

Vliv koroze na vznik pigmentace měkké tkáně

Poddaná M.¹, Joska L.¹, Venclíková Z.²

¹Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, VŠCHT, Praha,
vedoucí prof. Ing. P. Novák, CSc.

²Výzkumný ústav stomatologický, Praha,
ředitelka prof. MUDr. J. Dušková, DrSc.

Souhrn

V okolí korunek dochází po určité době od jejich aplikace u některých pacientů ke tvorbě modrošedě zbarvených oblastí (pigmentací) v okolí tkání. V práci je odvozen mechanismus vzniku pigmentací vycházející z korozních procesů materiálů použitých při sanaci zubu. Pro určení podmínek, kterými jsou vystaveny kovové materiály *in vivo*, byly měřeny oxidačně-redukční potenciály a pH slin i sulkulární tekutiny; pH slin se pohybovalo v rozmezí 4,8-7,8, sulkulární tekutiny 6,3-7,8. Oxidačně-redukční potenciály nabývaly v případě slin hodnot 0,109-0,432 V/SHE, u sulkulární tekutiny 0,149-0,344 V/SHE. Rozbor extrahovaných protetiky ošetřených zubů prokázal existenci štěrbin mezi korunkou a zubní tkání, kterými se dostává ústní elektrolyt ke kořenovému čepu. Laboratorní studii byla prokázána možnost uvolňování stříbra z amalgámů a slitiny Koldan, materiálů v praxi používaných pro konstrukci kořenových čepů, do modelových slitin ve formě rozpustných korozních produktů. Rychlost tohoto děje se pohybovala v rozmezí 0,35–1,11 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ za den. V prostoru mezi korunkou a zubem se mohou uplatnit i další korozní mechanismy vedoucí k nárůstu korozní agresivity prostředí. Simulace tohoto vlivu prokázala, že zvýšení koncentrace chloridových a thiokyanatových iontů zvyšuje korozní rychlost nízkomědnatého amalgámu a slitiny Koldan, u výšemědnatého amalgámu byla změna korozního chování nevýrazná. Studie prokázala, že k uvolňování rozpustných korozních produktů stříbra v ústním prostředí může docházet. Jejich transport do přilehlé měkké tkáně a depozice ve formě rozpustných sloučenin má za následek vznik pigmentací.

Klíčová slova: slitina stříbra – dentální amalgámy – uvolňování stříbra – pigmentace – koroze

Poddaná M., Joska L., Venclíková Z.:

Influence of Corrosion on the Origin of Pigmentation of Soft Tissue

Summary: In some patients, a blue-grey stained areas (pigmentation) developed after a certain period of time in the area of tooth crown. The paper infers the mechanism of pigmentation development, which is based on corrosion processes of materials used in the tooth reconstruction. In order to determine the conditions to which metal materials are exposed *in vivo*, oxidation-reduction potentials and pH of saliva and sulcular fluid were measured. The pH of saliva was in the range of 4.8 – 7.8 and that of sulcular fluid was 6.3 – 7.8. The oxidation-reduction potentials reached the values of 0.109-0.432 V/SHE in saliva and 0.149-0.344 in sulcular fluid. The analysis of extracted prosthetic-treated teeth demonstrated existence of crevice between the crown and tooth tissue, which enable the oral electrolyte to reach the post-core. A laboratory study demonstrated the possibility of releasing silver from amalgam and the Koldan alloy, materials used in practice in construction of post-cores, into model saliva samples in the form of soluble corrosion products. The rate of this process was in the range of 0.35-1.11 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ per day. In the space between the crown and tooth, other corrosion mechanisms may take part which follow to the increase of corrosion aggressiveness of the environment. Simulation of this influence demonstrated that the increased concentration of chloride and thiocyanate ions increases the corrosion rate of low-copper amalgam and the Koldan alloy, the change of corrosion behavior in the higher-copper amalgam proved to be unsubstantial. The study demonstrated that the release of soluble corrosion products of silver in the oral cavity environment may occur. Their transport into the adjacent soft tissues and deposition in the form of insoluble substances may result in the development of pigmentations.

Key words: silver alloy – dental amalgam – silver release – pigmentation – corrosion

Čes. Stomat., roč. 107, 2007, č. 1, s. 10–13.

ÚVOD

Slitiny kovů patří v současné protetice k běžně používaným materiálům a jsou organismem většinou dobře snášeny. Během jejich expozice v ústním prostředí však může docházet ke korozi, při které se většinou velmi malou rychlostí uvolňují korozní produkty do organismu. Následkem tohoto děje může být vznik zdravotních či estetických komplikací. Jedním z možných projevů je pigmentace tkáně v okolí zubu ošetřeného kovovými slitinami.

Tmavě zbarvené oblasti sliznic (pigmentace) se skládají, jak vyplývá z analýz [1-3], především z částic obsahujících stříbro. Vznik pigmentace je v literatuře vysvětlován „zasekáním“ částic kovů, které se uvolnily při mechanickém opracování kovového materiálu v ústech [2-4]. Vzhled některých pigmentací (např. zbarvení charakteru pásu – obr. 1) však není možné na základě takového mechanismu vysvětlit. Obtížné je vysvětlení i tehdy, jestliže se zbarvení vytvoří relativně dlouho po aplikaci protetické práce. Tyto skutečnosti naznačují možnosti existence jiného mechanismu tvorby pigmentací.



Obr. 1. Pigmentace tkáně.



Obr. 2. Koroze kořenového čepu.

Na základě zdravotní dokumentace pacientů s tímto problémem bylo konstatováno, že kořenové nástavby zubu, v jejichž okolí byla sliznice tmavě zbarvena, byly vytvořeny z materiálů obsahujících významně stříbro (slitina Koldan, amalgámy). Analýzou stavu extrahovaných zubů s korunkami bylo zjištěno, že v průběhu expozice se vytvářejí mezi korunkou a tvrdou zubní tkání štěrbin, do kterých má přístup ústní prostředí. To se dostává do kontaktu s materiálem kořenové nástavby a jsou vytvořeny podmínky pro korozi (obr. 2.). Korozní produkty transportované do měkké tkáně mohou být základem tvorby pigmentací.

METODY A MĚŘENÍ

Pro zjištění podmínek, kterým jsou vystaveny kovové materiály v ústní dutině, byl u souboru pacientů měřen oxidačně-redukční potenciál slin a sulkulární tekutiny a jejich pH. K snímání potenciálů byla použita platinová mikroelektroda vlastní konstrukce, pro stanovení pH mikroelektroda MI-4068 pH (Microelectrodes, USA). Všechny elektrody byly sterilizovány. Měření se uskutečnilo s přístrojem pH/ion meter Level 2 (WTW, SRN), jako referenční byla použita chloridostříbrná elektroda RE 403 (Theta, ČR), která byla při měření v kontaktu s vlhkou sliznicí. Měření probíhala tak, že bylo postupně snímáno 4x pH sulkulární tekutiny a její oxidačně-redukční potenciál a minimálně 3x oxidačně-redukční potenciál slin a jejich pH.

Pro laboratorní měření byly použity vzorky čtyř amalgámů a slitiny Koldan, složení uváděné výrobcí je shrnuto v tabulce 1. Měření probíhala v roztoku modelových slin obsahujících: 17,9 mmol/l NaHCO_3 , 20,1 mmol/l KCL, 3,6 mmol/l NaH_2PO_4 , 5,1 mmol/l KSCN a 0,1 mmol/l kyseliny mléčné; pH roztoku bylo 6,8, teplota 37 °C. Při simulaci vlivu nárůstu agresivity ve štěrbině (zub-korunka) byl v modelových slitinách zvýšen obsah chloridových a thiokyanatanových iontů 10x. Roztoky byly před počátkem měření probublovány 120 minut směsí dusíku s 10% CO_2 (potenciodynamické křivky) nebo 60 minut směsí vzduchu s 10% CO_2 (expoziční měření). Vzorky byly před expozicí broušeny (P1200/voda) a odmaštěny. Jako referenční byla pro všechna měření použita chloridostříbrná elektroda RER 403 (Theta, ČR) s potenciálem 0,187 V/SHE při 37 °C, potenciály byly přepočteny a v dalším textu jsou uváděny ve vztahu ke standardní vodíkové elektrodě (SHE).

Potenciodynamické křivky byly snímány po dvouhodinovém ustalování samovolného korozního potenciálu při rychlosti změny potenciálu 1 mV/s.

Tab. 1. Chemické složení studovaných materiálů

	Ag	Sn	Cu	Hg	Typ amalgámu
	% hm.	% hm.	% hm.	% hm.	
ANA 2000 (Nordiska Dental, Švédsko)	21,5	14,8	12,7	51,0	výšemednatý, ternární, pilinový
Safargam Speciál (Safina, ČR)	37,0	11,8	2,2	49,1	nížkomednatý, pilinový
Starfill NG2 (Ögussa, Rakousko)	35,0	7,4	6,2	51,5	výšemednatý, směsný
Tytin (Kerr, USA)	34,5	16,1	6,9	42,3	výšemednatý, ternární, globulární
Koldan (Safina, ČR)	89,9	9,3	-	-	-

Při expozičních testech byly vzorky umístěny ve skleněných váženkách a vystaveny po dobu 16 hodin modelovým slinám při 37 °C. Poté byl roztok stabilizován kyselinou dusičnou a analyzován metodou ICP-MS na hmotnostním spektrometru s indukčně vázaným plazmatem Elan 6000 (Perkin Elmer, USA).

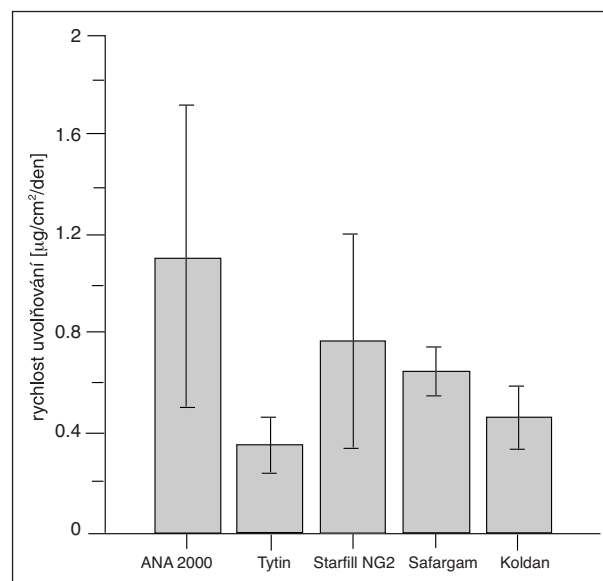
VÝSLEDKY A DISKUSE

Měření charakteristik ústního prostředí bylo realizováno u čtyřiceti pacientů v případě slin a u třinácti pacientů při měření charakteristik sulkulární tekutiny. Oxidačně-redukční potenciál slin se pohyboval v rozmezí 0,109–0,432 V/SHE (průměrná hodnota 0,281 V/SHE), v případě sulkulární tekutiny to bylo 0,149–0,344 V/SHE (průměrná hodnota 0,242 V/SHE). U sledované skupiny pacientů se pH slin pohybovalo v rozmezí 4,8–7,8 (průměrná hodnota 6,4); sulkulární tekutiny 6,3–7,8 (průměrná hodnota 6,8). Zjištění pro sliny je v souladu s hodnotami uváděnými v literatuře [6-7].

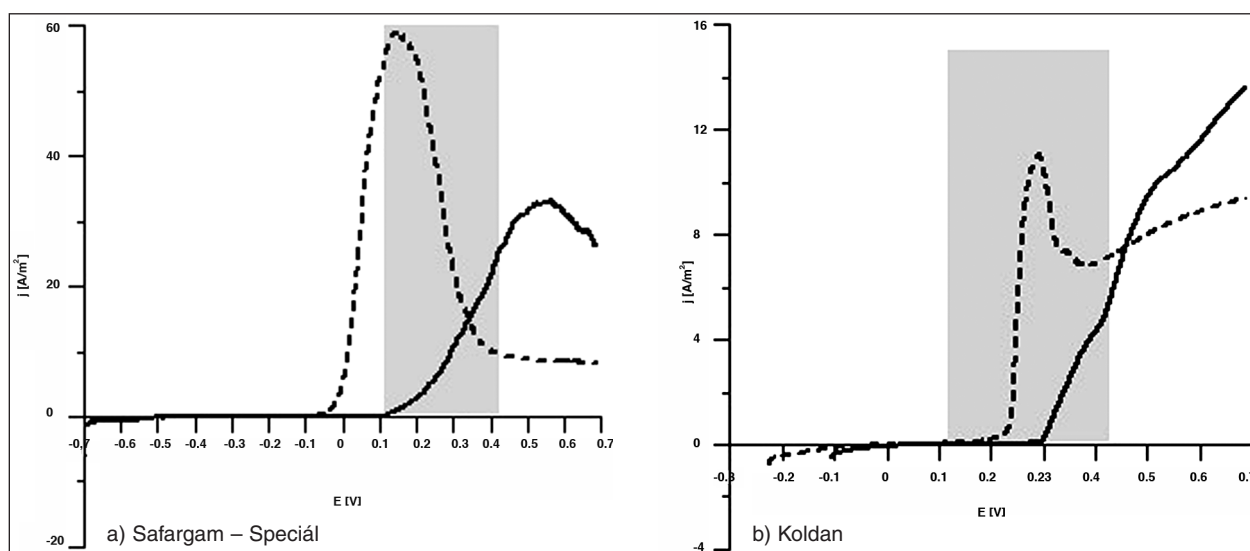
Výše uvedená data představují základní charakteristiky prostředí pro hodnocení jeho interakce s materiálem. Oxidačně-redukční potenciál je hraničním potenciálem, který může kov

v daném prostředí dosáhnout. Čím vyšší je jeho hodnota, tím vyšší je schopnost prostředí materiál oxidovat (převádět do iontové formy nebo na oxid). Vliv pH není tak jednoznačný, závisí na složení materiálu.

Z termodynamického výpočtu pro systém stříbk-



Graf 1. Uvolňování stříbra do roztoku modelových slin.



Graf 2. Potenciodynamické křivky.

(plná čára – modelové sliny, přerušovaná čára – 10x zvýšená koncentrace Cl^- a SCN^- , obdélník – oxidačně-redukční potenciály *in vivo*)

ro-modelové sliny stejného složení jaké bylo použito i v této práci plyne, že za oxidačně-redukčních podmínek a pH odpovídajícím námi in vivo naměřeným hodnotám, může k uvolňování stříbra ve formě rozpustných chloridových a thiokyanatanových komplexů docházet [5]. Vypočtené rovnovážné koncentrace na úrovni 10^{-6} g/l jsou již analyticky zjištěitelné.

Výsledky expozičních testů shrnuté na grafu 1 prokázaly, že se stříbro ze sledovaných materiálů uvolňuje rychlostí v rozmezí 0,35-1,11 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ za den. Nejvíce stříbra se uvolnilo z amalgámu ANA 2000, i když je ve studovaném souboru zástupcem s jeho nejnižším obsahem. Důvodem je pravděpodobně relativně vysoký obsah mědi, která umožňuje posun samovolného korozního potenciálu kladným směrem, a tím je usnadněn průběh oxidačních dějů (uvolňování stříbra). Do jisté míry protipólem je slitina Koldan. Ta má sice vysoký obsah stříbra, ale cín udržuje materiál na zápornějším samovolném korozním potenciálu, což v důsledku znamená nižší rychlost uvolňování stříbra. Zásadním výsledkem však je, že u všech sledovaných materiálů k uvolňování stříbra docházelo.

Ve stíněné oblasti mezi korunkou a zubem se mohou uplatnit další korozní procesy, které vedou ke zvýšení agresivity prostředí. Změny v chování materiálů za těchto podmínek byly simulovány modelovými slinami se zvýšenou koncentrací chloridových a thiokyanatanových iontů. V upravených roztocích modelových slin byly snímány závislosti rychlosti elektrochemických – korozních dějů (na grafu 2 – vyjádřeno proudem – osa y) na oxidačně-redukčních vlastnostech prostředí (na grafu vyjádřeno potenciálem – osa x). Vliv nárůstu agresivity prostředí je ilustrován změnami v korozním chování nízko-mědnatého amalgámu (graf 2a) a slitiny Koldan (graf 2b). Řádový nárůst proudové hustoty v prostředí se zvýšenou koncentrací chloridových a thiokyanatanových iontů znamená zvýšení rizika uvolňování rozpustných korozních produktů stříbra.

ZÁVĚR

Materiály na bázi stříbra, používané pro konstrukci kořenových nástaveb, uvolňují za podmínek reálných v ústní dutině jeho rozpustné korozní produkty, které se následně mohou uplatnit při tvorbě pigmentací. Na základě realizovaných měření lze konstatovat, že použití amalgámů a slitiny Koldan je pro zhotovování kořenových nástaveb nevhodné.

Vypracováno v rámci řešení grantu IGA MZD ČR č. NR 9124-3.

LITERATURA

1. **Joska, L., Venclíková, Z., Bystrianský, J., Novák, P.:** Korozní děje vedoucí ke vzniku metalických pigmentací gingivy. *Čes. Stomat.*, 102, 2002, 5, s. 197-203.
2. **Lau, J. C., Jackson-Boeters, L., Daley, T. D., Wysocki, G. P., Cherian, M. G.:** Metallothionein in human gingival amalgam tattoos. *Archives of Oral Biology*, 46, 2001, 11, s. 1015-1020.
3. **Harrison, J. D., Rowley, P. S., Peters, P. D.:** Amalgam tattoos: light and electron microscopy and electro-probe micro-analysis. *Journal of Pathology*, 121, 1977, 2, s. 83-92.
4. **Pritz, W., Ellinger, A.:** Ultrastructural study of amalgam particles deposited in oral tissues. *Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift*, 55, 2000, 10, s. 686-690.
5. **Joska, L., Marek, M., Leitner, J.:** The mechanism of corrosion of palladium-silver binary alloys in artificial saliva. *Biomaterials*, 26, 2005, 14, s. 1605-1611.
6. **Endo, K., Matsuda, K., Ohno, H.:** Corrosion of dental alloys in oral environment and its biological side effects. *Corrosion Engineering*, 42, 1993, s. 913-925.
7. **Marek, M.:** Corrosion of dental materials. *Concise encyclopedia of medical&dental materials*. Pergamon Press, 1990, s. 121-126.
8. **Yontchev, E., Hakansson, B., Hedegard, B., Vannerberg, N. G.:** An examination of the surface corrosion state of dental fillings and constructions. II. A clinical study on patients with orofacial complaints. *Journal of Oral Rehabilitation*, 13, 1986, 4, s. 365-382.

*Ing. Marcela Poddaná
VŠCHT - ústav 106
Technická 5
166 28 Praha 6
e-mail: podm@vcentrum.cz*