラムの波高を測定して検量線と比較し、試料のスズ濃度を求めた。

b) Cacotheline による比色定量法⁴⁾

歯磨剤上清中のスズは起泡剤等の影響で、そのままではポーラログラフ法により定量できなかった。そこで、この試料に限り以下の方法で測定し

表 1 各種フッ化物配合歯磨剤の pH, 可溶性 F, Sn 量およびエナメル質粉末へのとりこみ量

No.	フッ化物の種類	基 剤	pH	歯磨剤中の可溶性		とりこみ量	
				F (%)	*Sn(%)**	F(μ g/100mg)	Sn(μ g/100mg)
1.	None(control)	25% $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	5.6	1.8	—	10	0
2.	0.1 M- H_3PO_4 (control)	25% IMP	4.0-4.2	1.8	—	9	0
3.	0.4% SnF_2 , 1% $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	25% $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	5.0	31.5	10.8	26	25
4.	0.4% SnF_2 , 1% $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	25% IMP	4.0	58.6	54.2	24	140
5.	0.2% NaF, 0.1 M- H_3PO_4	25% IMP	4.8-5.0	39.4	—	25	0
6.	0.2% NaF, 0.1 M- H_3PO_4 , 1% $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	25% $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	4.4	24.5	4.7	26	20
7.	0.2% NaF, 0.1 M- H_3PO_4 , 0.5% $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	25% IMP	4.2	44.6	28.3	21	45
8.	0.2% NaF, 0.1 M- H_3PO_4 , 1% $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	25% IMP	4.0-4.2	47.3	51.7	23	85

* F=1,000 μ g/g 歯磨剤に対する百分率** Sn=3,000 μ g/g 歯磨剤に対する百分率

図 5 表 1 のエナメル質粉末についての耐酸効果試験 (対照群の各時点の溶出量を100としたとき)

た。歯磨剤 1g を Glycerin 1 容 + 水 1 容 の 溶 液 (Glycerin 水) 50ml に懸濁して, 12,000rpm, 15 分間遠心し, 上清 6ml に Glycerin 水を加えて 20 ml とする。これに 0.2% Cacotheline 水溶液 1 ml を加えて発色させ, 2 分後に 530m μ , 20 mm 液槽で光電比色計により測定した。検量線は SnF_2 を Glycerin 水に溶解した標準液から作成した。

III 実験成績

1) フッ化物と粉末基剤の混和物中の可溶性フッ素, スズ量の変化 (実験 1 の成績)

基剤とフッ化物, スズ化合物を混和し, 30 分, 1 日, 30 日後の上清中のフッ素, スズ量は図 1, に示すとおりである。数値は 2 例の平均値をとった。 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ を添加した場合は, 各フッ化物につ

いて, 上清中のフッ素, スズの減少が著明であり, 混和 30 分後ですでに大部分の可溶性フッ素, スズの消失がみられた。PVC, IMP はフッ素量については大きな影響はないようである。スズについては, SnF_2 の場合は対照群も基剤添加群と同程度に減少の傾向を示した。 $\text{NaF-H}_3\text{PO}_4\text{-Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の場合は, 混和 1 日後にスズが増加しており, SnF_2 とは異なった傾向がみられた。

2) $\text{NaF-H}_3\text{PO}_4\text{-Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 系薬液中の可溶性フッ素, スズ量とエナメル粉末へのとりこみ量について (実験 2 の成績)

図 2, に薬液中の可溶性フッ素, スズ量を折線で, エナメル粉末 100mg 当りのとりこみ量 (μ g) を棒グラフで示す。なお, エナメル粉末は最初から 100 mg 当り 10 μ g のフッ素を含有しており, これも含めてとりこみ量として表現した。使用したエナメル質粉末では, スズは検出されなかった。数値は実験を 2 回行なって平均値をとった。ここに示す 3 種類の薬液中の可溶性フッ素量はほぼ同量であつたが, スズを添加した群では, とりこみフッ素量がかなり少なかった。スズについては, 遊離スズ量はかなり存在していたにもかかわらず, エナメル粉末へとりこまれる量は時間を追って減少し, 特に IMP を添加した群では急激に減少した。

3) 基剤以外の成分がエナメル粉末へのフッ素, スズのとりこみ量に及ぼす影響 (実験 3 の成績)

SLS, CMC 等と $\text{NaF} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ または SnF_2 を混和してエナメル粉末に作用させたときのとりこみ量を図3, 4に示す。 $\text{NaF} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ の場合, CMC, alginate 添加群では対照群よりもフッ素のとりこみ量が多く, bentonite では減少していた。この6種類の成分を全て添加した群ではさらに少量であった。 SnF_2 の場合はCMC, alginate, bentonite 添加群にやや少い傾向がみられる。個々の成分間には顕著な差はみられないが, 全部を混和した群でとりこみを抑制する作用は強いようである。調製後15日を経過した群でもほとんど減少せず, やや増加している例もみられた。

4) フッ化物配合歯磨剤中の可溶性フッ素, スズ量ならびにエナメル粉末へのとりこみ量と耐酸性について (実験4の成績)

結果は表1, および図5, に示す。この結果では, 可溶性フッ素量には差があるにもかかわらず, とりこみ量はどの歯磨剤も同程度の低い値を示した。スズについては可溶性スズ量の差がとりこみ量にそのまま反映していた。耐酸性の点からは⑧すなわち0.2% $\text{NaF} \cdot 0.1 \text{ M} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ -1% $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 25% IMP 基剤添加群が最もよく, ⑤の0.2% $\text{NaF} \cdot 0.1 \text{ M} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, 25% IMP 基剤添加群, および④の0.4% SnF_2 -1% $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 25% IMP 基剤添加群がこれに次いでおり, これらは, いずれもIMP基剤のものであった。またスズのとりこみ量からみてもIMP基剤の方が $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 基剤より優れた結果が認められた。

IV. 考 察

歯磨剤に NaF , SnF_2 を添加してう蝕予防効果を臨床的に検討した成績は多数報告されている。その効果について結論はまちまちであつて, 顕著な抑制効果がみられないものもある。

われわれの行なつた野外実験でも SnF_2 歯磨剤を使用した成績¹⁴⁾は, 口腔への適用頻度は, 多いにもかかわらず, 歯面塗布法による成績¹⁵⁾に優る効果はないようであつた。その理由としては, 薬液の濃度, 作用方法の相違なども考えられるが, 歯磨剤の種々の成分とフッ化物の相互作用が効果を減弱させている要因の1つとして考えられ

る。今回のわれわれの研究は, 歯磨剤配合成分の各々について, フッ化物との相互作用を可溶性フッ素, スズ量, エナメル粉末へのとりこみ量およびその耐酸性を測定することにより, 歯磨剤成分がエナメル質へのフッ素, スズのとりこみにどのように影響を及ぼすかについて比較検討を行なつた。

基剤については, Muhler ら¹⁶⁾の推奨する $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ はフッ素, スズの両方を不溶性にし, 基剤としては適当でないようである。Ericsson¹⁷⁾によると, 基剤として $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ を予め加熱処理したものを使用した場合には, フッ素との結合は減少するが, 製品によつて, かなりの差があつたことから, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の純度や結晶構造の影響が大きいのではないかと述べている。このことから, 一般にフッ化物を配合する歯磨剤の基剤としてカルシウム化合物は好ましくなく, 使用する場合は適合性を予め検討しておく必要がある。われわれの実験結果からでは, PVC とフッ化物との反応性は対照群の場合とほとんど変らなかつたが, PVC は研磨性が弱いので単独では基剤に使用することはできないと思われる。このため, 歯磨剤の基剤成分として単独で使われる機会は比較的少ないと考えられたので, 以後の実験には使用しなかつた。IMP は Vrbic ら¹⁸⁾の $\text{NaF} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ を使つた実験でも基剤として良い結果を示しており, 本実験の結果からでも有望と思われるが, (実験2)の $\text{NaF} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ - $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -IMP でスズのとりこみの低下を助長しているのではないかと考えられる点が懸念される。

(実験2)の $\text{NaF} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ - $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 溶液を作用させた場合には, フッ素のとりこみ量は $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ を加えない場合に比べて低く, またスズのとりこみ量も時間の経過と共に漸減した。すでに, SnF_2 をエナメル質に作用させた場合にフッ素のとりこみ量が少ないことについては Cooley らの報告がある¹⁹⁾。その理由として, Brudevold²⁰⁾はエナメル表面に酸化スズが被覆され, それが, フッ素の浸透を遅らせるのであろうと述べている。また, 前川ら²¹⁾は重金属フッ化物溶液は F^- イオンとはならず金属錯イオンを形成しており, SnF_2 は水溶液中

で SnF_3^- という安定した形になっているためであろうと推測している。今回の結果から、フッ素スズとも溶存状態にあるにもかかわらず、とりこみ量はいずれも減少していることから、後者の推測もひとつの要因として考えられる。

基剤以外の可溶性成分について、Ericsson¹⁷⁾ は ^{18}F を tracer として NaF を作用させた場合に、Glycerin, Soap, NaHCO_3 がフッ素のとりこみを低下させ、CMC, SLS はほとんど影響しなかったと述べている。本実験では、 $\text{NaF-H}_3\text{PO}_4$ の場合に Bentonite がフッ素のとりこみを低下させた。Bentonite はコロイド状粘土で、成分として SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO 等を含むといわれ、これらとフッ素が反応したためと考えられる。また基剤以外の成分を総合して作用させると、各成分が相乗的にイオンの易動度に影響して、とりこみを抑制しているのではないかと考えられる。

Manly²²⁾ は市販の SnF_2 歯磨剤について遠沈上清中のフッ素、スズを測定し、スズは経時的に減少するがフッ素はあまり関係なかったと云っている。われわれの（実験4）の結果でも可溶性スズととりこみスズ量とは関連性が認められたが、フッ素については、可溶性フッ素量の如何にかかわらずとりこみフッ素量はほぼ同じで、スズを含まないものが特にとりこみフッ素は多くはなかった。このことは、フッ素のとりこみに関しては歯磨剤可溶性成分の影響が大きいと考えられる。また、Manly はエナメル質の耐酸性はとりこみスズ量と関連性が大きいと述べているが、これはわれわれの先の報告⁴⁾ と同様であり、今回の歯磨剤の実験でも、その傾向がうかがえる。

V. 総 括

フッ化物を配合した歯磨剤として、基剤、その他の成分がフッ素、スズの活性に及ぼす影響について検討を行ない次のような結果を得た。

1, フッ素, スズを含む歯磨剤としては、歯磨剤中の可溶性フッ素量、スズのとりこみ量および耐酸性効果を考え合せると $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ よりも IMP の方が適当であると考えられる。

2, エナメル粉末に NaF , H_3PO_4 と $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の混合液を作用させると、 SnF_2 を作用させたときと同様、とりこみフッ素量はスズの存在で抑制された。スズのとりこみ量は薬液の陳旧度に左右された。

3, 基剤以外の成分については、Bentonite がフッ素のとりこみを減少させたが、その他の成分は単独では影響が少なかった。しかしこれらを総合すると、フッ素、スズ量ともとりこみ量の低下が著明であつた。

4, 歯磨剤として作用させると、とりこみ量はかなり低下する。それに関係する諸要因について考察を行った。

謝 辞

稿を終るにあたり、本研究の御指導と御鞭撻を賜った前国立予防衛生研究所歯科衛生部長、故大西栄蔵博士に謹んで謝意を表します。また、御助言を賜った東京歯科大学上田喜一教授に深謝いたします。さらに、種々御便宜を計つていただいたサンスター歯磨研究所、橋本浩明博士他研究所の方々に感謝いたします。御校閲を賜った国立予防衛生研究所歯科衛生部長、荒谷真平博士に謝意を表します。

なお、本研究の一部は昭和40年度科学技術庁研究補助金の援助をうけた。

文 献

- 1) 石井俊文, 吉田茂, 小谷大発: 弗化第一錫の齲蝕予防効果に関する研究 I, 弗化第一錫および弗化ナトリウムのエナメル質粉末に対する影響, 口腔衛生会誌, 10; 300, 1960.
- 2) 岡田昭五郎, 樋出守世, 赤田弘正: 弗化第一錫の齲蝕予防効果に関する研究 II, 弗化第一錫のエナメル質耐酸性に関する研究, 第一報, 口腔衛生会誌, 10; 307, 1960.
- 3) 岡田昭五郎, 樋出守世, 赤田弘正: 弗化第一錫の齲蝕予防効果に関する研究, III, 弗化第一錫のエナメル質耐酸性に関する研究, 第二報, 口腔衛生会誌, 12; 75, 1962.
- 4) 岡田昭五郎, 樋出守世, 赤田弘正: 弗化第一錫の齲蝕予防効果に関する研究 IV, 弗化第一錫処理エナメル質粉末に Uptake された弗素量, 錫量について, 口腔衛生会誌, 14; 87, 1964.
- 5) 赤田弘正: 試薬弗化第一錫の安定度に関する研究, 国立予研年報, 昭和33年度; 260, 1958.
- 6) 大西栄蔵: 弗化物による齲蝕予防に関する研究, 特に局所応用について, 口腔衛生会誌, 15; 1,

- 1965.
- 7) Brudevold, F. et al.: A study of acidulated fluoride solutions-I. In vitro effects on enamel, Arch. oral Biol., 8; 167, 1963.
 - 8) 赤田弘正, 岡田昭五郎, 樋出守世: 磷酸酸性弗化ナトリウムによる齲蝕予防に関する基礎的研究, 国立予研年報, 昭和39年度; 261, 1964.
 - 9) Manly, R.S. and Hodge, H.C.: Density and refractive index studies of dental hard tissues. I. Methods for separation and determination of purity, J. D. Res., 18; 133, 1939.
 - 10) 池田鉄作編: 化粧品学, 南山堂, 東京, 1965, 277頁.
 - 11) 日本薬学会編: 衛生試験法注解, 金原出版社, 東京, 1965, 615頁.
 - 12) Bellack, E. and Schouboe, P. J.: Rapid photometric determination of fluoride in water, Anal. Chem., 30; 2032, 1958.
 - 13) 高木誠司: 定量分析の実験と計算, 第3巻, 共立出版社, 東京, 1961, 237頁.
 - 14) 大西栄蔵, 他: 学童における弗化第一錫歯磨剤の齲蝕予防効果について, 口腔衛生会誌, 17; 69, 1967.
 - 15) 大西栄蔵, 他: 弗化第一錫の齲蝕予防効果に関する研究 V, 弗化ナトリウム溶液, 弗化第一錫溶液局所塗布の齲蝕予防効果について, 口腔衛生会誌, 16; 101, 1966.
 - 16) Muhler, J. C., Radike, A. W., Nebergall, W. H. and Day, H. G.: The effect of a stannous fluoride-containing dentifrice on caries reduction in children, J. D. Res., 33; 606, 1954.
 - 17) Ericsson, Y.: The compatibility of fluorides and common dentifrice components, Caries Symposium Zürich, Hans Huber Publishers, Berne and Stuttgart, 1961, p. 79.
 - 18) Vrbic, V. and Brudevold, F.: Fluoride uptake from treatment with different fluoride prophylaxis pastes and from the use of pastes containing a soluble aluminum salt followed by topical application, Caris Res., 4; 158, 1970.
 - 19) Cooley, W. E.: Reaction of tin (II) and fluoride ions with etched enamel, J. D. Res., 40; 1199, 1961.
 - 20) Brudevold, F.: Handbook of Experimental Pharmacology Vol. XX Pharmacology of Fluorides, Springer-Verlag, Berlin. Heidelberg. New York, 1966, p. 207.
 - 21) 前川潔, 他: 各種フッ化物の化学的性質よりみたエナメル粉末耐酸性効果について, 口腔衛生会誌, 17; 44, 1967.
 - 22) Manly, R. S.: Stability of stannous fluoride in dentifrices, Caries Symposium Zürich, Hans Huber Publishers, Berne and Stuttgart, 1961, p. 70.