歯みがきと界面活性剤

松 村 輝 男

ライオン歯磨株式会社（東京都墨田区本所 1-3）

Dentifrice and Surface Active Agent

TERUO MATSUMURA

The Lion Dentifrice Co., Ltd. (1-3 Honjo, Sumida-ku, Tokyo)

1 歯みがきの歴史

歯みがきとは、歯ブラシと併用することによって、歯の表面や、歯と歯の間にはいったよごれを落として虫歯を予防、また歯ぐきをしょうぶにし、口臭を除く働きをする薬剤をいう。その本質上、薬品の範ちゅうに属するというよりは、医薬部外品、または化粧品品の範ちゅうに属するものが多い。

市販の歯みがきには、練歯みがきが全体の 90% 以上を占め、残りは潤製歯みがき、粉歯みがき、水歯みがきであるが、水歯みがきは厳密な意味では歯みがきに入れることは適当でない。

歯みがきと歯ブラシをもって歯をみがくことによって、歯の表面のよごれをとり、歯を美しくする効果が期待されるばかりでなく、虫歯を予防し、歯ぐきをしょうぶにすることになるので、全身的な健康の維持に好影響がもたらされる。すなわち、歯の健康はすべての健康のもとである。

歯をみがくことによって全身的な健康を増進させようとする人類の欲望はきわめて古くからあり、ギリシャ、ローマの古典、あるいは仏典とかヘブライの教典にも、ようじ型のものやスポンジ型のものを使って歯を掃拭することが記されている。大昔の歯みがき道具としては、動物の骨、植物の枝、ミツ、鉱物などが使用されていた。しかし、歯を傷つけるおそれのある砂とかガラスの粉などが使用された形跡もあり、また歯を溶かしてしまう酸類たとえば硫酸とか酢酸が使われたという、おそろしい記録もある。

現在市販されているような形と内容をもった歯みがきが工業的に製造販売されるようになったのは、今からおよそ 100 年前アメリカにおいてであって、日本においても明治 20 年ごろから、初めは粉歯みがき、ついでチューブ入りとか固型の歯みがきの製造販売が始まっている。しかし、第二次大戦後の歯みがきと、それ以前の歯みがきとは、内容的に多くの相違がみられるのである。その相違点としては、

- 1) 基礎的粉体として、第二リン酸カルシウムをはじ

めとするリン酸塩が使われるようになったこと

- 2) 発泡剤としてセッケンの代わりに、ドデシル硫酸ナトリウムエステル(SDS)、その他の合成洗淨剤が使われるようになったこと

- 3) 有効成分として、それまでの単なる殺菌剤系統の代わりに生化学的薬剤が使われるようになったこと以上 3 点があげられる。

すなわち、戦後の歯みがきは戦前のそれに比べて、原料面で大幅な進歩を遂げ、これが使用感と効果の面で、著しい向上を生むに至ったのである。

2 歯みがきの機能について

歯みがきの機能としては、さきに述べたように、虫歯を予防する、口臭を除去する、歯ぐきを強くするなどがあるが、これらの多くの機能の基礎となる根本的な機能は、歯の表面または歯と歯の間にはいったよごれを取り去る洗淨作用であり、洗淨したあと歯の表面のつやを出す“つや出し (polishing)”の作用である、ということができる。

ここで、歯とそれをささえている部分について簡単に述べることにする。

歯は、大別して歯冠 (crown) と歯根 (root) とに分けられる。歯冠は口中で見える部分でそしゃく作用を営み、歯根はあごの骨の中に埋まっている。そして、歯冠と歯根の間の部分は歯ケイ (頸) といわれる。

歯の組織は四つからなりたっている。

- 1) エナメル質は、歯冠の表面をおおう固い光る組織である。
- 2) セメント質は、歯根をおおっている骨のような物質である。
- 3) 象牙質は、歯のボデーを形成するアイボリーのような物質である。
- 4) 歯髄は、歯の中心部の髓室を占めている組織である。

これらの四つの組織のうちの前の三つはかたいことが特徴で、歯の三硬組織といわれるが、この中でも最も固いのはエナメル質で、これは水晶 (石英) に近いかたさ (硬

度計で 6~7 度の価)をもち、人体の中で一番かたい組織である。

さて、歯みがきの洗浄作用とつや出し作用に寄与しているのは、歯みがきの中に含まれる粉体(研磨剤, abrasives, polishing agents)と界面活性剤(合成洗浄剤)である。この中で、研磨剤の備えるべき性質としては、歯の表面(前述のエメナル質)に傷をつけずに、付着したよごれを落とすことが必要であり、これまでの多くの報告によれば、研磨剤を含まない歯みがきを使った人の 67% が歯がよごれたといわれ、また 2 週間水でブラシした 113 人のうちで、18% がひどくよごれ、57% が中程度に、21% がわずかに、そして 4% がまったくよごれなかったと報告されている¹⁾。

Kitchin と Robinson は、50~70% の人は研磨剤を含む歯みがきを必要とし、よごれが付着しない程度で研磨性のもっとも小さい歯みがきが理想的であるといっている¹⁾。

このように、歯の表面とか歯と歯の間に付着したよごれを落とし、歯の表面につやを与える働きは、主として研磨剤によるものといえるが、歯みがきに含まれる界面活性剤が研磨剤を助けて、そのゆたかなアワ立ちと浸透力によって、よごれを取り去り、またその再沈着を防止することは言を待たない。

そして、このよごれ落としとつや出しの作用の評価は、最終的には人を使って臨床実験的に求めるのが最もよい方法であるが、Rider はつぎのような簡単な実験方法を報告している²⁾。すなわち、ガラス板の上を gastric mucin の粘液でおおい、その膜をゆっくりとかわかし、最後には加熱して少し色が変わるくらいにしておく。ラクダの毛のブラシを試料の界面活性剤水溶液につけ、ガラス板の中央を一定の回数こすって、フィルムの減少量を測定するのである。

3 歯みがきの組成について

歯みがきに使用される界面活性剤について述べる前に、歯みがきの大体の組成について考察することは、界面活性剤と他の成分との相互作用を予知するために重要である。

歯みがきの種類には、練歯みがき、潤製歯みがき、粉歯みがき、そして水歯みがきがあることはすでに述べたが、水歯みがきを除いては大体において同様の成分からなりたっており、ただ個々の成分の配合割合がそれぞれ異なっているにすぎない。

共通の成分としては、研磨剤(粉体, abrasives, polishing agents), 界面活性剤, 保湿剤(humectants), 粘結剤(binders), 香料があり、それに有効成分として、口臭除去剤、フッ素化合物、殺菌剤、ホルモン誘導体、抗酵素剤などが加えられている。

つぎに、共通成分について列記する。

研磨剤の歯みがきへの配合割合は最も多量であり、練歯みがきで 30~60%, 潤製歯みがきで 60~80%, 粉歯みがきで 90% 以上を占めている備えるべき条件として

- 1) 水に不溶性であること
- 2) pH は 5 以上 10 以下、中性であること
- 3) 味、においがなく、色も白色であること
- 4) 硬度は、大体 3 以下であること
- 5) 適度の粒子の大きさ、1~10 μ が最適であって、粗大粒子を含まないこと
- 6) 化学的に安定であること、などである。

わが国において古くより使用されている歯みがき用研磨剤は炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムであったが、10 年ほど前から、これらのものはほとんど使われなくなり、第二リン酸カルシウムが主として使用されるようになった。第二リン酸カルシウムは、化学式は $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ で表わされるが、化学的に活性で水に比較的溶けやすいので、歯みがきに配合した場合、それ自身で変化を起こしたり他の成分と反応したりして、歯みがきの安定性をそこなう。それでポリリン酸ナトリウムとかリン酸マグネシウムで処理して表面をおおい安定化させた製品が市販されており、これは歯みがき用第二リン酸カルシウムとして一般的な目的に使用される第二リン酸カルシウムとは、はっきりと区別される。これらの安定化剤の作用機構は完全にはわかっていないが、吸着または溶解抑制作用によって、第二リン酸カルシウムを安定化しているものと思われ、これらのグレードの(すなわち、歯みがき用の)第二リン酸カルシウムを使用すれば、製品の歯みがきが固化したりする心配はまったくない。研磨剤としては、このほか、水酸化アルミニウム、第三リン酸カルシウムなども使用される。

保湿剤は、主として製品としての歯みがきが乾燥して水分を失うのを防ぐ作用と、それ自身の粘性によって歯みがき(とくに練歯みがき)に粘性を与える作用が期待される。最も古くより使われている保湿剤はグリセリンであるが、最近ではソルビット、プロピレングリコールなども使用されるようになった。いずれも多価アルコールに属しており、かすかな甘味を呈するので、歯みがきの風味にもいくらか寄与している。保湿剤はまた、後述の粘結剤との相互作用で増粘効果があり、さらに、研磨剤の溶解度を水に対する場合よりも減少させるので、総合的に歯みがきの安定性を高めるのに役だっている。最後に、粘結剤とともに、保湿剤には、界面活性剤の起ホウ力と洗浄力を助ける役目も期待される。

粘結剤は、いわゆる水溶性高分子電解質であって、水および多価アルコールに溶解、分散または膨潤して非常に粘度の高い溶液(分散液)をつくる。歯みがき成分としての作用は、主として粘性を与えることにより、歯み

がき中における固体と液体の分離を防ぐことにあるが、界面活性剤との相互作用によって、歯みがきのアワ立ち（アワの量、アワのもち、アワの粘性など）に微妙な影響を与えるので、どの粘結剤を採用するかには、細心の注意を必要とする。古くは、トラガカントゴム、アイリッシュモス、アルギン酸ナトリウムなどが主として用いられてきたが、最近ではセルロースを加工したメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム（CMC）などの化学品も使用されるようになった。アルギン酸ナトリウムと CMC は親水基としてカルボキシル基をもつが、メチルセルロースは水酸基をもっているため、塩類の作用を受けにくい。また、アイリッシュモスは親水基として硫酸基をもっているため、非常に特徴のある化学性質、粘性、すぐれた使用感を示すので、広く用いられている。

香料は、歯みがきに使用される条件として味とおいの両面ですぐれていることが要求され、スベアミント、ペパーミント、ウィンターグリーン、シナモン、アニス、カンキツ類などが使用されている。これらを配合する場合に注意すべきことは、テルペンの酸化、エステル加水分解などであって、充分な経時変化によって変質のないことを確認しなければならない。有効成分としては、各社それぞれ独特の化合物を配合しているが、その配合量は一般に 1% 以下の微量である。

4 歯みがきに使用される界面活性剤

さて、歯みがきに使用される界面活性剤は、まず第一に起ホウ剤（発泡剤ともいわれる）として陰イオン界面活性剤が配合され、さらに乳化剤、発泡補助剤として非イオン界面活性剤が配合される場合もある。陽イオン界面活性剤は、その毒性および歯みがき中の他の成分との反応性の問題から使用されない。

歯みがきが口中において使用される衛生品であるため、界面活性剤としてはつぎの条件を満足する必要がある。

- 1) 味が悪くないこと。一般に界面活性剤は苦味と取れん味があるが、できるだけ味が悪くないことが望ましい
- 2) 色は白色度が高いこと
- 3) いやなにおいがないこと
- 4) 化学的に安定で、自身分解したり、歯みがき中に他の成分と反応して、活性を失わないこと
- 5) 性能。起ホウ剤としては豊かなアワ立ちと、適度なアワの安定性を有すること。また、発泡補助剤、乳化剤としては、その性能がすぐれていること
- 6) 生化学的、薬理的に無害であること。すなわち、急性毒性試験、慢性毒性試験、皮膚に対する刺激試験の結果が満足すべきものであること

以上の諸条件のうち、1) から 5) までは多分に官能的かつ経験的な色彩がこく、実際に歯みがきに配合して使用の可否を決めるのが最良の方法である。

それに対して 6) の条件は、近時サリドマイド禍をはじめとする医薬品の安全性論議の高まりにつれて、界面活性剤も毒性とか刺激性について充分な予備テストを必要とするようになってきた。

歯みがきに限らず、われわれの生活環境から摂取される界面活性剤の動物に対する影響については、かつて本誌上に R.D. Swisher の詳細な総説が、富山によって紹介された³⁾。結論的にいえば、安全度の余地は問題なく大きくて危険であるというような徴候はまったくないことが、この論文に述べられているのであるが、以下に少しくこの問題について触れてみる。

始めにわれわれの生活環境にはいつてくる界面活性剤の量としては、1 日当たり 0.3~3 mg くらいといわれている。その内容を分けて考えると、1) 水からはいるもの。ヒトが 1 日 2 l の水を飲むと仮定すると、アメリカ公衆衛生局の飲料水基準では界面活性剤含有量の上限を 0.5 ppm としているので、1 日の水からの摂取量の上限は 1 mg となる。2) サラや台所用品を完全にすすがないことからくる界面活性剤の摂取量は、Kruger によれば 1 日 0.3 mg 程度とされている。3) 食品についてはいるもの。Shinoda によれば、1 mg のオーダーと推定される。4) 歯みがきからはいるもの。普通歯みがき中には 1~2% の界面活性剤を配合してあるので、1 回使用ごとに 10~20 mg の量となるが、もちろんこれ全部が体中にはいるわけではないので、この 1~2% がのみこまれるか、または吸収されるとするなら、0.1~0.4 mg の量となる。以上、1) から 4) までは合計すると、0.3~3 mg 近辺となる。

一方、界面活性剤の急性毒性と慢性毒性の値が、この論文に記載されている。まず急性毒性であるが、ただ一回の投与で試験動物の半量が平均して死ぬ量を試験動物の体重 1 kg 当たりの値として表わした LD₅₀ で示すと、たとえば、マウス、ラットに対して SDS は 1,000, 2,730, 1,300 という数値が載っている。ヒトの体重を 50 kg とすればこの 50 倍となり、3 mg に比較すれば約 10,000~30,000 倍の数値である。

つぎに慢性毒性であるが、少量の界面活性剤を長期間にわたって投与し、好ましくない影響を調べる。SDS を 1 日 1,000 mg ずつ 8 週間にわたってひとりのヒトに投与した場合、また同じく、1,000 mg を 30 日にわたって 34 人のヒトに投与した場合、有害作用はまったくみられなかった。

これらの結果をみると、さきに述べたように、歯みがきを含めた人間をとりまく環境からの界面活性剤の摂取量はなんら人体に悪い影響を及ぼすものではないことが

よくわかるが、歯みがきに使用する場合は、急性毒性、慢性毒性を調べた上に、ウサギの眼を対象とする刺激試験、歯科医の指導のもとに口内粘膜に対する刺激試験を行ない、安全性の確認を前提として採用する。

これまでに述べた種々の条件を満足し、米国の Accepted Dental Remedies (ADR と略称す) により歯みがき用としてリストアップされている界面活性剤にはつぎのようなものがある。

1) ジオクチルナトリウムスルホサキシネート, NF.

ジオクチルナトリウムスルホサキシネートは、オクチルアルコールの特有のにおいを持ち、溶液および白色のワックス状の弾力ある固体として入手される。1g は大体 70 ml の水に溶解する (25°C)。アルコールとグリセリンには自由に溶け、硬水にも相溶性がある。この化合物は、Aerosol OT という商品名で発売されており、歯みがきへの配合は、U.S., 2,028,091 で特許として登録されている。

2) ナトリウムアルキルスルホアセテート (ナトリウムラウリルスルホアセテート)

ナトリウムアルキルスルホアセテートは、主成分が $\text{ROCOCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ の一般式で示される化合物である。R はアルキル基を示し、主としてラウリルである。商品名 Lathanol LAL で市販されており、市販品は普通不活性物質をいくらか含んでいる。白色粉末で、水に溶かすとわずかにヤシ油のにおいがあり、また acrid の味がする。硬水の溶液は透明である。水溶液は、中性またはわずかにアルカリ性である。ラウリルスルホアセテートの金属塩は、U.S., 2,166,143 で登録されている。

3) ラウリル硫酸ナトリウム, USP (ドデシル硫酸ナトリウム, SDS)

ラウリル硫酸ナトリウムは、一般式 ROSO_3Na で示される。ここで、R はアルキルグループを示し、主として、ラウリル (ドデシル) である。

この化合物は、味その他の諸性質において欠点が少ない、またさきに述べたように毒性についても問題がないので、歯みがき用としてもっとも広く用いられている代表的な界面活性剤である。このものについては、あとに項を改めて述べることにする。

4) スルホコラウレート

スルホコラウレートはつぎの化学式で示される化合物 91% と塩化カリウム 7~8% との混合物である。

白色の結晶性粉末で、冷水にわずかに溶けるが、体温まで暖めると完全に溶ける。歯みがきには 1~2% の配合がすすめられている。

U.S., 2,184,770 は、

で示される化合物の特許である。

ADR に記載されていない、つぎの三つの化合物も広く用いられている。

5) ナトリウムサルフェートモノグリセリド

一般式はつぎのように示される。

U.S., 2,236,828 は、この化合物を配合した歯みがきの特許である。この洗浄剤の特徴はつぎのようにいわれている。

- ①金属塩は大体において溶解性がよい (カルシウム塩、マグネシウム塩を含む)。
- ②本質的に中性である。
- ③表面張力を著しく下げる。
- ④発泡性、乳化力、洗浄性能がすぐれている。
- ⑤においと味がマイルドである。

6) ナトリウムココナツモノグリセリドスルホネート
主成分はつぎのように示され、脂肪酸はヤシ油からとる。

南アフリカ特許 2081-53 (1953) によって申請されているが、その特許によればこの化合物は毒性がなく、色は白色であり、化学的に中性であってカルシウム塩またはマグネシウム塩を含む歯みがき中の他の成分に対しても安定で不活性なのが特長とされている。さらににおいもなく、食物の味を変えることがなく、アワ立ちの性質もよいことが主張されている。

7) ナトリウム N-ラウロイルサルコシネート

化学式はつぎのように示される。

二、三の特許がこの化合物を配合した歯みがきについて登録されている⁴⁾。アメリカ特許によると、この化合物は口中における酸の生成のもととなる酵素の働きを弱め、虫歯を予防する働きがあるといわれている。

以上、ADR に記載されている化合物および一般によく使用されている歯みがき用界面活性剤を列記したが、これらの主目的は、発泡性ということにあった。

歯みがきには、これ以外の目的で使われる界面活性剤もある。すなわち、発泡助剤として、乳化剤として、また分散剤としてである。これらの界面活性剤の配合は

各社のノーハウに属するようであるが、採用に当たっての基準としては、前述のようないくつかのチェックポイントを考慮する必要がある。

それでは、歯みがきには何%ぐらいの界面活性剤が配合されるのであろうか、いくつかの処方例でみてみよう¹⁾。はじめに練歯みがきの例を三つあげる。

処方例 1

第二リン酸カルシウム	42.50(%)
ナトリウムココナツモノグリセリド	2.00
スルホネート	
水	28.35
グリセリン	25.00
アイリッシュモス	1.45
サッカリン	0.10
香 料	0.60

処方例 2

不溶性メタリン酸ナトリウム	26.6(%)
第二リン酸カルシウム	26.6
ガ ム	1.4
香 料	1.6
ラウリル硫酸ナトリウム	1.1
グリセリンおよび水	42.7

処方例 3

第三リン酸カルシウム	26.67(%)
グリセリン	45.40
水	15.40
香 料	0.58
トラガカントガム	0.96
サッカリン	0.10
ナコノール LAL	2.89
第二リン酸アンモニウム	5.00
尿素, 100 mesh	3.00

粉歯みがきの例を一つあげる。

処方例 4

不溶性メタリン酸ナトリウム	76.8(%)
第三リン酸カルシウム	20.0
ラウリル硫酸ナトリウム	1.0
香 料	2.0
サッカリン	0.2

練歯みがきは一般につぎのような方法で製造される。

粘結剤を保湿剤で湿らせて分散させ、水を徐々に加え、よくかくはんして均一な膨潤液をつくる。これに香料、有効成分、研磨剤を加えて混合し、最後に界面活性剤を加え、必要であれば真空中で脱泡し、均一なペーストとする。界面活性剤はアワ立ちやすいので、一番あとに加える。

最後に歯みがきにもっとも多く用いられているラウリル硫酸ナトリウムの製造方法、規格などについて述べる。

製造プロセスの一例を図-1 に示すが、基本的な反応は

であって、そのあと NaOH で中和し、スプレードライヤーで乾燥して製品とする。

歯みがきに使用する場合、ラウリル硫酸ナトリウムの規格は化粧品原料基準に合格するのが前提であり、その内容はつぎのようである⁵⁾。

ラウリル硫酸ナトリウム

Sodium Laurylsulfate

本品は、主としてラウリル硫酸ナトリウム (C₁₂H₂₅Na

図-1 ラウリル硫酸ナトリウム製造プロセスフローシート

O₄S : 288.39) からなるアルキル硫酸ナトリウムである。

性状 本品は白色～淡黄色の結晶または粉末で、わずかに特異なおいがある。

確認試験 (1) 本品の水溶液 (1→10) は、透明またはわずかに混濁し、これを振り混ぜるとき、アワ立つ。

(2) 本品の水溶液 (1→10) は、ナトリウム塩の定性反応 (1) を呈する。

(3) 本品の水溶液 (1→10) に希塩酸を加えて酸性とし静かに煮沸し、冷却した液は、硫酸塩の定性反応を呈する。

純度試験 (1) 酸またはアルカリ ; 本品 1.0 g に水 100 ml を加えて溶かし、フェノールレッド試液 2 滴を加えるとき、液は赤色を呈する。これに 0.1 N-塩酸 0.6 ml を加えるとき、液は、黄色に変わる。

(2) 石油エーテル可溶物 ; 本品約 10 g を精密にはかり、水 100 ml を加えて溶かし、さらにエタノール 100 ml を加えて分液漏斗に移し、石油エーテル 50 ml ずつで 3 回抽出する。液が乳化して分離しにくいときは、塩化ナトリウムを加える。石油エーテル抽出液を合わせ、水 50 ml ずつで 3 回洗い、水浴上で石油エーテルを留去し、残留物を 105° で 15 min 乾燥したのち、重量をはかるとき、その限度は、4% 以下である。

(3) エタノール不溶物 ; 本品約 3 g を精密にはかり、エタノール 100 ml を加え、還流冷却器をつけて水浴上でときどき振り混ぜながら 1 hr 煮沸する。温時、これを重量既知のルツボ形ガラスろ過器 (1 G 3) を用いてろ過し、残留物を温エタノール 100 ml で洗ったのち、105° で 1 hr 乾燥し、重量をはかるとき、その限度は 6.5% 以下である。

乾燥減量 ; 4% 以下 (1 g, 105°, 1 hr)

(昭和 44 年 4 月 15 日受理)

文 献

- 1) E. Sagarin ed., "Cosmetics Science and Technology", 296-360 (1966) 本論文は大体において、この文献によっている。
- 2) T.H. Rider, *Am. Perfumer*, **48**, 41 (1946)
- 3) R.D. Swisher, 富山訳, 油化学, **16**, 138-150 (1967)
- 4) W.J. King, *U.S.*, **2,689,170** (1954); W.J. King, G. M. Salzman, *Brit.*, **728,243** (1955)
- 5) "化粧品原料基準" 第一版, p. 89 (1967)