

## 同一歯のエナメル質表層における各種フッ化物 のとりこみ量についての検討

飯島 洋一 松田 和弘 田沢 光正  
三浦 陽子 高江洲 義矩

岩手医科大学歯学部 口腔衛生学講座\*

〔受付：1978年1月23日〕

抄録：各種フッ化物溶液、フッ化ナトリウム溶液 (NaF, pH 7.0)、酸性フッ素リン酸溶液 (APF, pH 3.6)、フッ化第一錫 (SnF<sub>2</sub>, pH 2.1)、フッ化ジアンミン銀 (Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>F, pH 9.6)、フッ化アンモニウム溶液 (NH<sub>4</sub>F, pH 6.3) のフッ素 (F) 濃度を0.9%に調整し、エナメル質表層へのFの取り込み量を層別分析によって評価・検討した。抜去された健全永久歯 (大白歯, 年齢20~25才) 10歯をそれぞれ6分割し、同一歯の一歯面を対照として、他の5歯面に各種フッ化物を3分間塗布して同一歯による比較を行った。さらに10分間水洗を行った場合のFの取り込み量の変化についても検討した。Fは電極法、Caは原子吸光光度計により測定した。

その結果、各種フッ化物の取り込み量は最表層において最大値を示した。すなわち、APF (2.1μm, 80,000 ppm), SnF<sub>2</sub> (2.4μm, 5,700 ppm), NH<sub>4</sub>F (3.9μm, 4,000 ppm), Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>F (3.2μm, 3,800 ppm), NaF (3.8μm, 2,900 ppm) の順に高い値を示した。特にAPFは表層から内層40μm層まで明らかに高い値を示し、NH<sub>4</sub>F, Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>F, NaFの場合は約3.0μm前後において統計的に有意 (P<0.01) のFの取り込み量を示した (APF, SnF<sub>2</sub>は等分散性なし)。しかし、20μm層より内層では各種フッ化物 (APFを除いて) によるFの取り込み量に有意の差は認められなかった。さらに10分間水洗を行うことにより、著しいF濃度分布の変化が認められたものはNH<sub>4</sub>F, Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Fであった。APF, SnF<sub>2</sub>, NaFは水洗によるF濃度分布の変化は僅かであったが、SnF<sub>2</sub>についてのみ最表層より5μm層前後におけるFの取り込み量に統計的有意性 (P<0.01) が得られた (APFは等分散性なし)。

また、エナメル質表層のF濃度分布は、F濃度 (ppm) と表層からの深さ (μm) の両者に負の高い相関係数 (r = -0.97以上, P<0.01) をもってべき曲線方程式 [y = b X<sup>m</sup> r = 相関係数, y = F濃度 (ppm), X = 深さ (μm)] として表わすことができる。この方法によれば一定の深さにおけるエナメル質表層のF量を検索することが可能である。

### はじめに

フッ化物を歯面に直接塗布することによって齲蝕の発生を予防・抑制する手段は、臨床および公衆衛生の場で今日もっとも広く用いられている方法である。さらに最近では、フッ化物による洗口法も広く用いられる傾向にあるが、乳

幼児を対象とした場合、歯面塗布法の方が公衆衛生の見地からみてすぐれている。永久歯に対しても、齲蝕の発生が萌出途上ないしは萌出後間もない時期に多発する傾向があることは、現在の疫学的調査によってよく認められる現象であり<sup>1-5)</sup>、この時期に順次萌出してくる歯群をターゲット (標的) としてフッ素塗布を行なう

Evaluation on the fluolide uptake in the enamel surfaces with a single tooth from various fluoride solutions.

Yōichi IJIMA, Kazuhiro MATSUDA, Mitsumasa TAZAWA, Yōko MIURA and Yoshinori TAKAESU  
(Department of Preventive Dentistry, Iwate Medical University School of Dentistry, Morioka 020)

\*岩手県盛岡市中央通1丁目3-27 (〒020)

Dent. J. Iwate Med. Univ. 3 : 68-78 1978

ことはきわめて有効な方法である。しかも、フッ素塗布のターゲットとして対象歯をしぼって上顎前歯部に集中的に行らねば、現在、学童の齲蝕疾患でもっとも重視される上顎前歯部の多発性 Caries<sup>2)</sup> に対して相当な抑制効果が期待される。

フッ化物による齲蝕予防法として、Knutson (1947, 1948)<sup>6,7)</sup>らの歯面局所塗布法が、当初広く用いられてきたが、今日までに各種フッ化物の効果が *in vitro*, *in vivo* で検討されてきた。さらに近年、微量分析法の発達によりエナメル質生検法の応用が可能となってきた<sup>8-11)</sup>。このことによりエナメル質中に含まれる微量元素のうち、特にエナメル質表層のフッ素 (F) 濃度レベルが齲蝕感受性および抵抗性と関連のあることが追求されるようになってきた<sup>12,13)</sup>。

しかし、齲蝕予防および抑制に必要なかつ効果的なエナメル質表層 F 濃度レベルについては、いまだに明確な実証がなされていない。このことは齲蝕の発生要因として、エナメル質表層の F 濃度分布のみではなく、表面微細構造、砂糖摂取量と頻度、さらには口腔内微生物による影響も考慮されなければ齲蝕感受性を正しく評価できないことによる。そのため従来より、エナメル質表層 F 濃度分布を可能な限り増加させる応用法が行われてきた。この点に関して、Davies (1973)<sup>14)</sup>はフッ化物応用の経過と効果について最近の review の中で詳細に論じている。しかし、各種フッ化物の F 濃度が異なるために、エナメル質表層における F の効果を比較ないし評価することは容易でない。

そこで今回、われわれは、エナメル質表層に対する各種フッ化物の F 濃度を同一 (F として 0.9%) にして *in vitro* における F の取り込み量をエナメル質の層別分析によって評価することを試みた。使用したフッ化物溶液はフッ化ナトリウム溶液、酸性フッ素リン酸溶液、フッ化第一錫溶液、フッ化ジアンミン銀、フッ化アンモニウム溶液であり、本実験結果とこれらフッ化物の特性について考察した。

## 材 料 と 方 法

### 1. 実験歯面について

実験に供した歯牙は、抜去された健全永久歯 (大白歯, 年齢20~25才) 10歯である。各歯を6分割して、同一歯の一歯面を対照とし、他の5歯面に各種フッ化物溶液 (5種) を塗布して同一歯による比較を行った。分割された各歯面は、可及的に歯面損傷または白斑のない健全面を実験歯面とするように、約4×4mmの大きさの enamel block として作製された。さらに、この enamel block はプラスチック棒に wax で固定され、実験歯面としての window が作製された。その後、蒸留水で24時間水洗された。

### 2. 各種フッ化物溶液の調製および塗布術式

実験に用いた各フッ化物溶液 (pH は比色測定) は、フッ化ナトリウム溶液 (NaF, pH 7.0)、酸性フッ素リン酸溶液 (APF, pH 3.6)、フッ化第一錫溶液 (SnF<sub>2</sub>, pH 2.1)、フッ化アンモニウム溶液 (NH<sub>4</sub>F, pH 6.3)、フッ化ジアンミン銀 (Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>F, pH 9.6) であり、各フッ化物の F 濃度を 0.9% に調製して使用した。実験歯 10 歯に対し、同一歯から得られた一つの enamel block を control とし、他の 5 歯面の enamel block は実験群として各フッ化物溶液を 3 分間塗布させた。塗布直後、実験歯面に対してはフッ化物残留液を洗い流すために水洗 (15 sec) を行った。次に実験歯を、さらに 10 分間水洗を行う群 (5 歯) と水洗を行わない群 (5 歯) の 2 群に分けた。

### 3. 被検歯面の etching による F および Ca の測定

被検歯面の etching は、あらかじめポリ試験管に注入された 0.5 M HClO<sub>4</sub> 溶液 1.0 ml に各時間浸漬して行った。浸漬時間はそれぞれ、20, 10 (30), 30 (60), 60 (120), 60 (180), 60 (240) sec である (カッコ内は累積時間)。この方法によれば、エナメル質表層から内層 80 μm 層前後までの層別 F 濃度分布の分析が可能である。浸漬後、enamel block をただちに取り出

し0.5 Mクエン酸ナトリウム 4.0 mlを加えた。クエン酸ナトリウムを加えるとき, enamel block 上の HClO<sub>4</sub> 残留液を洗い流すようにして試験管に注入し, 全量を5.0 mlとしFの分析を行った<sup>15)</sup>。

Fの測定は, フッ素複合電極(ORION, Model 96-09)を用いた。測定中の溶液は攪拌子(10 mm)とマイクロスターラー(発熱防止)を用いて攪拌された。F測定後, 全量 5.0ml から 1.0 ml を別の試験管に採り蒸留水 9.0 ml を加えて全量 10 ml とし, 十分に攪拌後, 原子吸光度計(日立 508 A)で Ca を測定した。

#### 4. etchingされたエナメル質の深さの算出

Ca 量より溶出したエナメル質重量(μg)を算出し(エナメル質中Ca含量37%として), 次式に代入して深さ(μm)を求める。

$$\text{深さ}(\mu\text{m}) = \frac{\text{溶出したエナメル質量}(\mu\text{g})}{2.95 \times \text{測定面積}(\text{mm}^2)}$$

(2.95: エナメル質の比重)

### 結 果

各種フッ化物の F 濃度を 0.9% に調製し, エナメル質表層への F の取り込み量を層別分析によって評価・検討した。

I) 塗布後, 水洗(10分間)を行わない場合のエナメル質表層への F の取り込み量について

各種フッ化物溶液別に, エナメル質表層から内層80μm層前後までの層別 F 濃度分布を Table 1 に示してある。これらの分析結果によれば, 明らかに高い取り込み量を示したのは APF で

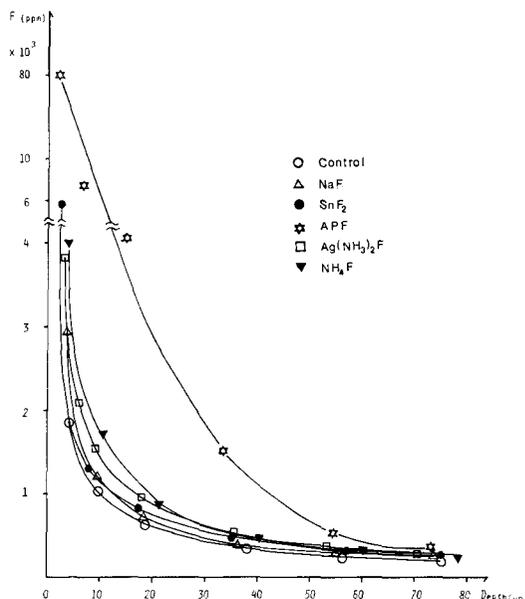


Fig.1 Average fluoride concentration (ppm) and depth (μm) were obtained with only instant water splashing for 15 seconds after fluoride topical application.

Table 1 Average fluoride concentration (ppm) and depth (μm) were obtained with only instant water splashing for 15 seconds after fluoride topical application.

Cumulative etching time (sec)	3-minute treatment with various fluoride solutions (F=0.9%)					
	Control	NaF	SnF <sub>2</sub>	APF	Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> F	NH <sub>4</sub> F
20	1838 ± 424* 3.9 ± 0.3	2920 ± 459* 3.8 ± 0.4	5736 ± 1142* 2.4 ± 0.3	80088 ± 4480* 2.1 ± 0.2	3822 ± 648* 3.2 ± 0.3	4034 ± 590* 3.9 ± 1.0
30	1064 ± 287 9.5 ± 0.6	1234 ± 172 9.6 ± 1.3	1254 ± 125 7.2 ± 0.8	7640 ± 2048 7.0 ± 1.2	1538 ± 327 8.2 ± 1.0	1726 ± 541 9.6 ± 1.6
60	635 ± 313 18.4 ± 2.4	628 ± 163 18.6 ± 1.3	775 ± 280 16.8 ± 2.2	4300 ± 1796 15.6 ± 2.0	963 ± 387 17.7 ± 0.6	841 ± 240 20.5 ± 2.0
120	382 ± 224 37.0 ± 5.0	488 ± 138 36.5 ± 3.1	419 ± 177 35.4 ± 5.2	1488 ± 618 33.7 ± 4.5	502 ± 210 34.9 ± 2.0	469 ± 180 40.2 ± 5.6
180	257 ± 149 55.6 ± 8.3	286 ± 64 55.8 ± 4.6	277 ± 78 56.0 ± 6.8	474 ± 200 53.7 ± 6.3	341 ± 121 52.3 ± 3.5	317 ± 171 59.7 ± 4.6
240	211 ± 115 75.2 ± 12.3	222 ± 55 74.9 ± 6.6	244 ± 67 75.3 ± 11.6	325 ± 139 72.6 ± 7.5	269 ± 75 69.9 ± 4.2	248 ± 132 78.2 ± 10.9

\* Mean ± S.D. (Each standard deviations were obtained from five Samples)

あった。APFは30 $\mu$ m層にいたるまで1,500 ppm代であり、他のフッ化物溶液によるFの取り込み量に比較して表層から内層40 $\mu$ m層まで明らかに高い値を示している。さらに最表層においては、APF (2.1 $\mu$ m, 80,000 ppm), SnF<sub>2</sub> (2.4 $\mu$ m, 5,700 ppm), NH<sub>4</sub>F (3.9 $\mu$ m, 4,000 ppm), Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>F (3.2 $\mu$ m, 3,800 ppm), NaF (3.8 $\mu$ m, 2,900 ppm)の順序にFの取り込み量は高い値を示した。しかし、APFを除いて他のフッ化物の場合は20 $\mu$ m層より内層にいたるに従って、明らかな差は認めがたくなる。Fig. 1にこの関係を図示してある。すなわち、各種フッ化物ともにエナメル質表層においてFの取り込み量は最大値を示し、等分散性の得られないSnF<sub>2</sub>, APFを除いて、NH<sub>4</sub>F, Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>F, NaFの場合はcontrolに比較して統計的に有意な(P<0.01)F量が認められた。また、10 $\mu$ m層前後にいたると、NH<sub>4</sub>F, Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Fの場合のみ有意性(P<0.05)が認められたが、一方、20 $\mu$ m層より内層ではFの取り込み量について有意の差は認められなかった。

次にFig. 1より、エナメル質表層のF濃度レベルは表層において高く、内層に向かって一定の比率をもって減少する分布型を示すことから、

最小自乗法によりベキ曲線方程式〔 $y = b X^m$  r : 相関係数  $y = F(\text{ppm})$   $X = \text{depth}(\mu\text{m})$ 〕として表わすことが可能である。そこで一定の深さにおけるエナメル質表層F濃度を各フッ化物溶液別に求めたのがTable 2である。SnF<sub>2</sub>は最表層において高いF濃度レベルを示した(Table 1)が、これらの統計的方法によれば、SnF<sub>2</sub>の場合は3 $\mu$ m層より内層ではNaFの場合と同様の分布型を示していることが認められた。また、10 $\mu$ m層まで有意のF量を示したNH<sub>4</sub>F, Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Fはcontrolが1,000 ppm以下であるのに対して、1,400~1,600 ppm代であった。一方、20 $\mu$ m層より内層ではAPFを除いてフッ化物溶液の差によるFの取り込み量に明らかな差は認められないことが理解される。

II) 塗布後10分間の水洗を行った場合のエナメル質表層へのFの取り込み量について

各種フッ化物溶液の塗布後、10分間水洗を行った際のFの取り込み量はTable 3に示してある。水洗を行うことにより、著しいF濃度分布の変化が認められたものは、NH<sub>4</sub>F, Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>F

Table 2 Fluoride concentration in enamel computed from  $Y = b X^m$  formula in each distances (15 sec splash washing after fluoride topical application)

Fluoride Solution	Y = b X <sup>m</sup> y = F (ppm) x = depth ( $\mu$ m)	Fluoride concentration in enamel (ppm)						
		3 $\mu$ m	6 $\mu$ m	10 $\mu$ m	15 $\mu$ m	20 $\mu$ m	30 $\mu$ m	60 $\mu$ m
Control	Y = 5373 X <sup>-0.7441</sup> (r = -0.9982)	2372	1416	969	716	578	428	255
NaF	Y = 8491 X <sup>-0.8394</sup> (r = -0.9941)	3376	1887	1229	874	687	489	273
SnF <sub>2</sub>	Y = 9869 X <sup>-0.8861</sup> (r = -0.9874)	3728	2017	1283	896	694	485	262
APF	Y = 212827 X <sup>-1.4958</sup> (r = -0.9914)	41148	14590	6796	3705	2410	1314	466
Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> F	Y = 10056 X <sup>-0.8489</sup> (r = -0.9981)	3957	2197	1424	1009	791	560	311
NH <sub>4</sub> F	Y = 14139 X <sup>-0.9276</sup> (r = -0.9999)	5103	2683	1670	1147	878	603	317

Table 3 Average fluoride concentration (ppm) and depth ( $\mu\text{m}$ ) were obtained with instant water splashing for 15 seconds and then successively with ten min water splashing after fluoride topical application.

Cumulative etching time (sec)	3-minute treatment with various fluoride solutions (F=0.9%)					
	Control	NaF	SnF <sub>2</sub>	APF	Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> F	NH <sub>4</sub> F
20	1916±500* 4.1±0.8	3046±1182* 3.4±0.8	5139±1133* 2.0±0.2	34375±2848* 2.3±0.9	1954±126* 3.5±0.1	2818±1029* 3.4±1.3
30	990±397 9.4±1.3	1336±115 8.2±1.6	2063±110 5.6±0.2	5157±438 6.6±1.1	1143±189 7.9±0.6	1224±223 8.4±2.2
60	500±211 19.3±1.2	750±192 17.9±0.8	1095±259 13.4±3.7	4355±544 14.5±1.6	669±56 15.4±0.6	783±88 18.4±5.0
120	274±101 40.0±1.8	397±172 39.2±1.0	564±175 32.9±4.5	1323±537 30.5±1.1	377±18 29.7±0.5	339±16 36.1±2.7
180	200±86 61.7±2.1	222±105 58.2±3.3	348±70 51.3±3.3	395±18 47.1±0.1	257±13 45.9±0.3	239±3 53.4±2.6
240	159±62 83.4±3.3	164±84 77.0±6.0	260±78 73.2±7.5	280±14 63.1±2.2	196±16 60.9±2.0	181±25 72.3±5.3

\* Mean ± S. D. (Each standard deviations were obtained from five samples)

Table 4 Fluoride concentration in enamel computed from  $Y = b X^m$  formula in each distances (15 sec splash washing and then successively with ten min water splashing after fluoride topical application)

Fluoride Solution	Y = b X <sup>m</sup> y = F (ppm) x = depth ( $\mu\text{m}$ )	Fluoride concentration in enamel (ppm)						
		3 $\mu\text{m}$	6 $\mu\text{m}$	10 $\mu\text{m}$	15 $\mu\text{m}$	20 $\mu\text{m}$	30 $\mu\text{m}$	60 $\mu\text{m}$
Control	Y = 6210X <sup>-0.8358</sup> (r = -0.9993)	2479	1389	906	646	508	362	203
NaF	Y = 9610X <sup>-0.9129</sup> (r = -0.9989)	3525	1872	1174	811	624	431	229
SnF <sub>2</sub>	Y = 8903X <sup>-0.8151</sup> (r = -0.9989)	3636	2067	1363	979	775	557	316
APF	Y = 108815X <sup>-1.3927</sup> (r = -0.9757)	23561	8973	4405	2505	1678	954	363
Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> F	Y = 5800X <sup>-0.8117</sup> (r = -0.9981)	2378	1355	895	644	510	367	209
NH <sub>4</sub> F	Y = 8770X <sup>-0.8977</sup> (r = -0.9957)	3271	1756	1110	771	596	414	222

であった。これら両者の場合、水洗した結果 NaF の場合と同様の F 濃度分布を示すことが Fig. 2 から確認される。しかも、両者はともに最表層においても F の取り込み量は有意の差が得られなかった。しかし、Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>F の場合、水洗の有無にかかわらず、脱灰されたエナメル質の深さは最小で control の 75~85 $\mu\text{m}$  に比較して 70 $\mu\text{m}$  以下となっている。

これに対し、水洗によっても F 濃度分布の変化が僅かしか認められなかったものは、APF, SnF<sub>2</sub>, NaF の各フッ化物溶液塗布の場合であった。特に APF は依然、高い F 濃度分布を示しているが、統計的に有意 (P<0.001) な F の取り込み量が得られたのは最表層より 5 $\mu\text{m}$  層前後における SnF<sub>2</sub> のみであった (APF : 等分散性なし)。また Table 4 より先の場合と同様

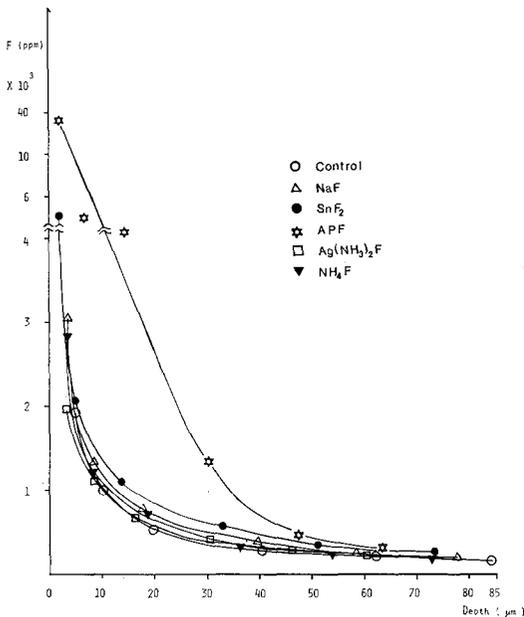


Fig. 2 Average fluoride concentration (ppm) and depth ( $\mu\text{m}$ ) were obtained with instant water splashing for 15 seconds and then successively with ten min water splashing after fluoride application.

に、一定の深さにおけるエナメル質表層の F 濃度分布を検討すると、APF,  $\text{SnF}_2$ , NaF,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{F}$  の順序に表層より内層に向けて移行していることが明らかになった。

### 考 察

今回、各種フッ化物の F 濃度を 0.9% に調製して、F の取り込み量をエナメル質の層別分析によって評価した。エナメル質表層における F 濃度分布の特徴は、表層において著しく高く内層に向けて急激に減少することが知られている。この F 濃度分布は、Brudevold (1956, 1958)<sup>16,17)</sup> が指摘したように、すでに萌出前のエナメル質に認められる。さらに萌出後は飲料水、食品、唾液に由来する F がエナメル質に特異的に取り込まれるとしている。このようにしてエナメル質表層に取り込まれた F の特性として耐酸性の向上があげられる<sup>18,19)</sup>。F の歯面局所塗布法は、齲蝕感受性あるいは抵抗性との

関連からエナメル質に可能な限り F を取り込ませる方法が従来より行われている<sup>20-25)</sup>。

### I) エナメル質表層における F の取り込み量について

本実験成績によれば、エナメル質最表層約 3.0  $\mu\text{m}$  前後における F の取り込み量は APF,  $\text{SnF}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{F}$ , NaF の順序に高い値を示した。APF による F の取り込み量は各歯牙によって変動が大きく、等分散性が得られなかったが、他のフッ化物に比較して表層より内層 40  $\mu\text{m}$  層まで明らかに高い F 濃度分布を示した。APF による F の取り込み量をさらに増加させる目的で Aasenden (1968)<sup>21)</sup> らは、0.05M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液で 1 分間、前処理を行う方法を提唱し、DePaola ら<sup>22)</sup> は同様の方法を臨床的に応用しその有効性を確認している。さらに Mellberg (1973) ら<sup>23)</sup> は酸処理を行った場合、F の取り込み量が約 5 倍増加する結果を得た。

次に、 $\text{SnF}_2$  は最表層においてのみ F の取り込み量が高い傾向が認められ、内層においては NaF の分布型とほぼ同一であった。しかも、 $\text{SnF}_2$  溶液の pH 2.1 と酸性であることを考慮すると、Brudevold (1956) ら<sup>20)</sup> が指摘したように、溶液の pH が酸性の場合のみ F, Sn とともにエナメル質表層に明らかに取り込まれることは理解される。

さらに、エナメル質表層 10  $\mu\text{m}$  層まで統計的に有意 ( $P < 0.05$ ) の F の取り込み量が認められた  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{F}$  の pH はそれぞれ 6.3, 9.6 であった。Caslavská (1971) ら<sup>27)</sup> は pH あるいは F 濃度を变化させた場合の F の取り込み量を詳細に検討し次のように報告している。すなわち、同一 pH 4.4, F 濃度 1.27% で、 $\text{NH}_4\text{F}$ , NaF を比較した場合、0.05M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  で 1 分間前処置を行うと、7.0  $\mu\text{m}$  層において NaF が 2,000 ppm 前後に対して、 $\text{NH}_4\text{F}$  は 20,000 ~ 30,000 ppm と約 10 倍以上の取り込み量を示した。しかも pH が高くなると (pH 6.0 では)、取り込み量が半分以下になるとしている。また  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{F}$  は X ray-microanalysis による元

素分析では F, Ag はそれぞれ 20 $\mu$ m, 10 $\mu$ m 層まで明らかに取り込まれることが確認されている<sup>28)</sup>が、健全歯に対して有意の F 量を取り込み得る深さは、今回の結果を考慮すると 10 $\mu$ m 前後であると思われる。

NaF については僅かに、最表層 3.8 $\mu$ m 層においてのみ 2,900 ppm と有意 ( $P < 0.05$ ) の取り込み量を示した。NaF により取り込み量を増加させる方法は 1.1% NaF Gel の応用回数を増加して、5 $\mu$ m 層における F 量が 2,800 ppm であると報告した Mellberg (1968, 1970)<sup>23), 24)</sup> 以外は用いるフッ化物の pH を低下させて主に使用されている。

## II) エナメル質表層に取り込まれた F 量に対する水洗の影響

各種フッ化物塗布後、10 分間の splash-washing を行った場合、著しい F 濃度分布の変化が認められたのは、NH<sub>4</sub>F, Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>F であった。水洗後の F 濃度分布は NaF の場合と同様であった。

APF, SnF<sub>2</sub> は、エナメル質 F 量が僅かに減少したが相対的に高い F 濃度分布を示し、SnF<sub>2</sub> についてのみ表層から 5 $\mu$ m 前後において有意 ( $P < 0.001$ ) の F 量であった。Kirkegaard (1977)<sup>29)</sup> は、各種フッ化物のうち、APF (1.2% F, pH 2.3), NaF (0.9% F, pH 7), SnF<sub>2</sub> (1.94% F, pH 2.2) を 5 分間塗布 (小白歯) したのち 30sec 水洗した結果について報告している。F の取り込み量は APF, NaF, SnF<sub>2</sub> の順序であり 3 $\mu$ m 層まで有意性が認められた。F 濃度分布については著者らの結果と同様のパターンを示した。SnF<sub>2</sub> の取り込み量は F 濃度が高いにもかかわらず、低い値を示した。これは水洗操作および時間が異なるためと思われる。

エナメル質の層別 F 濃度分布を知る方法として、従来より etching されたその深さにおける F 濃度を比較検討してきた。しかし F の局在性あるいは enamel wear による変動<sup>30), 31)</sup> を考慮すると、一定の深さにおける F 濃度分析の必要性が、今後、高まるものと考えられる。

エナメル質表層に取り込まれた F は、徐々に溶出することが従来より知られている。In vitro における水洗によって、Mellberg (1966) ら<sup>32)</sup> は APF (F = 1.2%, pH 3.0) を塗布後、6~7 日後には対照歯の F 量と差がなくなるとしており、Richardson (1967) ら<sup>36)</sup> は同一条件においては 24 時間で減少することを確認した。さらに Arends (1975) ら<sup>37)</sup> は同様の結果を APF, NH<sub>4</sub>F について報告している。これらはいずれもフッ素電極により測定されているが、これに対して Baud and Bang (1970)<sup>38)</sup> は X ray microanalysis を使用し、Lovell (1973)<sup>39)</sup> は <sup>18</sup>F を用いた結果より次のように結論している。すなわち、APF, SnF<sub>2</sub>, NaF (F として 1.2%) 塗布の場合、エナメル質表層の F 濃度は水洗時間 (分) の平方根に比例して減少する傾向があるとしている。

しかし、エナメル質表層から溶出してくる F は、フッ化物溶液の pH, F 濃度、塗布時間、共存イオン等によって異なり、さらには、口腔内の環境、特に唾液の性状によって左右されることが考えられる。このことは In vivo における実験成績からも考察される。Mellberg (1966)<sup>32)</sup> らによると、APF 塗布 1 週間後では、取り込まれた F 量の約 2/3 が減少するが 2 週間はほとんど変化が認められなかった。Wei (1975) ら<sup>40)</sup> は、0.05M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> で 1 分間、前処置ののち、APF (1.23% F, pH 3.2), NH<sub>4</sub>F (F 1.2%, pH 4.4) を比較して両者の F の取り込み量は 3 ヶ月後には対照と差が認められなかったとしている。一方、Ahrens (1976)<sup>41)</sup> は NaF tablet (1mg/day) を用いた場合、3~4 日後に control に比較して F の取り込み量には有意性が認められなかったと報告している。

唾液の特性として、parotid saliva の唾液中 (自然、刺激) には Ca<sup>2+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> がそれぞれ 1.3 milli mole/l, 3.2 milli mole/l 以上存在する。しかも唾液中のこれらの濃度は CaF<sub>2</sub> に対して飽和以下であるが、Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub> に対しては過飽和であることの特徴を有している<sup>42)</sup>。In vivo においてエナメル質表層から F の溶出が

徐々に行われる第一の要因はこの唾液の性状であると考えられる。

エナメル質表層での反応生成物の検索には、SEM, X線回折法が従来より用いられている。これらの結果を考慮すると、溶出すFの由来は、各種フッ化物溶液の未反応のフッ素、あるいは反応生成物である  $\text{CaF}_2$  に由来するものと思われる<sup>43-50</sup>。また、 $\text{SnF}_2$  溶液の場合には、 $\text{Sn}_3\text{F}_3\text{PO}_4$  の生成が考えられるが、Wei (1974, 1977)ら<sup>44,45,50</sup>が報告しているように $\text{Sn}_3\text{F}_3\text{PO}_4$  の生成には、10%  $\text{SnF}_2$  の場合であっても浸漬時間が16分以上を要する。また、 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{F}$  の場合は  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  の生成も考えられる。この  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  はエナメル質の耐酸性をさらに向上させ、そのことが齲蝕抑制効果に有効であると思われる<sup>49</sup>。

齲蝕予防、抑制をおし進めるためには、Fの応用は重要性を増すことであろう。

## ま と め

各種フッ化物溶液、NaF (pH 7.0), APF (pH 3.6),  $\text{SnF}_2$  (pH 2.1),  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{F}$  (pH 9.6),  $\text{NH}_4\text{F}$  (pH 6.3) のエナメル質表層へのFの取り込み量を検索する目的で、F濃度を0.9%に調製し、抜去・大白歯(年齢20~25才)10歯について層別分析によって評価・検討した。

各種フッ化物のエナメル質表層の取り込み量は最表層において最大値を示した。すなわち、APF (2.1  $\mu\text{m}$ , 80,000 ppm),  $\text{SnF}_2$  (2.4  $\mu\text{m}$ ,

5,700 ppm),  $\text{NH}_4\text{F}$  (3.9  $\mu\text{m}$ , 4,000 ppm),  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{F}$  (3.2  $\mu\text{m}$ , 3,800 ppm), NaF (3.8  $\mu\text{m}$ , 2,900 ppm) の順に高い値を示した。特に APF は表層から内層 40  $\mu\text{m}$  層まで明らかに高い値を示した。 $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{F}$ , NaF の場合は約3.0  $\mu\text{m}$  層前後において、control に比較してFの取り込み量は統計的な有意性 ( $P < 0.01$ ) が認められた (APF,  $\text{SnF}_2$  は等分散性なし)。しかし、20  $\mu\text{m}$  層より内層では各種フッ化物 (APFを除いて) によるFの取り込み量に有意の差は認められなかった。さらに10分間水洗を行うことにより、著しいF濃度分布の変化が認められたものは  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{F}$  であった。APF,  $\text{SnF}_2$ , NaF は水洗によるF濃度分布の変化は僅かであったが、 $\text{SnF}_2$  についてのみ最表層より 5  $\mu\text{m}$  層前後におけるFの取り込み量に統計的な有意性 ( $P < 0.01$ ) が認められた (APFは等分散性なし)。

また、エナメル質表層のF濃度分布は、F濃度 (ppm) と表層からの深さ ( $\mu\text{m}$ ) の両者に負の高い相関係数 ( $r = -0.97$ 以上  $P < 0.01$ ) をもって、べき曲線方程式 [ $y = b X^m$   $r =$ 相関係数,  $y =$  F濃度 (ppm),  $X =$ 深さ ( $\mu\text{m}$ )] として表わすことができる。この方法によれば一定の深さにおけるエナメル質表層のF量を検索することが可能である。

(本研究の一部は昭和50年度文部省科学研究費総合研究によった。)

**Abstract:** The fluoride uptake in the enamel surfaces was measured in vitro. Test solutions of sodium fluoride (NaF, pH 7.0), acidurated phosphate fluoride (APF, pH 3.6), stannous fluoride ( $\text{SnF}_2$ , pH 2.1), ammoniacal silver fluoride [ $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{F}$ , pH 9.6], ammonium fluoride ( $\text{NH}_4\text{F}$ , pH 6.3) were prepared containing 0.9% of fluoride concentration adjusted in the laboratory.

Extracted molars (10 samples, 20-25 years) were treated for 3 min with the five solutions and all samples were rinsed for 15 sec and then five samples were successively rinsed for 10 min. Six successive layers of enamel surface (up to about 85  $\mu\text{m}$ ) were etched away by exposure to 1.0 ml of 0.5 M perchloric acid. Concentration of fluoride was determined by a combination fluoride electrode (ORION, 69-09) and calcium by atomic absorption spectrophotometry (HITACHI, 508 A).

The results were as follows:

1. The fluoride uptake due to treatment with each fluoride solution varied considerably, especially in the superficial layer.

2. A considerable difference in fluoride uptake was found. The APF produced the highest uptake until at the depth of 40  $\mu\text{m}$ , however, was not statistically significant because of its variation of fluoride reaction on the surface.
3. The order of fluoride concentration increased in the surface was the APF,  $\text{SnF}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{F}$  and  $\text{NaF}$  solutions in turn.
4. In the case of the  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{F}$  and  $\text{NaF}$  solutions, fluoride uptake showed a statistically significant ( $p < 0.01$ ) increase at a distance of 3  $\mu\text{m}$  from the enamel surface.
5. The fluoride uptake at a distance of about 20  $\mu\text{m}$  below the enamel surface was slight in all solutions, except in the case of APF.
6. When the treated enamel was washed in distilled water for 10 min, fluoride distribution was drastically changed in the case of  $\text{NH}_4\text{F}$  and  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{F}$ .
7. A significant increase of fluoride ( $p < 0.01$ ) was found from the surface to 5  $\mu\text{m}$  of enamel by the  $\text{SnF}_2$  treatment.
8. The fluoride levels after treatment followed a similar pattern of control whether washed or not. Furthermore, distribution of fluoride will be determined using the formula of  $Y = bX^m$  for the relationship between fluoride concentration (ppm) and depth ( $\mu\text{m}$ ) from the surface of enamel as a standardized value.

#### 文 献

- 1) 原田 潮, 飯島洋一, 松田和弘, 高江洲義矩 : 乳歯および永久歯齲蝕予防のための地域歯科保健活動, 岩医大歯誌, 1 : 150-161, 1976.
- 2) 田沢光正, 原田 潮, 飯島洋一, 松田和弘, 高江洲義矩, 原田順男 : 学童の齲蝕罹患傾向と処置歯率に関する疫学的分析, 岩医大歯誌, 2 : 42, 1977.
- 3) 田沢光正, 飯島洋一, 松田和弘, 三浦陽子, 高江洲義矩 : 地域歯科保健活動による乳歯のう蝕予防効果, 東北学校保健学会誌, 25 : 28, 1977.
- 4) 田沢光正, 飯島洋一, 松田和弘, 奈良吉剛, 高江洲義矩, 久米田俊英 : フッ素地区および非フッ素地区における歯種別齲蝕罹患性の検討, 口衛誌 27 : 166, 1977.
- 5) 宮野 稔, 川越武久, 大沢三武郎 : 萌出途上および萌出後間もない第一大臼歯の齲蝕罹患について, 口衛誌, 24 : 235-239, 1974.
- 6) Knutson, J. W. : Sodium fluoride solutions : Technic for application to the teeth, *J. amer. dent. Ass.*, 36 : 37-39, 1948.
- 7) Knutson, J. W., and Feldman, F. M. : The effects of various numbers of topical application of sodium fluoride on dental caries experience. N. Report of findings with two, four and six applications, *Pub. Health Rep.*, 62 : 425-428, 1947.
- 8) Brudevold, F., McCann, G. H. and Grøhn, P. : An enamel biopsy method for determination of fluoride in human teeth, *Archs oral Biol.* 13 : 877-855, 1968.
- 9) Hotz, P., Mühleman, H. R., and Schait, A. : A new method of enamel biopsy for fluoride determination, *Hel. odont. Acta*, 14 : 26-29, 1970.
- 10) Bruun, C., Munksgaard, E. C., and Stoltze, K. : A field biopsy method for fluoride determinations in human surface enamel, *Community dent. oral Epidemiol.*, 3 : 217-222, 1975.
- 11) Brudevold, F., Reda, A., Aasenden, R., and Bakhos, Y. : Determination of trace elements in surface enamel of human teeth by a new biopsy procedure, *Archs. oral Biol.*, 20 : 667-673, 1975.
- 12) Depaola, P. F., Brudevold, F., Aasenden, R., Moreno, E. C., Englander, H., Bakhos, Y., Bookstein, F. and Warram, J. : A pilot study of the relationship between caries experience and surface enamel fluoride in man, *Archs oral Biol.*, 20 : 859-864, 1975.
- 13) 飯島洋一, 松田和弘, 原田 潮, 田沢光正, 高江洲義矩 : エナメル質表層におけるフッ素濃度分布 (II) - エナメル質生検法による検討 - 口衛誌 27 : 2-7, 1977.
- 14) Davies, G. N. : Fluoride in the prevention of dental caries - A tentative cost-benefit analysis, *British dental Journal*, 35 : 293-297, 1973.
- 15) McCann, H. G. : Determination of fluoride in mineralized tissues using the fluoride ion electrode, *Archs oral Biol.* 13 : 475-477, 1968.
- 16) Brudevold, F., Gardner, DE., and Smith, FA. : The distribution of fluoride in human enamel, *J. dent. Res.*, 35 : 420-429, 1956.
- 17) Isaac, S., Brudevold, F., Smith, FA., and Gardner, DE. : The relation of fluoride in the drinking water to the distribution of

- fluoride in enamel, *J. dent. Res.*, 37 : 318-325, 1958.
- 18) Volker, J. F., Studies on the acid solubility of human enamel, *J. dent. Res.*, 19 : 35-40, 1940.
- 19) Isaac, S., Brudevold, F., Smith, F. A., and Gardner, D. E., : Solubility rate and natural fluoride content of surface and subsurface enamel, *J. dent. Res.*, 37 : 254-263, 1958.
- 20) Brudevold, F., Steadman, L. H., Gardner, D. E., Rowley, J., Little, M. F., and B. S., Rochester, N. Y., : Uptake of tin and fluoride by intact enamel, *J. amer. dent. Ass.*, 53 : 159-164, 1956.
- 21) Aasenden, R., Brudevold, F., and McCann, H. G., : The response of intact and experimentally altered human enamel to topical fluoride, *Archs. oral Biol.*, 13 : 543-552, 1968.
- 22) Shannon, I. L., : Invitro enamel solubility reduction through sequential application of acidulated phosphofluoride and stannous fluoride, *J. canad. dent. Ass.*, 8 : 308-310, 1970.
- 23) Mellberg, JR., Nicholson, CR., Miller, BG., and Englander, HR., : Acquisition of fluoride in vivo by enamel from repeated topical sodium fluoride applications in a fluoridated area : A preliminary report, *J. dent. Res.*, 47 : 733-736, 1968.
- 24) Mellberg, JR., Nicholson, CR., Miller, BG., and Englander, HR., : Acquisition of fluoride in vivo by enamel from repeated topical sodium fluoride applications in a fluoridated area : Final report, *J. dent. Res.*, 49 : 1473-1477, 1970.
- 25) Mellberg, JR., and Loertscher, KL., : Fluoride acquisition in vitro by etched enamel from acidulated phosphate-fluoride preparations, *J. dent. Res.*, 52 : 447-450, 1973.
- 26) DePaola, P. F., Aasenden, R., and Brudevold, F., : The use of topically applied acidulated phosphate-fluoride preceded by mild etching of the enamel : A one-year clinical trial, *Archs. oral Biol.*, 16 : 1153-1163, 1971.
- 27) Caslavaska, V., Brudevold, F., Vrbic, V., and Moreno, E. C., : Response of human enamel to topical application of ammonium fluoride, *Archs. oral Biol.*, 16 : 1173-1180, 1971.
- 28) 下岡正八 : 硝酸銀と弗化ジアミン銀溶液の正常歯質微細構造への浸透について, 歯学, 59 : 534-566, 1972.
- 29) Kirkegaard, E., : In vitro fluoride uptake in human dental enamel from various fluoride solutions, *Caries Res.*, 11 : 16-23, 1977.
- 30) Hargreaves, J. A., : Enamel wear in deciduous teeth with age, related to surface fluoride content, *Caries Res.*, 1 : 32-41, 1967.
- 31) Weatherell, J. A., Robinson, C., and Hallsworth, A. S., : Changes in the fluoride concentration of the labial enamel surface with age, *Caries Res.*, 6 : 312-324, 1972.
- 32) Weatherell, J. A., Hallsworth, A. S., Robinson, C., : The effect of tooth wear on the distribution of fluoride in the enamel surface of human teeth, *Archs. oral Biol.*, 20 : 1175-1189, 1973.
- 33) Aasenden, R., : Post-eruptive changes in the fluoride concentrations of human tooth surface enamel, *Archs. oral Biol.*, 20 : 359-363, 1975.
- 34) Weatherell, J. A., Naylor, G., and Hallsworth, A. S., : Measurement of topical fluoride acquired by sound human enamel, *Caries Res.*, 11 : 231-236, 1977.
- 35) Mellberg, J. R., Laakso, P. V., and Nicholson, C. R., : The acquisition and loss of fluoride by topically fluoridated human tooth enamel, *Archs. oral Biol.*, 11 : 1213-1220, 1966.
- 36) Richardson, B., : Fixation of topically applied fluoride in enamel, *J. dent. Res.*, 46 : 87-91, 1967.
- 37) Arends, J., and Schuthof, J., : Fluoride content in human enamel after fluoride application and washing- An in vitro study, *Caries Res.*, 9 : 363-372, 1975.
- 38) Baud, C. A., and Bang, S., : Electron probe and X-ray diffraction microanalyses of human enamel treated in vitro by fluoride solution, *Caries Res.*, 4 : 1-13, 1970.
- 39) Lovelock, D. J., : The loss of topically applied fluoride from the surface of human enamel in vitro, using  $^{18}\text{F}$ , *Archs. oral Biol.*, 18 : 27-29, 1973.
- 40) Wei, SH. Y., and Schulz, E. M. jr., : In vivo microsampling of enamel fluoride concentrations after topical treatments, *Caries Res.*, 9 : 50-58, 1975.
- 41) Ahrens, G., : Effect of fluoride tablets on uptake and loss of fluoride in superficial enamel in vivo, *Caries Res.*, 10 : 85-95, 1976.
- 42) McCann, HG., Inorganic components of salivary secretions : Art and science of dental caries research, Edited by Harris RS., Academic Press, New York and London, pp 55-73, 1968.
- 43) Mühlemann, H. R., Rossinsky, K., Schait, A., and König, K. G., : Microhardness, fluoride content and electron-microscopic appearance of enamel after topical fluoridation,

- Hel. odont. Acta.*, 10 : 28-37, 1966.
- 44) Wei, SH. Y., and Forbes, WC., : Electron microprobe investigations of stannous fluoride reactions with enamel surfaces, *J. dent. Res.*, 53 : 51-63, 1974.
- 45) Wei, SH. Y., : Scanning electron microscope study of stannous fluoride-treated enamel surfaces, *J. dent. Res.*, 53 : 57-63, 1974.
- 46) Gwinnett, A. J., Buonocore, M. G., and Sheykholeslam, Z., : Effect of fluoride on etched human and bovine tooth enamel surfaces as demonstrated by scanning electron microscopy, *Archs. oral. Biol.*, 17 : 271-278, 1972.
- 47) Kochavai, D., Gedalia, I., and Anaise, J., : Effect of conditioning with fluoride and phosphoric acid on enamel surfaces as evaluated by scanning electron microscopy and fluoride incorporation, *J. dent. Res.*, 54 : 304-309, 1975.
- 48) Wei, SH. Y. : Effect of topical fluoride solutions on the enamel surface as studied by scanning electron microscopy, *Caries Res.*, 9 : 445-458, 1975.
- 49) 岡本 誠, 野々村栄二, 祖父江鎮雄 : フッ化ジアンミン銀を塗布したエナメル質の走査型電子顕微鏡による観察, *小児歯科学誌*, 13 : 78-84, 1975.
- 50) Nordquist, W. D., Krutchkoff, D. J., and Wie, SH. Y., : Influence of variable  $\text{SnF}_2$  exposure time on in vitro  $\text{Sn}_3\text{F}_3\text{PO}_4$  formation, *Caries Res.*, 11 : 39-45, 1977.