

ノート

フッ化物洗口剤の調製容器における白色沈着物発生への対応

村田 将, 森 康則, 澤田陽子, 一色 博, 石濱信之*, 志村恭子

Investigation of whitish precipitate found in the plastic bottles for fluoride mouthrinse

Sho MURATA, Yasunori MORI, Yoko SAWADA, Hiroshi ISSHIKI, Nobuyuki ISHIHAMA*
and Kyoko SHIMURA,

フッ化物洗口事業は、う蝕予防を目的として、幼稚園等の学校施設を中心として全国的に行われている。志摩市で実施中の「志摩市4・5歳児フッ化物洗口事業」において、洗口剤の調製に用いている容器に白色沈着物が発生した。この沈着物を調査した結果、その主成分がフッ化カルシウムであることが明らかとなり、健康や薬剤作用への影響は軽微であると考えられた。フッ化カルシウムの析出は、洗口剤の調製に用いた水のカルシウムイオン濃度が高かったことが原因と考えられ、本現象の防止には、低硬度の軟水を用いることが有効であった。

キーワード：う蝕予防、フッ化物洗口剤、フッ化ナトリウム、フッ化カルシウム、硬度

はじめに

フッ化物イオンは、歯のエナメル質の耐酸性を向上させることでう蝕抵抗性を付与するとともに、歯の表面の脱灰に対して再石灰化を促進する作用を有する。このため、う蝕の予防に有効であるとされ、種々の手法によって応用がなされている¹⁾。う蝕予防におけるフッ化物イオンの応用は、水道水や食品を介してフッ化物イオンを摂取する全身的応用と、歯科診療所でのフッ化物歯面塗布や学校施設等でのフッ化物洗口あるいは家庭でのフッ化物配合歯磨剤使用等の局所的応用に分類されるが、わが国では局所的応用のみが実施されている。この中でも1970年代から普及しはじめたフッ化物洗口は、学校施設での児童生徒のう蝕予防に顕著な実績をあげ、2010年3月時点で、47都道府県7,543施設、777,621名が実施している^{2,3)}。これに並行して、厚生労働省や日本歯科医師会をはじめとする専門機関・団体の調査研究により、う蝕予防におけるフッ化物の有効性と安全性が示されてきた。2003年度には、第3次国民健康づくり運動である「21世紀における国民健康づくり」における、歯科保健の「8020運動」

*津保健福祉事務所

を達成するために不可欠な方策であるとして、厚生労働省から「フッ化物洗口ガイドライン」が都道府県知事宛に通知された^{4,5)}。このように口腔保健向上のため、フッ化物洗口は多くのエビデンスに基づき、国を挙げての普及推進がなされている。本県内でも、市町・歯科医師会・県の連携のもとで事業が行われている。

このような状況のなかで、2011年3月に、県内の幼稚園においてフッ化物洗口事業に用いている専用容器に白色沈着物が認められた。そこで、この沈着物の分析を実施し、その結果から発生原因の同定、健康影響評価および予防法の検討を行った。

実験方法

1. 試料

当該幼稚園で採水された水道水（志摩市水道水）と、フッ化物洗口剤の調製に用いている容器から採取した沈着物を用いた。

2. 試薬

カルシウムイオン標準液、マグネシウムイオン

標準液, イットリウム標準液およびフッ化物イオン標準液は和光純薬工業株式会社製を用いた. 硝酸 (Ultrapur 硝酸 1.38) は関東化学株式会社製を用いた.

3. 装置および測定条件

1) 誘導結合プラズマ発光分光分析装置

装置: 株式会社島津製作所 ICPS-8100

内部標準物質: イットリウム

2) イオンクロマトグラフ

装置: 株式会社日本ダイオネクス DX-120

カラム: AS-23 (4×250mm) および AG-23 (4×50mm)

(いずれも株式会社日本ダイオネクス製)

検出器: 電気伝導度

サブレッサ: 株式会社日本ダイオネクス製 サブレッサ ASRS300 4mm

移動相: 4.5mmol/L Na₂CO₃ + 0.5mmol/L NaHCO₃ 溶液

流速: 1.00mL/min

4. 水中カルシウムイオン濃度測定

水 50mL に硝酸 500 μL および 100mg/L イットリウム溶液 1mL を加え, 試験溶液とした. 誘導結合プラズマ発光分光分析装置を用いてカルシウムイオン濃度を測定した.

5. 白色沈着物の成分分析

1) カルシウムイオン測定

白色沈着物 1.00mg を 1%硝酸約 200mL に溶解し, 加熱濃縮を行った後, 超純水を用いて 200mL に定容し, 試験溶液とした. 誘導結合プラズマ発光分光分析装置を用いてカルシウムイオン濃度を測定した.

2) フッ化物イオン測定

白色沈着物 1.00mg を超純水約 200mL に溶解し, 加熱濃縮を行った後, 超純水により 200mL に定容し, 試験溶液とした. イオンクロマトグラフを用いてフッ化物イオン濃度を測定した.

6. 白色沈着物の発生に及ぼすカルシウムイオン濃度の影響

フッ化物洗口剤 (フッ化ナトリウム 110mg 含有, 株式会社ビーブランド・メディコーデンタル製) 一包を, 超純水, 志摩市水道水およびカルシウムイオン濃度の異なる 3 種類の市販ミネラルウォーターそれぞれ 200mL に溶解した. 上水試験法「浮遊物質 (懸濁物質) の測定法」に基づき, 懸濁物質の重量を測定した⁶⁾.

実験結果および考察

1. 白色沈着物の成分分析

志摩市水道水中のカルシウムイオン濃度は 18.3mg/L であった. フッ化カルシウムの溶解度は 0.016g/飽和水溶液 1dm³ (20°C)⁷⁾ と低いため, この水道水 200mL (20°C) にフッ化ナトリウム 110mg を含有する洗口剤を一包溶解すると, 計算上 4.09mg のフッ化カルシウムが析出することになる.

そこで, 白色沈着物中のカルシウムイオンおよびフッ化物イオン含有量を測定した. その結果, 白色沈着物 1.00mg 中に, カルシウムイオンが 0.42mg, フッ化物イオンが 0.30mg 含まれることが示された (表 1). また, この沈着物中のカルシウムイオンとフッ化物イオンの重量比 (Ca²⁺:F⁻=58:42) は, 純粋なフッ化カルシウム中の重量比 (Ca²⁺:F⁻=51:49) に近かった.

以上のことから, 白色沈着物の主成分がフッ化カルシウムであることが示唆された. 残りの 0.28mg については, 空気中の水分による吸湿等の影響によるものと推察される.

表 1. 白色沈着物とCaF₂中のCa²⁺およびF⁻含有量

測定対象	沈着物1.0mg中 含有量(mg)	CaF ₂ 1.0mg中 含有量(mg)
カルシウムイオン	0.42	0.51
フッ化物イオン	0.30	0.49

フッ化カルシウムの人への影響はフッ化物イオンに由来するが, フッ化カルシウム結晶は難溶性であるため, 体内への吸収が少なく, 有害性は低いと考えられる. 少なくとも, 易溶性のフッ化ナトリウムを主成分とするフッ化物洗口剤を使用する上での注意を遵守していれば, 健康への悪影響が強まる恐れはないと考えられる. 一方で, フッ化カルシウムの生成により, 溶液中のフッ化物イオンが減少することで, 効果の減弱が懸念される. しかし, 表 2 に示すように, 本事例では洗口剤の調製に用いた水道水のカルシウムイオン濃度が 18.3mg/L であるため, 95%以上のフッ化物イオンが溶液中に残存している. 従って, 本事例では薬剤効果への影響は軽微であると考えられる.

以上のことから, フッ化物洗口剤を調製する容器に白色沈着物が発生したことによる, 健康への影響や, 洗口剤の有効性への影響はほとんどなく, フッ化物洗口事業を継続して問題ないと考えられた.

2. 白色沈着物発生の予防法の検討

表2. 洗口剤中のフッ化物イオン残存割合のカルシウムイオン濃度による変化

Ca ²⁺ 濃度(mg/L)	5	10	15	20	25	30	35	40	45
洗口剤中F ⁻ 残存割合(%)	100	99.1	97.2	95.3	93.4	91.5	89.6	87.7	85.8

すでに述べたように、白色沈着物の発生は、健康影響等の実質的な問題はないと思われるが、衛生管理への信頼を損なう恐れがあるため、沈着物の発生を予防することが望ましい。

1. で明らかになったように、カルシウムイオン濃度の高い水でフッ化物洗口剤を調製すると、フッ化カルシウムの結晶が析出し、白色沈着物が発生する。従って、カルシウムイオン濃度の低い水を用いて洗口剤を調製することが予防策になると考えられる。

そこで、カルシウム濃度の異なる5種類の水(超純水、志摩市水道水並びに3種類の市販ミネラルウォーターA、BおよびC)を用いて洗口剤を調製し、析出物の発生を調べた。その結果、カルシウムイオン濃度8.0mg/LのミネラルウォーターBおよびそれよりも低濃度の水(超純水、ミネラルウォーターA)では懸濁物質重量が1.0mg未満であったのに対し、カルシウムイオン濃度11.6mg/LのミネラルウォーターCおよびそれよりも高濃度の志摩市水道水では、2.0mg以上の懸濁物質が検出された(図1)。

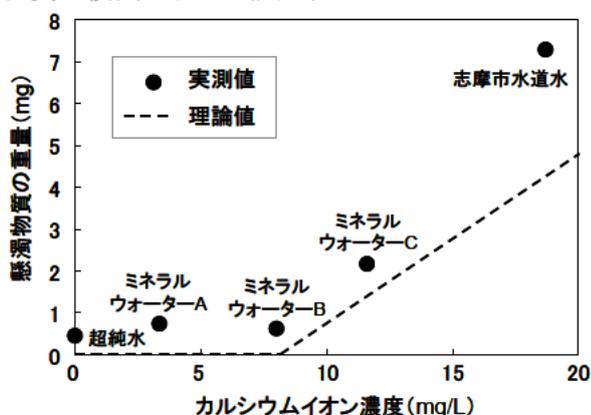


図1 カルシウムイオン濃度と懸濁物質重量の相関

フッ化カルシウムの溶解度 0.016g/飽和水溶液 1dm³ (20°C) ⁷⁾ から計算すると、理論的にはカルシウムイオン濃度が8.2mg/Lを境としてフッ化カルシウムが析出しはじめる。この濃度と、今回の結果の懸濁物質重量が増加しはじめる濃度がほぼ一致した。従って、カルシウムイオン濃度が8.2mg/L以下の水を用いれば、沈着物の発生を予防できることが示唆された。

一方で、発生した懸濁物質の重量は、フッ化カルシウムの理論的な析出量よりも多かった。これは、フッ化物洗口剤中の添加物が、発生したフッ化カルシウムとともにフィルターに付着したことが原因であると推察される。また、志摩市水道

水を用いて洗口剤を調製したものでは、懸濁物質発生量の理論値との乖離が、他の水に比べて大きかった。この原因は定かではないが、水道水の消毒に用いる次亜塩素酸ナトリウム等が影響している可能性も考えられる。

以上のことから、カルシウムイオン濃度の低い水を用いることが、本事象の防止に有効であると考えられた。しかし、一般の利用者にとっては、「カルシウムイオン濃度」よりも、水中のカルシウムイオンとマグネシウムイオンの総和である「硬度」のほうが、用語として馴染みがあり、また水道法で公開の義務があるため、情報も得やすい。硬度は、同一のカルシウムイオン濃度であっても共存するマグネシウムイオン量によって値が変わるため特定の値を示すことはできないが、三重県のカルシウムイオンおよびマグネシウムイオン濃度比の平均値 (Ca : Mg = 10.2 : 2.3) ⁸⁾ により計算すると、調製の際に概ね硬度 26 以下の水を用いることで白色沈着物の発生を抑制できると考えられる。三重県では過半の地域の水道水で硬度が 26 を超えているため、そのような場合は軟水のミネラルウォーター等を利用して、洗口剤を調製することが有効である。ただし、ミネラルウォーターの利用はフッ化物洗口事業の高コスト化をまねく懸念もあるため、発生したフッ化カルシウムの結晶が容器の底面に付着しないよう、定期的に容器をよく洗浄し、また夏期休暇等で長期間利用しない時は、洗口剤を捨てて洗浄した状態で容器を管理する等が実用的な対策になるとと思われる。

まとめ

三重県志摩市において、フッ化物洗口事業に用いられている洗口剤調製用容器に白色の沈着物が発生した。解析の結果、白色沈着物は、洗口剤中のフッ化物イオンと水道水中のカルシウムイオンが反応して形成されたフッ化カルシウムの結晶であり、健康や薬効への悪影響はほぼないことが示された。同時に予防法の検討を行い、カルシウムイオン濃度 8.2mg/L 未満 (三重県内では硬度概ね 26 未満) の水を用いることが有効であることが明らかになった。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、株式会社ビーブランド・メディコーデンタルよりフッ化物洗口剤試料の提供等、ご協力を頂いた。ここに記して深謝

いたします。

文献

- 1) 郡司明彦, 田村幸彦, 平尾功治, 町田 光, 秋田季子, 小林奈緒美, 藤井 彰: う蝕予防のためのフッ化物応用に関する最近の知見, 歯科薬物療法, **29**, 1-8 (2010).
- 2) 安藤雄一, 八木 稔, 佐々木健, 小林秀人, 小林清吾, 堀井欣一: フッ化物洗口の実施経験別にみた新潟県下 12 歳児 DMFT の経年推移, 口腔衛生学会雑誌, **45**, 440-447 (1995).
- 3) 眞木吉信: 鴨川市におけるフッ化物洗口事業の普及状況と継続期間による齲蝕予防効果, 歯科疾患予防のための日本人のフッ化物摂取基準とフッ化物応用プログラム 平成 22 年度総括研究報告書, 77-84 (2011).
- 4) フッ化物洗口ガイドラインについて, 医政発 第 0114002 号および健発 0114006 号, 2003 年 1 月 14 日付け, 厚生労働省医政局長および厚生労働省健康局長通知.
- 5) 田浦勝彦, 相田 潤, 安藤雄一, 晴佐久 悟, 田口千恵子, 木本一成, 葭原明弘, 筒井昭仁, 眞木吉信, 荒川浩久, 飯島洋一, 磯崎篤則, 小林清吾, 小関健由: フッ化物洗口の都道府県別にみた普及の推移～国の政策が果たした役割の検討～, 口腔衛生学会雑誌, **60**, 556-562 (2010) .
- 6) 社団法人日本水道協会: 上水試験法 2011 年度版・金属類編 (2011).
- 7) 久保亮五, 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢 洋: 岩波理化学辞典第 4 版, 岩波書店 (1987).
- 8) 橋爪 清, 富森聡子, 林 政美, 藤尾昭定: 三重県内水道水中の無機成分調査, 三重県衛生研究所年報, **29**, 53-60 (1983).