

불화석 용액내 불소농도의 장기변화와 첨가물의 영향에 관한 실험적 연구

원광대학교 치과대학 소아치과학교실

최윤주 · 유두선 · 김대업 · 이광희

Abstract

AN EXPERIMENTAL STUDY OF THE LONGTERM VARIATION OF FLUORIDE CONCENTRATION IN THE STANNOUS FLUORIDE SOLUTION AND THE EFFECTS OF VARIOUS ADDITIVES

Choi, Yoon-Joo, D.D.S., Yu, Doo-Sun, D.D.S., M.S.D.,
Kim, Dae-Eop, D.D.S., M.S.D., Lee, Kwang-Hee, D.D.S., M.S.D., Ph.D.
Department of Pediatric Dentistry, College of Dentistry, Wonkwang University

The purposes of this study were to measure the solubility of the stannous fluoride experimentally, to find a method for improving the solubility of the stannous fluoride, and to observe the effect of longterm storage on the variation of the concentration of fluoride in the stannous fluoride solutions. By adding such materials as antiseptics, dye, flavor, and tastes to solution, the variation of the fluoride concentration was also observed.

Ten groups of 0.4% stannous fluoride solutions to which glycerine, sodium chloride, chlorhexidine, dye, flavor, xylitol, and sorbitol were added were prepared. The measurements were carried out by direct calibration.

The obtained results were as follows.

1. Effect of adding glycerine as solvent. : The solubility of stannous fluoride increased in the case of adding glycerine. By increasing the glycerine concentration, the fluoride level in stannous fluoride solution also increased.
2. Effect of adding sodium chloride and chlorhexidine. : Comparing to the case of pure water, low fluoride level was measured in case of adding sodium chloride and high fluoride level was measured in case of adding chlorhexidine.
3. Effect of adding erythrosin as dye and banna essence as flavor. : Adding erythrosin and banna essence didn't affect fluoride level.
4. Effect of adding xylitol and sorbitol. : The effects of xylitol and sorbitol were nearly the same as the effect of adding erythrosin and banna essence.

I. 서 론

불화석은 치아우식증의 예방을 위하여 사용되는 중요한 화합물이다. 불화석의 우식예방 효과는 치아의 내산성을 증가시키는 작용과 초기 우식병소의 재석회화를 촉진하는 작용과 같은 일반적인 불소의 효과 외에도 구강내 세균에 대한 억제효과가 있는 것으로 알려져 있다¹⁾. 불화석의 항균효과가 불화나트륨에 비하여 큰 것은 불화석 수용액 내의 불소이온과 주석이온의 상승작용에 의한 것으로 해석되고 있다²⁾. 불화석 양치액은 치아우식증을 일으키는 대표적인 세균인 *Streptococcus mutans*를 억제하는 효과가 있다고 보고되었다³⁾.

불화석은 불화나트륨과 더불어 우식예방제로서 개발되었으나 초기에는 부작용때문에 실용화되는 데 장애가 있었다. 불화석의 단점으로는 용액의 화학적 불안정성, 금속성의 짙은 맛, 치은염의 악화, 착색 등이 있다⁴⁾. 특히, 불화석 수용액의 화학적 불안정성은 불화석 용액의 장기보관을 금하는 관행을 초래하였으며 때 환자마다 즉시 제조하여 사용하는 것이 바람직하다고 알려져 왔고 색소나 향료 등의 이물질을 첨가할 수 없다는 제한을 두게 하였다. 반면에, 불화나트륨 용액은 안정되어 있기 때문에 장기보관이 가능하고 색소나 향료 등을 첨가할 수 있어서 실용성 측면에서 유리하였다.

근래에 불화석의 항균효과에 대한 연구¹⁻³⁾가 보고되면서 불화석에 대한 관심이 부흥되었고 불화석의 실용성을 증가시킬 필요성이 대두되었다. 불화석 용액의 안정성을 증가시키는 방법으로서는 글리세린을 첨가하는 기술이 연구되었다⁴⁾. 상품화된 불화석 양치액에는 제품에 대한 선호도를 높이기 위하여 색소, 향료, 감미료등의 성분이 첨가되어 있으나 그 정확한 메카니즘에 대하여는 잘 알려져 있지 않은 상태이다. 따라서, 불화석 용액에 색소, 향료, 감미료등을 첨가할 때의 영향에 관하여 연구될 필요성이 있다.

또한, 불화물과 chlorhexidine과 같은 항균제를 함께 사용하면 상승작용에 의하여 더 큰 우식예방효과를 얻을 수 있다고 알려져 있다⁵⁾.

7). 그 외에도 세치제 등에는 식염 등의 많은 성분들이 첨가되어 있으며 이러한 성분들이 불화석 용액에 첨가될 때 불소농도에 어떠한 영향을 끼칠 것인가를 연구할 필요성이 있다.

Francis 등⁶⁾은 불화석 수용액에서 24시간 동안 일어나는 변화를 연구하였고 Hals 등⁹⁾과 Hefferren¹⁰⁾은 불화석 용액내 주석이온의 분석에 관한 연구를 하였으며 Hefferren 등¹¹⁾은 무기화합물과 불화석 간의 반응에 대하여 연구하였다. 그러나 국내에서는 아직 불화석 용액의 실용화를 위한 연구가 거의 없는 상태이다. 이에 저자는 불화석 용액내 불소농도의 장기변화와 항균제, 색소, 향료, 감미료 등의 첨가물이 불소농도에 미치는 영향을 실험적으로 연구하고 다소의 지견을 얻었기에 보고하는 바이다.

II. 재료 및 방법

1. 실험용액의 제조

0.4% 불화석용액을 10개군으로 구분하여 3개씩 제조하였다(표 1). 용매로서 글리세린의 영향을 알기 위해 ① 증류수, ② 30% 글리세린(합동, 94%) 용액, ③ 50% 글리세린 용액, ④ 70% 글리세린 용액을 사용하여 0.4% 불화석용액을 제조하였다.

식염과 Chlorhexidine의 영향을 알기 위해 ⑤ 염화나트륨 (Sigma)을 5% 농도로 첨가하였고 ⑥ Chlorhexidine (클로르헥사메딘액, 부광약품공업주식회사, 100g 중 글루콘산클로르헥시딘용액 0.5ml 함유, 글루콘산클로르헥시딘 Chlorhexidine-Digluconate로서 01.g) 용액을 50% 농도로 혼합하였다.

색소와 향료의 영향을 알기 위해 ⑦ Erythrosin (Butler GUM, Red-Cote, dental disclosing tablets, D & C Red #28, 1.5%) 1정을 용해하였고 ⑧ 바나나 에센스(주식회사 보원식품, 식품첨가물 향료 보사부허가 제 201호)를 한 방울을 첨가하였다. 감미료의 영향을 알기 위해 ⑨ Xylitol (Sigma)을 4% 농도로 첨가하였고 ⑩ Sorbitol (Sigma)을 2% 농도로 첨가하였다.

모든 실험용액에는 불소농도측정의 규정에

Table 1. Experimental groups

Group	Composition
Water	SnF ₂ 0.4%, Water 90%, TISAB III 10%
Glycerin 30%	SnF ₂ 0.4%, 63%, TISAB III 7%, Glycerin 30%
Glycerin 50%	SnF ₂ 0.4%, 45%, TISAB III 5%, Glycerin 50%
Glycerin 70%	SnF ₂ 0.4%, 27%, TISAB III 3%, Glycerin 70%
NaCl	SnF ₂ 0.4%, 50%, TISAB II 50%, NaCl 5%
Chlorhexidine	SnF ₂ 0.4%, TISAB II 50, 0.1%, Chlorhexidine solution 50%
Dye	SnF ₂ 0.4%, Water 50%, TISAB II 50, Erythrosin 1 tablet
Flavor	SnF ₂ 0.4%, Water 50%, TISAB II 50, Banana essence 1 drop
Xylitol	SnF ₂ 0.4%, Water 50%, TISAB II 50, Xylitol 2%
Sorbitol	SnF ₂ 0.4%, Water 50%, TISAB II 50, Sorbitol 4%

따라 TISAB (Total Ion Strength Adjuster Buffer)을 혼합하였다. 물과 글리세린의 경우에는 고농도의 TISAB III(Cat11. No111. 940911, Orion)를 물에 대해 10% 비율로 혼합하였고 나머지 경우에는 저농도의 TISAB II(Cat. No. 940909, Orion)를 용액의 50% 비율로 혼합하였다. TISAB 용액의 성분은 TISAB II가 1,2-Cyclohexylene Dinitilotetraacetic Acid (CDTA), Deionized Water, Sodium Acetate, Sodium Chloride, Acetic Acid이었고 TISAB III가 Deionized Water, Ammonium Chloride, Ammonium Acetate, CDTA, Cresol Red Sodium Salt이었다.

2. 용액내 불소농도의 측정

불소농도의 측정은 Expandable Ion Analyzer (EA920, Orion Research Incorporated, USA)에 불소전극 (Model 94-09, Orion)과 Single Junction Reference Electrode (Model 90-01, Orion)을 연결하여 시행하였다. Reference electrode는 chamber에 충전용액 (Cat. No. 900001, Orion)을 측정전보다 1 인치 높게 주입하고 필요시 보충하였다. 측정은 Direct Calibration 방법에 의하여 시행하였다. 0.1 M 불화나트륨 표준용액 (Cat. No. 940906)과 이를 10배 희석한 0.01 M 불화나트륨용액을 사용하여 측정기기의 Calibration을 하였고 측정하는 날마다 Calibration을 반복하였다.

실험용액 100ml를 150ml 플라스틱 비이커에 넣어 열차단재를 덮은 Magnetic Stirrer 위에 올려 놓은 다음, 불소전극과 Reference Electrode를 비이커 내에 넣고 측정기기의 표시판에 나타난 불소농도가 안정될 때까지 기다린 후 다시 30초를 기다렸다가 농도를 기록하였다. 측정시 전극표면에 기포가 있는가를 확인하고 기포가 있으면 다시 담가서 제거하였다. 군별로 3개의 용액을 측정하고 측정치들의 평균을 그 군의 측정치로 하였다. 측정 후 증류수로 전극을 세척하고 세척 후에는 전극을 흔들어 물을 털어내었으며 Sensing Element를 닦거나 문지르지 않았다.

실험용액을 제조하고 불화석용액 내 불소농도가 안정되기를 기다려서 하루가 지난 후 첫 측정을 하고 14일까지 매일 동일시간에 측정하였으며 그 후에는 3주에서 12주까지 1주 간격으로 측정하고 14주에서 24주까지 2주 간격으로 측정하였다. 실험용액은 실험기간 중 실온에서 마개를 덮어 보관하였다. 용액내 불소농도는 몰 농도(M)로 기록하였고 0.4% 불화석이 100% 용해되었을 때의 농도인 0.051 M에 대한 백분율로써 불화석의 용해도를 표시하였다. 측정 후 불소전극은 물로 세척하고 공기 중에 건조한 상태로 보관하였다. Reference Electrode는 측정 중에는 두 시간까지 공기 중에 보관하고 1주일까지는 Filling Solution이나 불소표준용액 또는 증류수 내에 보관하였으며 1

주일 이상 보관시에는 전극 내부의 용액을 빼내고 증류수로 내부를 세척한 후 건조한 상태로 보관하였다.

III. 연구 성적

1. 용매로서 글리세린의 영향(표 2, 3)

0.4% 불화석을 증류수에 혼합한 직후의 농도를 비교를 위하여 측정된 결과 약 0.011 M로 측정되었고 하루가 지나서 0.018 M로 안정되었으며 약 8주까지 용해도가 0.031 M까지 서서히 증가하였으나 그 후 24주까지 큰 변화가 없었다.

글리세린을 첨가한 경우 불화석의 용해도가 증가하였으며 글리세린의 농도가 증가할수록 불화석용액내 불소농도도 증가하였다. 글리세린을 30% 첨가한 용액 내에서 불소농도는 처음 8주 동안 비교적 빠르게 높아져서 0.039 M에 도달하였고 그 후 큰 변화가 없었다. 글리세린을 50% 첨가한 용액 내에서는 불소농도가 다소 불규칙적이기는 하지만 24주 동안 계속 높아져서 0.044 M까지 도달하였다. 글리세린을 70%

% 첨가한 용액 내에서는 불소농도가 약 3일 후에 0.047 M에 도달하였고 6주 이후로 조금씩 감소하여 24주 후에는 0.041 M까지 내려갔다. 따라서, 글리세린은 불화석의 용해도를 증가시키는 효과가 있으며 농도가 높을수록 그 효과도 커지는 것으로 나타났으며 70% 글리세린을 함유한 용액에서는 약 5주간 높은 농도를 유지한 것으로 나타났다.

2. 식염과 클로르헥시딘 첨가의 영향(표 4, 5)

식염의 첨가는 대조군인 순수한 물의 경우보다 불소농도가 더 낮게 나타났다. 처음의 농도도 더 낮았으며 24주 후에도 0.023 M에 도달하는 데 그쳤다. 클로르헥시딘의 경우에는 불소농도가 더 높게 나타나서 24주 후에 0.038 M에 도달하였다.

3. 색소 Erythrosin과 향료 Banana Essence 첨가의 영향 (표 6, 7)

색소 Erythrosin과 향료 Banana Essence 첨가는 불화석용액내 불소농도를 감소시키지

Table 2. Effect of glycerin on the variation of fluoride concentration in stannous fluoride solution(1-14 days)

days	Water		Glycerin 30%		Glycerin 50%		Glycerin 70%	
	M	%	M	%	M	%	M	%
1	.018	35	.026	51	.033	65	.044	86
2	.020	39	.028	55	.034	67	.046	90
3	.021	41	.028	55	.035	69	.047	92
4	.021	41	.028	55	.035	69	.047	92
5	.021	41	.030	59	.036	71	.047	92
6	.020	39	.030	59	.036	71	.047	92
7	.020	39	.030	59	.037	73	.047	92
8	.020	39	.031	61	.036	71	.046	90
9	.020	39	.030	59	.036	71	.046	90
10	.022	43	.030	59	.037	73	.045	88
11	.023	45	.030	59	.037	73	.046	90
12	.023	45	.030	59	.037	73	.046	90
13	.024	47	.030	59	.039	76	.046	90
14	.025	49	.030	59	.039	76	.044	90

Mean, N=3; 100% = 0.051M

Table 3. Effect of glycerin on the variation of fluoride concentration in stannous fluoride solution(3–24 weeks)

weeks	Water		Glycerin 30%		Glycerin 50%		Glycerin 70%	
	M	%	M	%	M	%	M	%
3	.028	55	.028	55	.042	82	.046	90
4	.029	57	.033	65	.038	75	.047	92
5	.029	57	.034	67	.042	82	.047	92
6	.030	59	.037	73	.039	76	.045	88
7	.030	59	.038	75	.039	76	.041	80
8	.031	61	.039	70	.039	76	.044	86
9	.031	61	.039	76	.040	78	.041	80
10	.031	61	.039	76	.039	76	.042	82
11	.031	61	.039	76	.039	76	.044	86
12	.031	61	.039	76	.040	78	.042	82
14	.031	61	.038	75	.041	80	.040	78
16	.030	59	.038	75	.040	78	.040	78
18	.031	61	.038	75	.041	80	.039	76
20	.030	59	.039	76	.043	84	.041	80
22	.031	61	.041	80	.043	84	.041	80
24	.031	61	.040	78	.044	86	.041	80

Mean, N=3 : 100% = 0.051M

Table 4. Effect of sodium chloride and chlorhexidine on the variation of fluoride concentration in stannous fluoride solution(1–14 days)

days	NaCl		Chlorhexidine	
	M	%	M	%
1	.017	33	.027	53
2	.018	35	.027	65
3	.018	35	.028	55
4	.018	35	.028	55
5	.019	37	.028	55
6	.019	37	.029	57
7	.019	37	.030	59
8	.019	37	.028	55
9	.019	37	.029	57
10	.019	37	.029	57
11	.019	37	.029	57
12	.019	37	.029	57
13	.018	35	.029	57
14	.018	35	.029	57

Mean, N=3 : 100% = 0.051M

Table 5. Effect of sodium chloride and chlorhexidine on the variation of fluoride concentration in stannous fluoride solution(3–24 weeks)

weeks	NaCl		Chlorhexidine	
	M	%	M	%
3	.021	41	.032	63
4	.021	43	.035	69
5	.023	45	.037	73
6	.024	47	.038	75
7	.024	47	.038	75
8	.024	47	.037	73
9	.023	45	.037	73
10	.023	45	.037	73
11	.023	45	.037	73
12	.023	45	.037	73
14	.024	47	.038	75
16	.025	49	.038	75
18	.026	51	.038	75
20	.026	51	.039	76
22	.023	45	.038	75
24	.023	45	.038	75

Mean, N=3 : 100% = 0.051M

Table 6. Effect of erythrosin and banana essence on the variation of fluoride concentration in stannous fluoride solution(1–14 days)

days	Erythrosin		Banana Essenece	
	M	%	M	%
1	.021	41	.022	43
2	.022	43	.022	43
3	.022	43	.022	43
4	.023	45	.024	47
5	.023	45	.024	47
6	.023	45	.024	47
7	.024	47	.025	49
8	.024	47	.024	47
9	.024	47	.024	47
10	.024	47	.025	49
11	.025	49	.024	47
12	.025	49	.024	47
13	.025	49	.024	47
14	.024	47	.024	47

Mean, N=3 : 100% = 0.051M

Table 7. Effect of erythrosin and banana essence on the variation of fluoride concentration in stannous fluoride solution(3–24 weeks)

weeks	Erythrosin		Banana Essenece	
	M	%	M	%
3	.027	53	.028	55
4	.030	59	.029	57
5	.030	59	.031	61
6	.030	59	.031	61
7	.030	59	.031	61
8	.030	59	.031	61
9	.030	59	.031	61
10	.030	59	.031	61
11	.030	59	.031	61
12	.030	59	.031	61
14	.031	61	.031	61
16	.030	59	.031	61
18	.031	61	.032	63
20	.031	61	.032	63
22	.031	61	.031	61
24	.030	59	.031	61

Mean, N=3 : 100% = 0.051M

Table 8. Effect of xylitol and sorbitol on the variation of fluoride concentration in stannous fluoride solution(1–14 days)

days	Xylitol		Sorbitol	
	M	%	M	%
1	.022	43	.022	43
2	.022	43	.022	43
3	.022	43	.022	43
4	.024	47	.024	47
5	.024	47	.024	47
6	.024	47	.024	47
7	.025	49	.025	49
8	.024	47	.024	47
9	.025	49	.025	49
10	.025	49	.025	49
11	.023	45	.025	49
12	.023	45	.025	49
13	.024	47	.024	47
14	.025	49	.024	47

Mean, N=3 : 100% = 0.051M

Table 9. Effect of xylitol and sorbitol on the variation of fluoride concentration in stannous fluoride solution(3-24 weeks)

weeks	Xylitol		Sorbitol	
	M	%	M	%
3	.029	57	.029	57
4	.030	59	.029	57
5	.031	61	.031	61
6	.031	61	.031	61
7	.031	61	.031	61
8	.031	61	.031	61
9	.031	61	.031	61
10	.031	61	.031	61
11	.031	61	.031	61
12	.031	61	.031	61
14	.031	61	.031	61
16	.031	61	.031	61
18	.032	63	.032	63
20	.032	63	.031	61
22	.031	61	.031	61
24	.031	61	.031	61

Mean, N=3 : 100% = 0.051M

않았다. 초기에는 불소농도가 대조군보다 약간 더 높은 경향이 있었고 약 2주 이후에는 대체로 같았다.

4. 감미료로서 Xylitol과 Sorbitol 첨가의 영향 (표 8, 9)

Xylitol과 Sorbitol은 Erythrosin 및 Banana Essence의 영향과 거의 같은 영향을 나타내었다. 이 감미제들의 첨가가 불화석용액내 불소 농도를 대조군보다 감소시키지 않았으며 대조군과 같거나 약간 높은 농도를 보였다.

IV. 고 안

불화석은 주석원자(원자량 118.69)하나와 불소원자(원자량 18.9984)들이 결합된 화합물로 불화석 화합물의 양을 1로 할 때 불소의 양은 0.2425가 된다. 따라서 0.4% 불화석 용액 100 ml중에는 불소가 0.097g이 포함되어 있으며 이

농도는 0.051 M에 해당된다. 불화석은 불화나트륨과 더불어 대표적인 치아우식증 예방제로 개발되었으나 초기에는 불화석의 용액내 불안정성, 짠 맛, 치은에 대한 자극, 착색 등이 문제화되어 실용화되지 못하고 주로 불화나트륨이 계속 사용되어졌다.

불소양치법은 낮은 불소농도로 충치예방 효과가 있어 유럽과 미국 등지에서 다양한 형태의 불화양치법을 실험하게 되었는데 0.2% NaF (0.09% F)로 1주에 한번 0.05% NaF로 매일 양치하는 법이 제시되었고 불화나트륨 용액을 산성화시킨 APF (Acidulated Phosphate Fluoride, 0.2% F 포함)와 0.1%의 SnF₂가 가장 효과적인 양치방법이었고 젤 형태의 APF를 Tray에 담아 사용하는 것이 가장 일반적인 불소도포법으로 정착하게 되었다^{4,12)}. 그러나 최근 들어 불화석에 대한 재평가가 이루어졌다. 불화석이 불화나트륨보다 우식효과가 더 크다는 것 외에도 구강의 병원성 세균에 대한 효과가

있어 치주병의 예방효과도 있다는 것을 알게 되었다^{13, 14, 15)}. 또한 불화석의 가장 큰 단점으로 지적되었던 용액내 불안정성도 Glycerin 등의 용매를 사용하는 기술이 개발되어 불화석 용액을 상품화하는데 성공하게 되었다.

불소양치법의 항우식효과에도 불구하고 여러 연구들 사이의 비교가 부족해 불소양치의 장점을 판가름하기가 어려웠다. 불소양치의 활용에 적합한 불소기준치를 가진 여러 불소용액의 용해도 감소력에 대한 직접적인 실험연구도 몇 개 되지 않았다. 유용한 연구들은 법랑질에 대한 반응만 다루고 있지만 요즘 연구는 NaF (0.0090% F)와 SnF₂ (0.023% F)의 국소도포의 효과와 Enamel뿐만 아니라 Dentin, Root Surface에 대한 용해도도 다루며 이들의 원래 상태, 부식된 상태, 분쇄된 상태 각각에서의 효과를 평가하고 있다¹⁶⁾.

미처리한 법랑질 상아질 치근 표면과 부식시킨 법랑질 상아질, 분쇄한 상아질 각각에 대한 24개씩 표본을 만들어⁷⁾ 0.20% NaF (900 ppm F), 0.05% NaF (225 ppm F), 0.371% SnF₂ (900 ppm F), 0.93% SnF₂ (225 ppm F)로 2분씩 처리하고 그 다음 0.025 M Lactic acid로 처리하여 처리후의 Ca와 P의 양의 감소를 통해 각 용액의 용해도 감소를 측정하였다. 이 때 Ca의 농도는 Atomic Absorption Spectroscopy로, P의 농도는 Automatic Calorimetric Procedure로 측정하였다. 이 연구 결과를 보면 모든 조직에서 SnF₂로 처리함이 NaF로 처리한 것보다 더 효과적이었다. Van Huysen과 Muhler Philips, Swartz는 법랑질 용해도와 강도에 관한 실험 연구에서 NaF보다 SnF₂가 우세함을 입증하였고^{18, 19)}, Hatton 등은 또한 SnF₂가 NaF보다 분말상태의 법랑질과 더 강하게 반응한다고 보고하였으며²⁰⁾, Manly와 Bibby는 147개의 물질을 가지고 용해도 감소를 실험했는데 27개의 화합물이 더 효과가 강했음을 실험 보고하였다²¹⁾. Ericsson의 연구에서 보던 주석과 납이 불소보다 용해도 방지에 더 효과가 크다고 하였고 Copper, Silver, Oxalate, Uranyl ions와는 별 차이를 발견하지 못하였다²²⁾.

불화석의 가장 큰 단점은 용액내의 불안정

성이나 고열에서 Glycerin과 같은 용매에 용해시켜 겔 상태로 국소도포하면 단점이 보완된다¹³⁾. 1%, 0.4%, 0.1%의 SnF₂를 수용액 상태로 Glycerin내의 상태로 준비해 한 달 간격으로 15개월 동안 주석2가 이온, 전체 주석이온, 그리고 불소이온의 농도를 측정해 본 결과, 주석2가 이온의 농도는 수용액 상태의 불화석 용액에선 현저히 감소하였으나 Glycerin용액 상태에선 약간의 감소를 하였고 전체 주석이온의 농도나 불소이온 농도에서도 마찬가지로 Glycerin용액 상태에서 감소량은 더 적었다⁴⁾. 수용액 상태의 불화석에서 주석 2가이온은 2/3~3/4 정도의 감소가, 전체 주석이온은 1/2 정도의 감소가, 불소이온 농도는 1/4 정도의 감소가 있었지만, Glycerin내 용해시켰을 시엔 화학적 변화가 거의 일어나지 않아 이런 농도 변화가 적었다. 0.4%의 불화석을 포함한 Water-free 상태의 gel을 도포 2분전 동량의 물에 희석하여 사용하고 그의 법랑질 용해도 감소를 측정해보면 1개월에서 15개월 동안 별다른 감소가 없었다^{4, 8-11)}. 이러한 연구결과를 이용하여 Water-free 상태의 0.4% 저농도 SnF₂는 Brush나 Tray에 담아 매일 집에서 양치하는데 이용하게 되었다^{10, 23)}.

불소이온농도 측정방법은 Direct Calibration, Incremental Technique, Known Addition, Known Substraction, Analate Addition, Analate Substraction, Titration 등이 있는데, 저자는 Direct Calibration 방법에 의해 시행하였다. 불소농도의 측정은 Expandable Ion Analyzer에 불소전극과 Single Junction Reference Electrode를 연결하여 시행하였는데 Electrode는 Chamber에 충전용액을 넣기 전에 미리 넣고 거기에 충전용액을 측정치보다 1인치 높게 주입하고 Electrode를 사용하기 전 매일 보충한다. 같은 용액보다 1인치 적을 경우는 전극 수치가 불규칙하게 된다.

불화석의 치아우식 예방효과와 치주병 예방 효과가 불화나트륨보다 큰 것은 불소농도의 차이보다 주석이온의 상승작용 때문이라고 생각되고, 본 연구에서는 불소이온의 농도만을 측정하였으나 실제로 불화석이 진료에 사용될

때에는 불소이온과 더불어 주석이온이 함께 작용하므로 주석이온에 대한 후속연구가 별도로 있어야 할 것이다. 본 연구에서는 불화석 용액에 관한 전통적인 내용이 실제와 몇 가지가 차이가 있다는 것을 알 수 있었다. 먼저, 불화석의 분말이 물에 잘 녹지 않는다는 점으로 도포용 불화석은 아동에서 8%, 성인에서 10%까지의 고농도를 사용하는데 이 경우에는 용해도가 더 문제가 될 것이다. 본 연구에서 사용한 농도는 양치용인 0.4%의 저농도이나 불화석의 완전한 용해가 어려웠다. 만일 용해되지 않고 침전된 불화석을 버려 두고 상등액을 다른 용기에 옮겨서 사용한다면 이 용액은 처음에 의도한 농도의 불화석용액이 아닐 것이다. 또다른 차이점은 불화석 용액을 잠시 보관시 불소이온의 농도가 크게 감소하리라고 예상하였으나 실제로는 오히려 상승하는 경향을 나타내었다는 것이다. 10%의 불화석 용액을 만들어 플라스틱 병에 8년 동안 보관, 5년부터 6개월 간격으로 8년까지 각 용액의 lactic acid에 대한 용해도가 감소하는 정도를 fresh한 불화석용액과 비교하는 실험을 했다²³⁾. 각 용액의 pH는 Beckman Research pH meter와 Fil-Chem pH papers로 측정했고, Osmolarity는 Advanced Instruments osmometer에 표시된 방법으로 측정했고 주석이온의 농도는 Iodometric titration 으로 정했으며 불소이온의 수치는 Orion Model 96-09 specific ion electrode 로 측정했다²⁴⁾. 그 결과 pH는 감소했고 2.3에서 1.2로 osmolarity는 523 mosm/kg 에서 356 mosm/kg 으로 주석이온 농도는 7.59%에서 2.11%로 불소이온 농도는 2.45%에서 2.02%로 감소했고 Lactic Acid에 대한 법랑질 용해도의 감소능력은 72.0%에서 63.7% 까지 조금 감소했으나 여전히 가지고 있었다. 이런 변화는 불화석이 수용액 상태에서 가수분해와 산화가 일어나서 생기고 이것은 불화석 용액의 물리화학적 특성에 매우 중요한 변화를 만들지만 용액을 완전히 불활성 상태로 만드는 것은 아니고 8년 후에도 여전히 2.5% 불화석 용액에서 보인 정도의 주석이온을 가지고 있고, 보관한 용액의 pH 에서의 2.5% 주석이온 수치는 fresh 한 10% 용액 pH에서

처럼 법랑질 용해도를 감소시켰다. 그렇다면 결과적으로 불화석의 장기 보관은 불소이온 농도의 감소라는 측면에서는 문제가 될수 없다고 볼 수 있다²⁶⁾. 그러나, 70% 글리세린 용액에 용해한 경우에는 처음에 용해도가 높았던 대신 시간의 경과에 따라 불소농도가 감소하는 경향을 나타내었으며 이 경우에는 불화석용액의 불안정성이라는 가설이 실험결과와 일치하였다. 하지만, 이 경우에도 불소농도의 감소가 6개월간 매우 조금씩 발생하였다. 따라서, 불화나트륨용액은 미리 제조하였다가 사용해도 무방하나 불화석용액은 환자에게 도포하기 직전에 제조하여 즉시 사용해야 한다는 지금까지의 규정에 의문이 제기된다.

불화석 용액에 Chlorhexidine을 첨가했을 때의 효과는 불소농도가 더 높아져 24주 후에는 0.038 M에 도달하게 되었다. Chlorhexidine과 불소의 결합은 Chlorhexidine이 불소의 법랑질 보호작용을 방해하지 않고 국소적인 불소섭취도 방해하지 않을 정도로 서로 적합하며, 불소도 Chlorhexidine의 치태 감소효과에 영향을 주지 않는다. 사람에서 치태 형성을 막는 Chlorhexidine의 효과는 여러 구강면에 대한 이 약품의 친화성과 그에 따라서 조금씩 조금씩 유리되어 나와서 형성되고, 이런 이유로 오랜 기간동안 항균효과가 유지되게 된다. 게다가 Chlorhexidine이 치아표면에 강한 효과를 보이는 것은 S. mutans가 Hydroxyapatite에 정착함을 감소시키기 때문이다^{25, 27)}.

또한, 불화석용액에는 색소, 향료, 감미료 등을 일체 첨가할 수 없다고 알려져 왔으나 본 실험에서는 그 영향이 거의 없는 것으로 나타났다. 색소인 Erythrosin의 경우 2일 후에 탈색이 일어난 것으로 보아 불화석용액 내에서 모종의 화학반응이 발생하였음을 추정할 수 있으나 불소농도에는 영향을 끼치지 않았다.

V. 결 론

본 연구에서는 불화석의 용액내 불안정성을 개선하고자 불화석 용해도를 실험적으로 측정하고 불화석의 용해도를 높이는 방법을 모색

하고 불화석 용액의 장기보관에 따른 불소농도의 변화를 24주간 추적하였으며 항균제, 색소, 향료, 감미료 등을 불화석 용액 내에 첨가하였을 때의 변화도 관찰하였다.

0.4%의 불화석 용액을 10개군으로 구분하여 3개씩 제조하였는데 30% 글리세린 용액, 50% 글리세린 용액, 70% 글리세린 용액을 제조하여 글리세린의 영향을 관찰하였고, 염화나트륨, chlorhexidine, erythrosin, banana essence, xylitol, sorbitol 을 첨가하여 이들의 영향도 관찰하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 용매로서 글리세린의 영향.
글리세린을 첨가한 경우 불화석의 용해도가 증가하였으며 글리세린 농도가 증가할수록 불화석 용액 내의 불소농도도 증가하였다.
2. 식염과 클로르헥시딘 첨가의 영향.
식염의 첨가는 순수한 물보다 낮은 불소농도를, 클로르헥시딘의 경우는 높은 농도를 보였다.
3. 색소 erythrosin 과 향료 banana essence 첨가의 영향.
색소 erythrosin 과 향료 banana essence 첨가는 불화석 용액내의 불소농도를 감소시키지 않았다.
4. 감미료로서 xylitol과 sorbitol 첨가의 영향
xylitol 과 sorbitol 은 erythrosin 및 banana essence 의 영향과 거의 같은 영향을 나타내었다.
5. 불화석 용액 내 불소이온의 농도는 대부분의 실험군에서 24주간 감소되지 않았다.

참고문헌

1. Tinanoff N, Weeks DB : Current status of SnF₂ as an antiplaque agent. *Pediatric Dent*, 1 : 199-204, 1979.
2. Ferretti GA, Tranzer JM, and Tinanoff N : The effect of fluoride and stannous ions on streptococcus mutans : Viability, growth, acid, Glucagon production and

adherence. *Caries Res*, 16 : 298-307, 1982.

3. Svanberg M, Westergren G : Streptococcus mutans in plaque and saliva after mouthrinsing with SnF₂. *Scand J Dent Res*, 90 : 292-298, 1982.
4. Shannon IL : Water-free solutions of stannous fluoride and their incorporation into a gel for topical application. *Caries Res* 3 : 339-347, 1969.
5. Kirkegaard E, von der Fehr F, and Rolla G : Influence of chlorhexidine on *in vitro* uptake of fluoride in dental enamel. *Scand J Dent Res*, 82 : 566-569, 1974.
6. Luoma H, Ainamo J, Söderholm S, Meurman J, and Helminen S : Reduction of enamel solubility and plaque development with chlorhexidine-fluoride solutions. *Scand J Dent Res*, 82 : 523-527, 1973.
7. Regolati B, Schamid R, and Mühlemann HR : Combination of chlorhexidine and fluoride on caries prevention. An animal experiment. *Helv. Odontol. Acta*, 18 : 12-16, 1974.
8. Francis MD : Methods of evaluating tin and fluoride salts as anticaries agents in animal caries experiments. *J Dent Res*, 44 : 635, 1965.
9. Hals E, Torell P, and Morch T : Effect of topically applied agents on enamel V. Experiments in vitro with tin fluoride solutions. *Acta Odont Scand* 18 : 455, 1960.
10. Hefferren JJ : Qualitative and quantitative tests for stannous fluoride. *J Pharm Sci*, 52 : 1090, 1963.
11. Hefferren JJ, Zimmerman M, and Koehler HM : Reactions of stannous fluoride with some inorganic compounds. *J Dent Res*, 45 : 1395, 1966.
12. Crall JJ, Bjerga JM : Fluoride uptake and retention following combined application

- of APF and stannous fluoride *in vitro*. *Pediatric Dent* 6 : 226–229, 1984.
13. Shannon IL : Preventive dental services in the veterans' administration hospital. *J Public Health Dent*, 30 : 156–162, 1970.
 14. Cowan RD, Shannon IL : Protective effectiveness of a stannous fluoride gel. *Australian Dent J*, 17 : 293–296, 1972.
 15. Wei SHY : *Clinical Uses of Fluorides*, Lea & Febiger, 1985.
 16. Shannon IL : Response of enamel, dentin and root surfaces to mouthrinse concentrations of sodium fluoride and stannous fluoride. *J Dent Child* 47 : 17–20, 1980.
 17. Shannon IL : Solubility reduction of enamel, dentin and root surface by NaF and SnF₂. *J Missouri Dent Assoc*, 58 : 16–23, 1978.
 18. Van Huysen G, Wuhler JC : Enamel solubility reducing effect of flavored low concentration stannous fluoride solution. *J Dent Res*, 27 : 46–51, 1948.
 19. Phillips RW, Swartz ML : Effect of fluorides on hardness of tooth enamel. *J Am Dent Assoc*, 37 : 1–13, 1948.
 20. Hatton WE, Nebergall WH, Muhler JC : The removal of fluorine from dilute solutions of sodium fluoride and stannous fluoride by powdered dental enamel. *J Dent Res*, 34 : 350–357, 1955.
 21. Manly RS, Bibby RG : Substances capable of decreasing the acid solubility of enamel. *J Dent Res*, 28 : 160–171, 1948.
 22. Ericsson Y : Reduction of the solubility of enamel surfaces. *Acta Odont Scand*, 9 : 60–83, 1950.
 23. Cowan RD, Shannon IL : Protective effectiveness of a stannous fluoride gel. *Australian Dent J*, 17 : 293–296, 1972.
 24. Frant MS, Ross JW : Electrode for sensing fluoride ion activity in solution. *Science* 154, 1553, 1966.
 25. Attramadal A, Svatanm B : Uptake and retention of tin by *S. mutans*. *Acta Odontol Scand*, 38 : 349–354, 1980.
 26. Shannon IL, Feller RP. : Effect of extended storage on aqueous solutions of stannous fluoride. *J Indiana Dent Assoc*, 45 : 59–64, 1973.
 27. Emilson CG, Krasse B, Westergren G. : Effect of a fluoride-containing chlorhexidine gel on bacteria in human plaque. *Scand J Dent Res* 84 : 56, 1976.